

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von **F. B. AHRENS.**

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. A. Angeli-Florenz, Prof. Dr. K. Arndt-Charlottenburg, Prof. Dr. E. Baur-Zürich, Dr. W. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. A. Beythien-Dresden, Prof. Dr. K. Brand-Gießen, Prof. Dr. G. Bruni-Padua, Prof. Dr. K. v. Buchka-Berlin, Prof. Dr. G. Carrara-Mailand, Prof. Dr. G. Ciamician-Bologna, Dr. P. Cohn-Wien, Prof. Dr. E. Comanducci-Neapel, Prof. Dr. M. Dennstedt-Hamburg, Prof. E. Donath-Brünn, Prof. Dr. K. Drucker-Leipzig, Prof. Dr. F. Ehrlich-Breslau, Prof. Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. L. Gattermann-Freiburg i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig, Direktor Dr. A. Heinecke-Berlin, Prof. Dr. F. W. Hinrichsen-Berlin, Prof. Dr. Edv. Hjelt-Helsingfors, Dr. K. Jellinek-Danzig, Prof. Dr. S. M. Jørgensen-Kopenhagen, Prof. Freih. H. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Prof. Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. R. Kremann-Graz, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. A. Lottemoser-Dresden, H. Lundén-Stockholm, Prof. Dr. G. Lunge-Zürich, Prof. Dr. W. Markwald-Berlin, Prof. Dr. B. M. Margosches-Brünn, Dr. W. Mecklenburg-Clausthal, Prof. Dr. Julius Meyer-Breslau, Direktor Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Prof. Dr. W. Nernst-Berlin, Dr. I. Nierenstein-Bristol, Prof. Dr. R. Nietzki-Basel, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Prof. Dr. G. Rohde-München, Dr. W. Roth-Cöthen, Dr. G. Rudolf-London, Prof. Dr. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Prof. Dr. Skrabal-Graz, Dr. M. Speter-Berlin, Prof. Dr. Spiegel-Berlin, Geh. Reg.-Rat Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. A. Thiel-Marburg, Prof. Dr. W. Vieweg-Berlin, Prof. Dr. E. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. D. Vorländer-Halle, Prof. Dr. P. Walden-Riga, Prof. Dr. E. Wedekind-Straßburg, Dr. F. Weigert-Berlin, Prof. Dr. H. Wieland-München, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Prof. Dr. W. HERZ**, Breslau.

XX. Band. * 1./4. Heft.

Historische Notizen und Betrachtungen über die Anwendung der Atomtheorie in der Chemie und über die Systeme der Konstitutionsformeln von Verbindungen.

Von

St. Cannizzaro

Professor der Chemie an der Universität zu Palermo.

Aus dem Italienischen mit einer bibliographischen Einleitung.

Von

Prof. Dr. **B. Lino Vanzetti**, Padua und Dr. **Max Speter**, Berlin-Friedenau.



STUTT GART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1913.

II/8

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz.

Die nächsten Hefte dieser Sammlung enthalten:

Priv.-Doz. Dr. G. Grube-Dresden: Die Darstellung des Ferricyankaliums.

Priv.-Doz. Dr. H. Bauer-Stuttgart: Der Methylalkohol und sein analytischer Nachweis.

Bisher erschienen:

Band I—III je 12 Hefte à M. 1.—

Erster Band. 1896. 1: Die Metallkarbide und ihre Verwendung von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. — 2: Verdichtung der Metaldämpfe in Zinkhütten von Dr. V. Steger. Mit 15 Abbildungen. — 3: Die Entwicklung der elektrochemischen Industrie von Dr. F. Oettel. Mit 10 Abbildungen. — 4: Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente von Dr. M. Mugdan. Mit 10 Abbildungen. — 5: Die Terpene von Prof. Dr. M. Scholtz. — 6: Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. — 7/8: Die Abwässer der Fabriken von Dr. H. Benedict. Mit 14 Abbildungen. — 9/10: Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. — 11/12: Kohlenstoffformen im Eisen von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen.

Zweiter Band. 1897. 1: Die Benzoltheorie. Von Prof. Dr. W. Marckwald. — 2: Der künstliche Aufbau der Alkaloide. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 3/5: Die Chemie des Weines. Von Dr. L. Grünhut. — 6/7: Ueber Tautomerie. Von Prof. Dr. W. Wislicenus.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000300642

III 17592



St. Cannizzaro †,

III - 307 128

Professor der Chemie an der Universität zu Palermo:

Historische Notizen und Betrachtungen über die Anwendung der Atomtheorie in der Chemie und über die Systeme der Konstitutionsformeln von Verbindungen¹⁾.

Aus dem Italienischen mit einer biographischen Einleitung

Von

Prof. Dr. B. Lino Vanzetti, Padua u. Dr. Max Speter, Berlin-Friedenau.

Einleitung der Herausgeber.

Seinen berühmten „Abriß eines Lehrganges der theoretischen Chemie“ (1858) beginnt Stanislaw Cannizzaro mit den Worten: „Meiner Ansicht nach haben die in den letzten Jahren gemachten Fortschritte der Wissenschaft die Hypothese von Avogadro, Ampère und Dumas über die gleichartige Beschaffenheit der Körper im Gaszustande bestätigt“, und er fügt sofort danach hinzu: „Um meine Schüler zu derselben Ueberzeugung zu führen, habe ich sie denselben Weg einschlagen lassen, auf welchem ich zu ihr gelangt bin, nämlich den der historischen Untersuchung der chemischen Theorien.“¹⁾ Diese Worte lassen ohne weiteres den Zweck seiner Mitteilung erkennen und legen Zeugnis ab von seiner beständigen Sorge, seinen Schülern die Art deutlich klarzulegen, wie der chemische Gedanke der Atomtheorie allmählich zur Reife gedieh. Bei Cannizzaro ergänzt der Lehrer den Philosophen; er befaßte sich mit dem schweren und verwickelten Problem nicht nur zur Selbstbelehrung und aus Liebe zur Wissenschaft allein, vielmehr fühlte er hauptsächlich das Bedürfnis und die Pflicht, den Jungen den Weg zu erleichtern, in dem Bewußtsein, daß dies der Wissenschaft viel mehr nützen werde als irgend eine gute experimentelle Tat. Uebrigens liegt Cannizzaros geistige Stärke auf dem Gebiete der Interpretation, und er war darum (von seinen ausgezeichneten Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie abgesehen) weniger ein experimenteller Forscher als

¹⁾ Erschienen in der Gazzetta chimica italiana I (1871), S. 1—33, 213—230, 293—314, 389—398, 567—586, 629—683.

ein genialer Handhaber der experimentellen Ergebnisse anderer Forscher; es gelang ihm scheinbar sehr entfernte Tatsachen miteinander zu verknüpfen. Er beseitigte jene Verwirrung, die die rasche und vollständige Entwicklung der Atommolekulartheorie gehemmt hatte. Er erreicht diesen Zweck, indem er jenen „Leitfaden“ befolgt, den die Regel von Avogadro und Ampère bot, wobei er sich wundert, daß diese Regel von vielen, auch bedeutenden Vorläufern des wissenschaftlichen Fortschritts verkannt werden konnte.

Die im Nachfolgenden wiedergegebene Arbeit verdankt ihren Ursprung gerade Cannizzaros Bedürfnis, alles klarzulegen, was mit seinem Lieblingsthema irgendeine Beziehung hatte.

Gelegentlich der Gründung einer neuen italienischen chemischen Zeitschrift, der „Gazzetta chimica italiana“ (1871), stellte er sich so die Aufgabe, seine Leser über alle Neuigkeiten zu unterrichten, die diesen Gegenstand seit der Zeit seiner ersten klassischen Veröffentlichung behandelten. Uebrigens erklärt er in der Einleitung deutlich sein Vorhaben: „Da ich an der Verbreitung des neuen — teilweise modifizierten — Systems der Atomgewichte und der Formeln einen gewissen Anteil genommen habe, so stellte ich es mir nun zur Aufgabe, unsere Leser über die Diskussionen, die noch immer sowohl über die gesamte Theorie als auch über einige Spezialfragen derselben wahren, auf dem laufenden zu halten, und besonders den jungen Chemikern, die sich der Lehrerlaufbahn widmen, wollte ich Gelegenheit und anregenden Stoff bieten, über diesen Grundteil unserer Wissenschaft nachzudenken, auf welchem alle, sowohl von den Skeptikern als auch von den Dogmatikern ausgesprochenen Deutungen und Voraussagungen über die Umsetzungen der Substanzen beruhen.“

Er beginnt damit, die ersten Arbeiten von Berzelius über die chemischen Proportionen in Betracht zu ziehen, und er untersucht dann die Phasen, die die zwei Systeme von Anwendung der atomistischen Theorie in der anorganischen Chemie durchmachten, bevor das System von Gerhardt in den Vordergrund trat. Die Gestalt von Berzelius tritt uns also in all diesen Blättern entgegen, Berzelius mit seiner Beharrlichkeit, seinen dauernden oder vorübergehenden Triumphen und am Schluß seiner Absage. Der Verfasser führt in jedem Falle Berzelius' und seiner Gegner Worte an und läßt uns auf diese Weise den Gedankengang verfolgen, der Berzelius zu jener umfassenden Synthesearbeit führen sollte, die sein größtes Werk bildete. Die Abhandlung hört auf mit der Schilderung von der Beseitigung des Dualismus und der sog. Aequivalentformeln und stellt zum Schluß

den Triumph des unitarischen Systems von Gerhardt, Laurent und Williamson dar.

Die Arbeit schließt mit dem Versprechen einer Fortsetzung, die jedoch leider nie erschien. Zwar paraphrasierte er manchmal in privaten Gesprächen und in seinen Vorlesungen die Hauptpunkte des Werkes, und manches wurde auch privat gesammelt, doch veröffentlichte er selbst nichts mehr über diesen Gegenstand. Vielleicht hielt ihn auch das öffentliche Leben, dem er als Mitglied des Herrenhauses einen großen Teil seiner Zeit widmete, von der Fortsetzung ab; doch hatte er immer vor, die Diskussionen, die er im Laboratorium zwischen seinen Assistenten und in der Vorlesung so eifrig in Fluß brachte, einmal der Oeffentlichkeit mitzuteilen.

Auch in den letzten Jahren sammelte er noch immer Material, das er einmal mit mehr Ruhe auszuarbeiten hoffte, als es eine übereilt scheinende Veröffentlichung in einem periodischen Blatt zuließ.

Tatsächlich läßt sich dies Werk nur mit mancher Schwierigkeit durchlesen, und es bietet vielleicht den Nachteil, in den einzelnen aufeinanderfolgenden Paragraphen etwas unzusammenhängend zu erscheinen und folglich jener gründlichen Klarheit teilweise zu entbehren, die das Kennzeichen unseres Lehrers bildet. Doch ist dies unzweifelhaft besonders den typographischen Forderungen zuzuschreiben und dem Umstand, daß er sich dieser Arbeit in ziemlich großen Zeitabständen widmete und die dazu nötige Zeit seiner gewöhnlichen Beschäftigung in Vorlesung und Laboratorium abrang, während außerdem noch die politischen Ereignisse seine Tätigkeit in Anspruch nahmen.

Wer aber den wissenschaftlichen Wert dieses Werkes des italienischen Chemikers kennt, wird mit Interesse aus dieser Arbeit ersehen, wie er die Bedeutung der entdeckten Tatsachen ergründet, wie er die verschiedensten Ansichten der einflußreichsten Forscher jener Zeit diskutiert; man folgt immer gerne dem intensiven Gedankengang, der eine höhere Intelligenz zur Lösung eines so umfassenden Problems führte und welcher nach einem Ausdrücke Viktor Meyers „der chemischen Wissenschaft einen neuen Weg anbahnte“.

Wenn Cannizzaro die Atomtheorie mit seinem Scharfblicke auch kräftig unterstützt, ja sogar auf die richtige Bahn gelenkt hatte, so kann man trotz aller seiner Bemühungen zugunsten dieser Theorie nicht wohl behaupten, daß er ein phantastischer Verteidiger derselben wäre. Er schenkte auch den neuen Hypothesen und selbst den Versuchen der neuen Ostwaldschen Richtung stets eine wohlwollende Aufmerksamkeit, selbst wenn er sie im Grunde genommen als nicht

berechtigt finden zu können glaubte. Er war eben der Meinung, daß jedes Wagen von bedeutenden Fachmännern, gleichgültig, welcher Weg befolgt wurde, der Wissenschaft dennoch einen direkten oder indirekten Nutzen bringen konnte.

St. Cannizzaro wurde in Palermo am 13. Juli 1826 geboren und gehörte einer vornehmen sizilianischen Familie an. Seiner Neigung folgend, widmete er sich gleich dem Studium. Er beschäftigte sich zuerst mit Medizin. Seine Erstlingsarbeit aus dem Jahre 1845 behandelt physiologische Fragen. Durch Melloni wurde er mit Raffaele Piria bekannt, der zu jener Zeit strebsame junge Leute an sein Laboratorium nach Pisa zog. Dort trat er mit den berühmtesten Forschern und Patrioten der Zeit in Verkehr. Es war die Periode der Kämpfe Italiens, und auch Cannizzaro nahm am Krieg gegen die Bedrücker seines Landes teil. Die Rückkehr der Bourbonen trieb ihn in die Verbannung; er ging nach Paris, besuchte die Vorlesungen von Regnault und fand hier in vollem Umfange das Problem, das ihn in seinen wirksamsten Jahren beschäftigen sollte. Piria hatte er die Kunst des Lehrens abgesehen, und seine Natur selbst ließ ihn die Notwendigkeit fühlen, das schwere Thema auseinanderzusetzen. Bei seiner Rückkehr nach Italien (1850) bot sich ihm die Gelegenheit, seine Lehrkunst zuerst in Alessandria, dann an der Universität Genua auszuüben. Hier ließ er seine grundlegenden Gedanken in die Oeffentlichkeit dringen, und nicht lange nachher konnte er den Triumph seiner Ideen auf dem Kongreß von Karlsruhe (1860) feiern.

Er erhielt einen Ruf nach Neapel, doch zog er Palermo vor, das er nur um Rom verließ, als dieses sich im Jahre 1870 mit dem befreiten Italien verband.

Sein Laboratorium in Palermo zog junge strebsame Forscher an, und dort bildete sich der erste Kern von italienischen Chemikern. Als er mit seiner Schule nach Rom übersiedelte und im Jahre 1870 Mitglied des Herrenhauses wurde, widmete er sich auch dem politischen Leben.

Gelegentlich des internationalen Kongresses im Jahre 1906 hatten die Chemiker der ganzen Welt Gelegenheit, eine Vorlesung von ihm anzuhören; die ihm gezollte Anerkennung war für ihn eine Ueberraschung und eine hohe Befriedigung. Nicht lange mehr war es ihm noch vergönnt, die Früchte seiner Arbeiten zu genießen; er starb am 10. Mai 1909 zur tiefen Betrübniß seiner Schüler und von allen denjenigen betrauert, die seine Güte und seine Geistesbildung kannten und schätzten.

Die Chemiker sind sich über die Wahl der Konstitutionsformeln von Verbindungen noch nicht ganz einig und noch weniger über den Wert der Gesetze und Theorien, auf denen solche Formeln beruhen.

Einige (zurzeit jedoch wirklich sehr wenige) haben die vielfach gegen das dualistische System vorgebrachten Einwände noch ungenügend gefunden und verwenden noch ebensowohl die Atomgewichte von Berzelius als die Aequivalente von Gmelin; außerdem scheinen viele das, im Gegensatz zum dualistischen, unitarisch genannte neue System der Atomgewichte und der Formeln nur aus Gefälligkeit angenommen zu haben und verhielten sich, ohne genügende Prüfung der Festigkeit seiner Grundlage, seinem inneren Werte gegenüber skeptisch; andere dagegen trieben ihren Glauben bis zum Fanatismus und maßen allen Haupt- und Nebenteilen des neuen Systems, bis auf die verschiedenen daraus hervorgegangenen oder dazu hinzugekommenen Hypothesen gleichen Wert bei. Die letzteren sprechen häufig mit einer solchen dogmatischen Sicherheit über molekulare Verhältnisse, als ob sie die geistvolle Vorstellung Laplaces tatsächlich verwirklicht, d. h. ein Mikroskop gebaut hätten, um die Moleküle zu sehen, ihre Zahl, ihre Form und auch die Stellung der in ihnen enthaltenen Atome zu beobachten und bis auf die Richtung und die Intensität ihrer gegenseitigen Wirkungen festzustellen. Als mehr oder minder wahrscheinliche Hypothesen oder einfache Kunstgriffe unseres Geistes betrachtet, was sie eigentlich sind, erweisen sich diese Vorstellungen zur Verknüpfung der Tatsachen und zur Anregung zu neuen Versuchen nützlich, was uns einmal zu einer wirklichen chemischen Theorie wird führen müssen; aber wenn sie als schon erwiesene Wahrheiten angesehen und behauptet werden, geben sie der intellektuellen Erziehung der jungen Forscher eine falsche Richtung und haben strenge Kritiken der neuen Richtung der Chemie zur Folge.

Von dieser Meinungsverschiedenheit, jenem übertriebenen Skeptizismus einerseits und dem überschwenglichen Glauben andererseits, hat eine vor mehr als Jahresfrist in der Londoner chemischen Gesellschaft abgehaltene Diskussion ein treues Bild gegeben.

Das sog. unitarische System zeigt zudem noch klaffende Lücken und bietet sehr viele Zweifel; noch immer ist das Gewicht der Moleküle und die Zahl der darin enthaltenen Atome, bis auf die bekanntesten anorganischen Verbindungen herab, Gegenstand der Prüfung.

Da ich an der Verbreitung des neuen — teilweise modifizierten — Systems der Atomgewichte und der Formeln einen gewissen Anteil genommen habe, so stellte ich es mir nun zur Aufgabe, unsere Leser über die Diskussionen, die noch immer sowohl über die gesamte Theorie als auch über einige Spezialfragen derselben wahren, auf dem laufenden zu halten, und besonders den jungen Chemikern, die sich der Lehrerlaufbahn widmen, wollte ich Gelegenheit und anregenden Stoff bieten, über diesen Grundteil unserer Wissenschaft nachzudenken, auf welchem alle, sowohl von den Skeptikern als auch von den Dogmatikern ausgesprochenen Deutungen und Voraussagungen über die Umsetzungen der Substanzen beruhen.

Da ich aus eigener Erfahrung weiß, daß Verständnis und Schätzung der Arbeit auf diesem Gebiete der Wissenschaft nur dann möglich ist, wenn man nicht nur die heute herrschenden Ideen und Methoden, sondern auch jene früheren Theorien bis auf ihren Ursprung zurückverfolgt, die, obschon heute verlassen und vergessen, dennoch in der Wissenschaft und besonders in der Sprache unverwischte Spuren hinterlassen haben: so hielt ich es für angemessen, einige Teile der Geschichte der modernen Chemie, die sich auf die Anwendung der atomistischen Theorie und auf den Gebrauch der Formeln in der Chemie beziehen, in Erinnerung zu bringen.

Da aber solche historische Erinnerungen nicht den Hauptgegenstand dieser Abhandlung bilden, sondern lediglich ein Mittel und, fast möchte ich sagen, eine nützliche Erfindung zur besseren Erklärung des Gegenstandes abgeben, so bin ich gewiß von der Pflicht eines Historikers befreit, die verschiedenen Teile nach einem gemeinsamen Maßstab zu entwickeln und eine streng chronologische Ordnung zu befolgen. Ich werde deshalb von den wichtigsten Tatsachen jene hervorholen, die lediglich dem gedachten Zwecke direkt dienen, und werde sie mit der zweckmäßigsten Ausdehnung und Ordnung vorbringen.

Ich werde von den ersten Arbeiten Berzelius' über die chemischen Proportionen ausgehen; indem ich mir fast als Hauptgegenstand meiner Ausführungen vornehme, das Entstehen und die Phasen des Systems der Atomgewichte und der von ihm angewendeten und verteidigten Formeln auseinanderzusetzen, wird sich mir die Gelegenheit bieten, auch den Ursprung jenes anderen Systems der englischen Chemiker und Gmelins — später System der Aequivalente genannt — zu beleuchten und die zwei Anwendungsarten der Atomtheorie zu vergleichen, die viele Jahre lang im ungefähren Gleichgewicht nebeneinander herrschten.

Die vergleichende und historische Prüfung dieser zwei Systeme wird uns nützen, um die Bedeutung und den Wert nicht nur dieser beiden, sondern auch jenes späteren, „unitarisch“ genannten Systems Gerhardt's, sowie der kürzlich darin vorgenommenen und der gegenwärtig diskutierten Aenderungen zu ermessen.

Berzelius, seine ersten Arbeiten über die chemischen Proportionen. — Ursprung und Phasen der zwei Anwendungssysteme der Atomtheorie in der anorganischen Chemie, die Gerhardt's System voranzugingen.

Eine der wichtigsten Aufgaben Berzelius' in der fortschreitenden Entwicklung der Chemie war gewiß die Wiederaufnahme und Fortsetzung der Arbeiten von Wenzel, Richter und Bergman über die quantitativen Verhältnisse zwischen den Bestandteilen der Salze, nachdem der vollständige Sieg des Systems von Lavoisier die Hindernisse entfernt hatte, die einer solchen Fortsetzung im Wege standen.

Der schwedische Chemiker, Schüler der Universität von Upsala, die noch die ihr von Bergman erteilte Richtung innehielt, wurde bald zu den analytischen Methoden der Mineralstoffe und zu dem acht-samen Studium der Umwandlungen der Salze geführt, und er übernahm das leitende Prinzip der Unterscheidung von Säure und Base und ihres Antagonismus in jedem Salze.

Während er in diesem Studium die ersten Anfänge machte, verbreitete sich die Theorie von Lavoisier immer mehr; und die letzten Einwände fielen, als Klaproth diese Theorie an der Berliner Akademie durch vielfache und sorgfältige Versuche bestätigte.

Während man an der Annahme festhielt, daß jedes Salz eine Vereinigung zweier entgegengesetzter Bestandteile, Säure und Base, sei, wurde allgemein zugegeben, daß jeder dieser beiden Bestandteile hinwiederum eine Verbindung von Sauerstoff und brennbaren Stoffen darstelle. Diese einfache Theorie erklärte alle damals bekannten gegenseitigen Reaktionen der Salze, der Säuren, der Basen und der Metalle. Sie erklärte nicht nur die bekannten Tatsachen, sondern sah neue voraus, die zu entdecken wären; und auf die Ergründung dieser letzteren richteten die Chemiker im Anfange dieses Jahrhunderts alle ihre Anstrengungen.

Die hervorragenden Forschungen Davys, Gay-Lussacs und Thénards führten zur Entdeckung der Alkalimetalle und des Radi-

kals der Borsäure und verwirklichten damit die wichtigsten Voraussetzungen Lavoisiers. Berzelius selbst, der die Rolle der Kieselerde aufklärte, wurde von der Theorie Lavoisiers dazu geführt, die Zusammensetzung jener Erde vorausszusehen, wie sie aus seinen und Versuchen anderer dann bestätigt wurde.

So nahm Berzelius in den Jahren, in welchen seine Studien eine bestimmtere Richtung einschlugen und seine Ideen sich zu ordnen anfangen, einen direkten Anteil an der Bestätigung des Systems von Lavoisier, das darum in seinem Geiste feste Wurzel faßte und die Basis wurde, auf dem seine anderen Kenntnisse fußten.

Deshalb wurde sein Glaube an die Theorie Lavoisiers so fest und so blind, daß er alles zurückwies, was dieser Theorie entgegengestellt worden war; oft tat er den Tatsachen Zwang an und zwängte sie gleichsam in ein Prokrustesbett. Er machte jahrelang große Anstrengungen, um das Vorhandensein des Sauerstoffs im Ammoniak und in der Salzsäure zu beweisen; und als er der Macht der Tatsachen weichen mußte, nahm er zu allen möglichen Mitteln seine Zuflucht, um die Zusammensetzung der Salzsäure und der salzsauren Salze nicht als Störung der Harmonie des Lavoisierschen Lehrgebäudes empfinden zu müssen. Er sonderte deshalb die Wasserstoffsäuren und die halogensauren Salze als eine eigene Familie ab, wogegen er die von Davy und Dulong gefundene staunenswerte Annäherung jener Verbindungen an die Oxysäuren und Oxysalze hartnäckig zurückwies. Es erschien ihm selbst als eine Absurdität, daß man Analogien zwischen den binären Verbindungen ersten Ranges und den ternären zweiten Ranges suchte. Bezüglich des Ammoniaks ruhte er nicht eher, bis die Ammoniumhypothese den Ammoniaksalzen in Lavoisiers System wieder Eingang verschaffte.

Gleich anfangs dehnte er die dualistisch-additionelle Theorie Lavoisiers von den Verbindungen zweiten Ranges auf jene des darauffolgenden Ranges so weit als möglich aus. Wie Oxyde, mit anderen Oxyden sich verbindend, Salze bilden, so erzeugten, seiner Meinung nach, Sulfate mit Sulfaten, doppelte Salze bildend, Verbindungen dritten Ranges; und wenn die Tatsachen sich dem angepaßt hätten, hätte er gerne das Gesetz aufgestellt, daß nur zwei Verbindungen desselben Ranges sich miteinander vereinen können. Er dehnte überdies die dualistische Konstitution der Oxysalze auf die Sulfosalze aus; letztere lieferten in der Tat viele, die additionell-dualistische Theorie unterstützende Angaben, mehr noch als die bezüglichen Verbindungen des Sauerstoffs.

Dieses dualistisch-additionelle System wurde später in seinem Geiste von der elektrochemischen Theorie befestigt.

Die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes hatten bald die Aufmerksamkeit Berzelius' erweckt, und er war mit Hisinger zusammen mit unter den ersten, die dieses neue Forschungsgebiet in Angriff nahmen. Er verfolgte deshalb mit lebhafter Aufmerksamkeit die großen von Davy gemachten Fortschritte; der englische Chemiker erklärte die Verbindung zweier einfacher oder zusammengesetzter Substanzen durch die Attraktion zweier entgegengesetzter elektrischer Zustände, in denen sich jene der Annahme nach befanden, und die Elektrolyse durch die Attraktion, welche die aus den zwei Polen des galvanischen Elements fließenden Elektrizitäten auf die beiden entgegengesetzt geladenen Bestandteile ausübten, die man in jeder Verbindung annahm.

Berzelius nahm diese Theorie mit Enthusiasmus auf, er machte sie sich zu eigen und erweiterte sie durch manche Modifikationen.

Es schien Berzelius, daß diese Theorie den Dualismus endgültig bestätigt hätte¹⁾; und ohne die Versuchsergebnisse von dem zu unterscheiden, was die Spekulation der Denker hinzugefügt hatte, sah er die elektrochemischen Tatsachen als eine sehr wichtige, unbestreitbare Bestätigung der Meinung an, daß in den Salzen und in den anderen Verbindungen zweiter Klasse das elektronegative Oxyd oder Sulfid (Säure) und das elektropositive (Basis) die unmittelbaren Bestandteile seien, in einem ähnlichen Zustande wie die Elemente in den Verbindungen erster Klasse, und daß die Struktur der doppelten Salze und im allgemeinen der Verbindungen dritter Klasse ähnlich wäre.

Mit demselben Hang, das dualistische System Lavoisiers zu vervollkommen, nahm sich Berzelius vor, die Arbeiten Richters über die quantitativen Verhältnisse zwischen den Bestandteilen der Salze fortzusetzen.

¹⁾ Um zu zeigen, welche große Wichtigkeit Berzelius der elektrochemischen Theorie beimaß (Nouveau Système de Mineralogie, Paris 1819, S. 7), will ich einige Worte von ihm selbst anführen:

„Infolge des Einflusses der Elektrizität auf die Theorie der Chemie hat diese Wissenschaft eine tiefergehende Umgestaltung erfahren, ihre Gegenstände sind viel mehr erweitert und rektifiziert worden, als dies jemals vorher durch die Lehren von Stahl oder von Lavoisier erfolgt war.

Durch die elektrochemische Theorie haben wir gelernt, in den Verbindungen die mit entgegengesetzten elektrochemischen Eigenschaften behafteten Bestandteile zu erkennen.“

„Im Jahre 1807,“ sagt er, „begann ich meine Versuche über die Feststellung der Verhältnisse in der Chemie, die mir von den ausgezeichneten Versuchen Richters eingegeben wurden. — Ich sah damals die Tragweite dieses Gegenstandes nicht voraus“ (Annales de Chimie Bd. 94, S. 9 u. 10).

Ich will nun aus einem Briefe Berzelius' an Berthollet und aus seinen ersten Mittheilungen über die Proportionen einige Stellen wortgetreu zitieren, die besser als irgendeine Erläuterung erklären, von welchem Ausgangspunkte er in dieses neue und weite Forschungsgebiet trat:

„Während ich das Werk Richters: Ueber die Gegenstände der Chemie 1795—1800 studierte, fand ich darin zwei Theoreme, die mir für die Affinitätstheorie die größte Wichtigkeit zu haben schienen.

Nämlich: 1. daß alle neutralen Salze, die bei Vermischung ihrer Lösungen ihre Neutralität bewahren, derartig zusammengesetzt sind, daß die Mengen der verschiedenen im Gemisch vorkommenden Basen dieselben Verhältnisse beibehalten, auch wenn sie die anderen Säuren sättigen¹⁾;

2. daß ein neutrales Metallsalz, aus welchem das Metall durch ein anderes brennbareres gefällt wird, nur das Metall wechselt; daß aber die Sauerstoffmenge des Metalloxyds und der sättigenden Säure dieselben bleiben, und daß die verschiedenen Metalloxyde, die eine gegebene Menge irgendeiner Säure sättigen, alle dieselbe Menge Sauerstoff enthalten.“

„Das erste Theorem schien mir anfangs das wichtigste.“ Hier erzählt er von einigen Schwierigkeiten, die ihm bei der Kontrolle dieses Gesetzes mit den damals bekannten Analysen entgegentraten, und er setzt seine Ausführungen folgendermaßen fort:

„Um diesen Punkt festzustellen und die Idee Richters in einer entscheidenden Weise zu kontrollieren, nahm ich mir vor, eine Reihe von Analysen mit der strengsten Genauigkeit auszuführen.

Ich hatte die Absicht, alle Sulfate und alle Salze des Baryts zu analysieren. Aus diesen zwei Reihen von Analysen konnte ich die Zusammensetzung aller anderen Salze berechnen und das Ergebnis dieser Rechnung sollte durch Versuche bestätigt werden. Diese Arbeit beschäftigte mich schon im Jahre 1807; ich theilte einige solcher Analysen in meinem anfangs 1808 veröffentlichten ‚Elementaren Handbuch der

¹⁾ Eigentlich wurde dies erste Gesetz von Wenzel entdeckt, es scheint jedoch, daß Berzelius erst aus Richters Werk davon erfuhr.

Chemie mit. Da die Wahrheit meines Prinzips durch diese Analysen vollständig bestätigt wurde, blieb mir nur noch übrig, die zwei beachteten Reihen von Analysen auszuführen.

Zu dieser Zeit wurden die Entdeckungen Davys über die Zersetzung der Alkalien veröffentlicht.

Der Gedanke, daß alle salzbildenden Basen Metalloxyde wären, machte mir gleich Eindruck und ich zweifelte gar nicht daran, bald zu hören, daß Davy auch die Erden und das Ammoniak in Metalle zerlegt hätte.“ (Annales de Chimie Bd. 77, S. 63 und 65, 1811.) Hier folgt die Beschreibung der von ihm gemachten Versuche, um das Ammonium zu isolieren.

Durch die Bemühung, die Sauerstoffmenge im Ammoniak zu bestimmen, wurde er noch mehr dazu bewogen, das quantitative Studium der Salze und die Kontrolle sowie die Entwicklung der Richterschen Gesetze fortzusetzen.

Ausgehend von dem Punkte, wo jener angelangt war, nämlich von dem konstanten Verhältnis zwischen dem Gewichte jeder Säure und dem Gewichte des Sauerstoffs der verschiedenen Basen, in welchem sie sich verbinden, hätte nach erfolgter Bestätigung der Annahmen Lavoisiers über die Zusammensetzung der Säuren und der Basen jeder weitere Schritt in dem Studium der quantitativen Zusammensetzung der Salze dahin gerichtet sein müssen, die Mengen des Sauerstoffes in jeder Säure mit der unveränderlichen Menge der verschiedenen, damit zusammentretenden Basen, und die Mengen des Radikals der Säure mit denen des Radikals (Metall) der Basis zu vergleichen.

Diese Richtung schlug Berzelius tatsächlich auch ein.

Während er diesen Gegenstand behandelte, wurde außerdem seine Aufmerksamkeit durch die Forschungen von Proust erweckt, die die Tatsache bewiesen hatten, daß „wenn beim Uebergang des Oxyduls eines Metalls in den Oxydzustand die Menge eines konstituierenden Bestandtheiles zugenommen hat, diese Zunahme sprungweise, durch einen Uebergang zu einer anderen, gleichfalls bestimmten und unveränderlichen Menge geschieht.“

„Die Richtigkeit dieser Bemerkung Prousts,“ sagt er weiter, „kann keinem geübten Chemiker entgehen; es ist aber noch nicht bekannt, ob diese Sprünge gewisse allgemeine, alle Körper betreffende Gesetze befolgen, oder ob sie von unbestimmten, den in Betracht gezogenen Körpern eigenen Umständen abhängen.“

„In den Versuchen, die ich nun erörtere, werden sich einige all-

gemeine Regeln dieser Zusammenstellungen befinden.“ (Annales de Chimie Bd. 78, S. 5, 1811.)

Aus den soeben angeführten Worten Berzelius' und aus anderen in seinem Briefe an Berthollet enthaltenen Ausdrücken, und besonders aus der Prüfung des Zusammenhanges und der Aufeinanderfolge seiner Versuche ergibt sich, daß er als Fortsetzer und Entwickler der Studien Prousts einerseits und Wenzel-Richters andererseits schon auf dem Wege war, der früher oder später zur Entdeckung von Gesetzen führen mußte: über die mehrfachen Proportionen, über das Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der Säuren und der Basen, und endlich über das Verhältnis zwischen dem Radikal der Säure und dem Radikal der Basis, die genau in denselben Proportionen sich befinden, in welchen sie sich verbinden, um die binäre Verbindung zu bilden. Diese Gesetze hätten gewiß nicht lange demjenigen entgehen können, der die Analysen des Kupfer- und Bleioxyds, der zwei Eisensulfide, der schwefelsauren und schwefligsauren Salze mit Ausdauer rektifiziert und verglichen hätte, wie es tatsächlich Berzelius unternommen hatte, indem er die Richtung Richters und Prousts einfach fortsetzte.

„Der Umstand, daß das Bleisulfid beim Oxydieren ein neutrales Salz bildet, ohne daß Bleioxyd oder Schwefelsäure darin vorherrschen“ (Annales de Chimie Bd. 78), eröffnete schon von selbst das Gesetz, wonach in einem Sulfid das Verhältnis zwischen Schwefel und Metall ein solches ist, daß, „da der Schwefel in Säure verwandelt und das Metall oxydiert wird, ein schwefelsaures neutrales Oxyd entsteht“ (Annales de Chimie Bd. 77, S. 69). Doch war diese Tatsache von Berzelius nicht gesucht worden, er kam vielmehr zufällig darauf, als er ein gewisses Gewicht von Schwefel in schweflige und Schwefelsäure verwandeln wollte und, um dieses Gewicht gewiß trocken zu haben, den mit Blei verbundenen Schwefel dem freien vorzog. Die Analyse des aus dem Sulfid gewonnenen Bleisulfats hätte beim Vergleich mit der Analyse des Oxyds desselben Metalls klarlegen sollen, daß die Menge des Sauerstoffs im schwefelsauren Salz viermal größer ist als jene, die das Metall bei der Oxydation allein verbraucht, was mit der dualistischen Konstitution der Salze gedeutet, folgendermaßen übersetzt worden wäre: daß der Sauerstoff der Schwefelsäure dreimal den des Bleioxyds im schwefelsauren Salz dieser Basis und deshalb nach Richters Gesetz in allen schwefelsauren Salzen übertrifft. Ebenso hätte man bei Umsetzung eines gegebenen Gewichtes von Sulfid in schwefelsaures Salz die Gründe zur Folgerung gehabt, daß in den Sulfiden

zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Basis ein Verhältnis von 2 : 1 besteht, und daß zwischen Schwefel und Metall dasselbe Verhältnis besteht wie bei den schwefelsauren Salzen.

Während er diese experimentellen Forschungen machte — ich kann nicht genau bestimmen, ob er vorher oder nachher einige der oben angeführten Schlüsse gezogen hatte¹⁾ — erhielt er Kenntnis von der atomistischen Theorie Daltons und vom Gesetze über die mehrfachen Proportionen, die weder Proust noch er selbst aus den experimentellen Ergebnissen herauszulesen imstande gewesen waren.

Wie ein Blitz durchfuhr ihn der Gedanke, daß die neue Theorie wunderbar die Verhältnisse erklärte, die er zu entdecken sich bemühte und voraussah, und er erkannte sofort, daß sie als Richtung und Kontrolle seiner letzten analytischen Arbeiten dienen konnte. Ohne seinen Gedankengang und seine Studien zu ändern, die neue atomistische Theorie mit dem dualistisch-elektrochemischen System verbindend, setzte er mit rascherem und sichererem Schritt den Weg fort, den er bereits betreten hatte.

Ich will nun die Worte wiederholen, mit welchen Berzelius diese für sein Geistesleben und für die moderne Chemie so wichtigen Verhältnisse darlegt:

„Während ich mich mit diesen Arbeiten beschäftigte, gelangten die Versuche Wollastons (Nicholsons Journal, November 1808) über die sauren Salze zu meiner Kenntnis, im Zusammenhang mit Daltons Hypothese, daß nämlich, wenn die Körper sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden können, diese Proportionen stetig ein einfaches Multiplum von 1, 2, 3, 4 usw. von dem Gewicht eines der Körper darstellt, was die Forschungen Wollastons auch zu bestätigen schienen. Diese Art, die Zusammensetzungen der Körper anzusehen, wirkt schon beim ersten Blick ein großes Licht auf die Affinitätslehre, weswegen sie als der größte Fortschritt betrachtet werden kann, den die Chemie in ihrer Ausbildung als Wissenschaft gemacht hat, wenn überhaupt die Daltonsche Hypothese festgestellt werden kann. Ich weiß nicht, in welcher Weise Dalton diese Hypothese ausführlich behandelt und auf welche Versuche er sie gestützt hat, ebensowenig weiß ich, ob sie von meinen Versuchen vollständig bestätigt oder mehr oder weniger modifiziert werden wird.

Man wird in der Folge sehen, daß, wenn zwei Körper, zum Beispiel A und B in verschiedenen Proportionen zusammengesetzt

¹⁾ Berzelius sprach sich über diesen Punkt nie klar aus.

werden können, diese entweder 1). $1A$ mit $1B$ (was wir Zusammensetzung *ad minimum* nennen); 2). $1A$ mit $1\frac{1}{2}B$ (oder vielmehr $2A$ mit $3B$); 3). $1A$ mit $2B$ oder 4). $1A$ mit $4B$ sein werden; man wird aber in diesen Versuchen kein Beispiel von $1A$ mit $3B$ finden.

Man wird weiter finden, daß, wenn zwei Körper A und B zu zwei anderen, C und D , Affinität haben, das Verhältnis von $C:D$, in dem die Verbindung mit A erfolgt, in Proportion steht mit dem Verhältnis $C:D$, das sich mit B ergibt. Wenn zum Beispiel 100 Teile Blei als Minimum 15,6 Teile Schwefel und 7,8 Teile Sauerstoff aufnehmen, und 100 Teile Eisen nach der Analyse, die ich in der Folge angeben werde, 58,8 Teile Schwefel beanspruchen, kann die Zusammensetzung des Bleioxyds durch eine einfache Rechnung gefunden werden, nämlich aus: $15,6:7,8 = 58,8:29,4$, wonach 100 Teile Eisen 29,4 Teile Sauerstoff aufnehmen. Dies wird in der Folge aus anderen Versuchen weitere Bestätigung finden. Man kann noch auf diese Weise die Berechnung aller binären Verbindungen vornehmen, wie man auch die Zusammensetzung der Salze durch eine ähnliche Rechnung finden kann, was schon seit langer Zeit von Doktor Richter nachgewiesen wurde. Es leuchtet ein, daß das Ergebnis dieser Rechnung immer sicherer als das der Analyse sein wird, wenn sichere Angaben für die Berechnung bestehen. Folgende Analysen sind von diesem Gesichtspunkt aus mit dem größten Fleiß ausgeführt, und die wichtigsten sind mehrmals wiederholt worden, bevor ich Schlüsse daraus zu ziehen wagte; doch trotzdem man die wichtigsten unter ihnen sicher nicht mehr als um ein Tausendstel und die anderen nicht mehr als um ein halbes Prozent falsch finden wird, sind sie selbst, als Annäherungen betrachtet, nicht weniger ungenau.

Wenn ein kleiner Fehler in den Experimenten jedes einzelnen Versuchs stattfindet, ergibt sich manchmal eine Kompensation, aber in vielen anderen Fällen addieren sich die Fehler bei Ende der Rechnung. Es wird vielleicht nie gelingen, den chemischen Analysen den nötigen Vollkommenheitsgrad zu geben, damit die Ergebnisse bis auf die letzte Dezimale die verschiedenen Proportionen der Prinzipien ausdrücken; nicht unmöglich ist es aber, wenn man viele Analysen mit Sorgfalt ausführt, eine vollkommene Korrektion durch die Rechnung auszuführen.

Ich werde meine Arbeiten in der geeignetsten Ordnung vortragen, um den Gegenstand klarzulegen, ohne theoretische Spekulationen zu berühren. Die an die Ergebnisse der Forschungen gebundene Theorie

ist an sich selbst zu sehr einleuchtend, und was die Vermutungen betrifft, zu welchen diese Versuche Anlaß werden geben können, so werden sie bei jedem aufmerksamen Leser von selbst auftauchen. (Essais sur les proportions déterminées dans les quelles se trouvent réunis les éléments de la nature inorganique par L. M. Berzelius. Annales de Chimie Bd. 78, S. 7, 1811.)

Um diesen Zusammenhang der aus der Fortsetzung und Entwicklung der Arbeiten von Proust und Richter stammenden Richtung mit der aus der neuen Atomtheorie Daltons mitgetheilten besser zu verstehen, empfiehlt es sich, eine Betrachtung darüber anzustellen, wohin letztere Theorie allein die Wissenschaft geführt hatte, bevor noch Berzelius seine Arbeiten über die Proportionen in Angriff genommen, die Wissenschaft, die sich im Einklang mit den damals herrschenden Ideen Lavoisiers besonders mit dem Studium der Oxy-salze befaßte.

Dalton vermutete, daß die Atome der Elemente verschiedene Gewichte hätten, die durch Zahlen ausgedrückt werden können, wenn das Atomgewicht eines derselben als Einheit dient.

Diese elementaren Atome bilden, indem sie sich verbinden oder zueinander gesellen, 1 zu 1, 1 zu 2, 1 zu 3, die zusammengesetzten Atome I. Klasse, deren Gewichte deshalb durch die Summen der Gewichte der darin enthaltenen elementaren Atome ausgedrückt sind.

Die zusammengesetzten Atome verbinden sich untereinander in denselben einfachen und ganzen Verhältnissen der elementaren Atome.

In Daltons Hypothese war eigentlich die Möglichkeit der Zusammensetzung von zwei oder mehr Atomen eines Körpers mit drei oder mehr des anderen nicht ganz ausgeschlossen, aber er und seine Schüler zogen immer die einfachere Annahme vor: daß nämlich in einem zusammengesetzten Atom von einer beliebigen Ordnung einer der zwei Bestandteile mit einem einzigen Atom darin enthalten wäre und in der primären oder alleinigen Verbindung zweier Körper immer ein einziges Atom des einen und ein einziges des anderen vorkäme.

Aus dieser Theorie entsprossen mit einemmale von selbst die schon bekannten und die neuen Gesetze, die man so über die chemischen Proportionen entdeckte, unter welchen ohne jene Hilfe kein Zusammenhang zu finden gewesen wäre: es ergaben sich so das neue Gesetz der mehrfachen Proportionen, das spätere der zusammengesetzten Aequivalente und jenes schon von Wenzel und Richter entdeckte der reziproken Proportionen zwischen den unmittelbaren Bestandteilen der Salze, die durch Anregung der atomistischen Theorie, mit den

aus den vielfachen Proportionen stammenden Modifikationen, auf ihre letzten Elemente und auf die Verbindungen jeder Art und jeden Grades ausgebreitet wurden.

Ich will hier auf die sehr bewegte Diskussion zwischen den Biographen Daltons nicht eingehen, ob er die Gesetze von Wenzel und Richter gekannt und ob er die Analysen Prousts ausgenützt hatte, als er seine atomistische Theorie aufstellte, oder ob er sich auf jenem kürzeren Wege zu ihr emporgeschwungen hatte, auf dem viele hervorragende Geister von wenigen und unvollkommenen experimentellen Angaben zur Wahrheit gelangten.

Wenn diese Forschung für die Geschichte des Geisteslebens jenes englischen Chemikers einige Bedeutung hat, so ist sie für die allgemeine Geschichte der Entwicklung der Wissenschaft belanglos.

Auf welchem Wege immer auch Dalton zu seiner Theorie gelangt war, sicher ist, daß Thomson, kaum mit den Grundlagen bekannt, sofort ihren Wert erkannte und die wichtigsten Schlüsse von selbst daraus zog.

Am 26. August des Jahres 1804 hatte Herr Thomson von Glasgow eine Unterredung in Manchester mit Dalton, der ihm die Grundlage seiner Theorie auseinandersetzte und ihm erklärte, auf welche Weise er durch sehr einfache, die Atome der einfachen Körper mit ihren entsprechenden Gewichten darstellende Symbole die atomistische Zusammensetzung einiger Verbindungen ausdrückte, so das Wasser, das Kohlenoxyd, die Kohlensäure und das Ammoniak.

Die von ihm angewandten Symbole waren folgende:

	Atomgewicht
○ Sauerstoff	6,5
⊙ Wasserstoff	1
● Kohlenstoff	5
⊕ Stickstoff	5

Das Wasser war also durch ○ ⊙ dargestellt; das Kohlenstoffoxyd durch ○ ●; die Kohlensäure durch ○ ● ○; das Ammoniak durch ⊕ ⊙.

Thomson schildert in seiner Geschichte der Chemie diese Unterredung folgenderweise:

„Dieser glückliche Gedanke, die Atome und die Konstitution der Körper durch Symbole auszudrücken, gab den Annahmen Daltons eine solche Klarheit. Ich war geblendet von dem neuen Lichte, das plötzlich meinen Geist erhellte, und ermaß sofort die hohe Wichtigkeit dieser Theorie, wenn sie ihre volle Entwicklung erreichen wird.“

In der dritten Auflage seines im Jahre 1807 herausgegebenen und 1809 in französischer Uebersetzung erschienenen Systems der Chemie gab Thomson schon eine deutliche Vorstellung von der Theorie Daltons, und er verbreitete sie so unter den Chemikern, die sie nicht kannten. Er unterließ es nicht, schon damals darauf aufmerksam zu machen, daß die neue Theorie die Erklärung und den Zusammenhang von all dem enthielt, was vorher von Proust, Wenzel und Richter angezeigt worden war, und er wies darauf hin, daß sie die von den beiden letzteren entdeckten Gesetze erweiterte und andere einfache Beziehungen zwischen den Bestandteilen der Salze voraussehen ließ.

Im fünften Band des zitierten Buches, in dem Abschnitte „Ueber die Hypothese Daltons bezüglich der Dichte der Gasatome“, erwähnt er, daß von Dalton noch nichts über diesen Gegenstand publiziert worden sei, und daß alles, was er mit Erlaubnis des Entdeckers zu veröffentlichen wage, „das Ergebnis einiger Minuten Unterredung und in der Eile aufgenommener Anmerkungen“ wäre, und er läßt sich dann folgendermaßen aus:

„Wenn zwei Elemente sich vereinigen, um einen dritten Körper zu bilden, ist nach solcher Hypothese anzunehmen, daß ein Atom des einen mit einem Atom des anderen sich vereinigt, wenn kein Grund vorliegt, um das Gegenteil zu behaupten.“ Er entwickelt das Gesetz der vielfachen Proportionen als Folgerung aus der angeführten Hypothese; mit Hilfe der Daltonschen Symbole bringt er die Zusammensetzung vieler Körper zum Ausdruck, und er gibt eine Tafel der Gewichte (der sogenannten Dichte) der Atome einiger einfacher und zusammengesetzter Körper, wobei das Atom des Wasserstoffs als Einheit angenommen ist.

Er nimmt als unzweifelhaft an, daß die Atomgewichte der Verbindungen, die sich aus der Addition der darin enthaltenen elementaren Atome ergeben, die Proportionen ausdrücken, nach welchen die Zusammensetzung dieser Verbindungen erfolgt und daß jene Atomgewichte von den Richterschen Gesetzen Rechenschaft geben müssen. Folgende Auszüge aus dem sechsten Bande (Französische Auflage, Paris 1809, S. 66) berühren diesen Gegenstand:

„In den Fällen von reziproken Umsetzungen zweier neutraler Salze ist der Neutralitätszustand unverändert . . . Man findet in der Lösung weder Ueberschuß an Säure noch Ueberschuß an Base. Diese interessante Tatsache wurde zum erstenmale von Richter deutlich festgestellt, dann von Guyton Morveau verkündigt und

zuletzt von Berthollet auseinandergesetzt, der ihre ganze Bedeutung hervorgehoben hat und der sie mit einer großen Anzahl eigener Versuche bestätigte.“ Er erklärt dann das Gesetz ungefähr so: Es seien A und B die Mengen zweier Basen, die sich mit derselben Menge einer Säure verbinden; M und N die Mengen zweier Säuren, die sich mit derselben Menge einer Base verbinden: dann wird das Verhältnis A : B zwischen den Mengen der beiden Basen, die sich mit genau derselben Menge einer beliebigen Säure verbinden, konstant bleiben, es wird aber auch das Verhältnis M : N zwischen den Mengen der beiden Säuren, die sich mit jeder beliebigen Base verbinden, unveränderlich sein.

„Nun,“ fährt er fort, „kann dies nur dann geschehen, wenn die Verbindung der Säuren und der Basen entweder in der Form von Atom zu Atom erfolgt oder aber in der Weise, daß sich eine bestimmte Anzahl Atome einer dieser Substanzen mit einem Atom der anderen vereinigt.“

Wir finden also hier noch einen entscheidenden Beweis dafür, daß die Theorie Daltons mehr als eine einfache Hypothese ist, daß sie eine besondere Aufmerksamkeit verdient und daß sie zur Erforschung der Bestandteile der festen Körper viel beitragen kann.“

Er diskutiert dann einige Salzanalysen, um die Gewichte der Atome der Säuren und der Basen festzustellen, die er Dichten nannte, mit Beziehung natürlich auf dieselbe Einheit, auf welche die Atomgewichte der einfachen Körper bezogen wurden. Dabei ließ er sich immer von der Hypothese leiten, daß die neutralen Salze ein Atom einer Säure und ein solches einer Base enthielten, in der Ueberzeugung, daß sich die so erhaltenen Gewichte der zusammengesetzten Atome mit jenen als gleich erwiesen, die sich aus der Summe der in den Verbindungen angenommenen elementaren Atome ergaben.

Bevor er die Berechnungstabelle anführt, sagt er folgendes:

„Wir befinden uns so in der Lage, die bezüglichlichen Dichten eines Atoms aller Säuren und aller Basen, die wir berechnen konnten, in einer einzigen Tafel zusammenzufassen, und die Betrachtung dieser Dichten (Atomgewichte) muß unsere Aufmerksamkeit erregen, da sie so annähernd, als es der heutige Zustand unserer Wissenschaft erlaubt, das wirkliche Gewicht der Säuren und der Basen, die sich gegenseitig sättigen und die neutralen Salze bilden, vorstellen.“

Nachdem er die betreffende Tafel wiedergegeben hat, bemerkt er:

„Die Dichte (d. h. das Atomgewicht) eines aus der Verbindung dieser Körper gebildeten Atoms der neutralen Salze ergibt sich aus der Summe der Zahlen, welche die Dichte eines Atoms Säure und eines Atoms Basis vorstellen.“

Es bedarf keines großen Scharfsinns, um zu erraten, daß diese Gewichte der zusammengesetzten Atome der Salze die Mengen anzeigten, die an den wechselseitigen Zersetzungen teilnahmen, d. h. daß sie die später als zusammengesetzte Aequivalente bezeichneten Mengen darstellten.

Von den Uebersalzen und Untersalzen (saure und basische Salze) sagt Thomson in demselben Buch: „Um diese Körper auf die einfachste Weise zu betrachten, muß man sich vorstellen, daß die Uebersalze aus 1 Atom Basis und 2 Atomen Säure, die Untersalze aus 2 Atomen Basis und 1 Atom Säure bestehen.“

Ueber die dreifachen Salze (wie man sie damals nannte), die nämlich aus einer Säure mit zwei Basen gebildet waren, spricht er sich folgendermaßen aus: „Es ist anzunehmen, daß solche Zusammensetzungen das Ergebnis der Vereinigung eines Atoms des einen Salzes mit einem Atom des anderen seien.“

Ueber das mit Salzen verbundene Wasser — welche Salze er Hydrate nannte — sagt er folgendes: „Man kann sich denken, daß die Bildung eines Hydrats durch Zusammentritt eines Atoms Salz mit einem oder mehreren Atomen Wasser erfolge; die Proportion des Wassers scheint ein Atom zu überschreiten; aber die bisher gemachten Versuche über die Proportion des Wassers in den Salzen sind nicht genau genug, um die Anzahl der in solchen Verbindungen auftretenden Wasseratome daraus zu erkennen. Im schwefelsauren Kali scheint keines vorzukommen, während im schwefelsauren Natron die Anzahl der Wasseratome nicht unter 11 sein kann.“

In demselben Buch bedauert er das Fehlen von sorgfältigen Analysen der Metallsalze, was die Bestimmung der Atomgewichte der Metalloxyde unmöglich mache.

Fast gleichzeitig mit der Herausgabe dieses Werkes, nämlich anfangs 1808, veröffentlichte Thomson in den Philosophical Transactions und in Nicholsons Journal (Bd. 21, S. 87) einige eigene Versuche über das oxalsaure Strontian und Kali, die seine Voraussagungen über das Gesetz der vielfachen Proportionen bei der Verbindung von Säuren und Basen bestätigten.

Wollaston, der bei der Analyse der kohlen-sauren Alkalisalze, der beiden schwefelsauren Salze und der drei oxalsauren Alkalien auch andere Beispiele desselben Gesetzes bemerkt hatte und, noch bevor er von der Theorie Daltons etwas gehört hätte, dessen Ursache suchte, Wollaston beeilte sich, als er aus der von Thomson gemachten Mitteilung davon Kunde erhielt, der Royal Society die Ergebnisse seiner

eigenen Forschungen mitzuteilen, in einer Abhandlung, die auch im 21. Band des Nicholsonschen Journals veröffentlicht wurde, und wovon ich hier einen Auszug wiedergeben will, um überzeugender zeigen zu können, daß die Annahme Daltons auf einen schon vorbereiteten und entwicklungsfähigen Boden fiel. Nachdem Wollaston die Versuche Thomsons erwähnt hat, fährt er so fort:

„Da ich dasselbe Gesetz in verschiedenen anderen Beispielen von übersauren und untersauren Salzen bemerkt hatte, schien es mir nicht unwahrscheinlich, daß dieses Gesetz sich allgemein auf solche Verbindungen ausdehnte, und es war mein Plan, die Forschungen über diesen Gegenstand fortzusetzen, mit der Hoffnung, die Ursache zu finden, der eine solche regelmäßige Beziehung zuzuschreiben wäre.

Aber nach Veröffentlichung der Theorie Daltons über die chemischen Verbindungen, wie sie von Doktor Thomson erklärt und illustriert wurde, scheint die Forschung, die ich mir vorgenommen hatte, überflüssig geworden zu sein, da die von mir bemerkten Tatsachen nur besondere Beispiele der allgemeineren Bemerkungen Daltons sind: daß in allen Fällen die Elemente der Körper geneigt sind, sich in Form von Atom zu Atom zu verbinden oder: wenn eines davon im Ueberschuß vorkommt, so befindet sich der Ueberschuß in einem Verhältnis, der durch ein einfaches Multiplum der Zahl seiner Atome ausgedrückt werden kann.“ — Und weiter: „Ich neige außerdem zur Ansicht, daß sich bei genügender Erweiterung unserer Kenntnisse und unserer Vorstellungen über die Verhältnisse der Elementaratome, die Unzulänglichkeit der arithmetischen Verhältniszahl zur Erklärung der wechselseitigen Wirkung herausstellen wird, und wir werden genötigt sein, uns eine geometrische Vorstellung von ihrer bezüglichen Verteilung in allen drei Dimensionen der festen Körper zu machen.“

Im Jahre 1809 erschien in Frankreich die Uebersetzung des chemischen Systems von Thomson, mit einer Einleitung Berthollets versehen. Letzterer konnte die Theorie Daltons, die den lange bekämpften Ideen Prousts volles Recht zusprach, nicht vollständig annehmen; er schätzte jedoch ihren Wert sehr hoch, und die Wichtigkeit der schon gemachten experimentellen Nachweise entging ihm nicht. In der Einleitung zu Thomsons Buch spricht er sich folgendermaßen aus:

„Man wird in diesem Werke eine elegante Vorstellung, eine geistvolle Hypothese von Dalton finden, mit welcher er die bei den Elementen einiger Verbindungen bemerkten beständigen Proportionen erklärt. . . . Diese Hypothese gibt die Erklärung einer Erscheinung,

deren Ursache bisher ganz dunkel gewesen ist; aber je anziehender sie ist, desto mehr bedarf sie einer strengen Prüfung. Thomson hat die Anwendung dieser Hypothese mit voller Unparteilichkeit durch viele eigene Versuche zu stützen gesucht und nach Veröffentlichung dieses Werkes eigene Bemerkungen darüber gemacht“, und hier gibt er einen Auszug aus den beiden oben angeführten Abhandlungen Thomsons und Wollastons. Im Zusammenhang mit seinen Ideen über die Verbindungen, spricht er in der Folge seine Zweifel über die Allgemeinheit jenes Gesetzes von den mehrfachen Proportionen aus, und fährt folgenderweise fort: „Man kann indessen nicht bestreiten, daß es viele in ihrer Zusammensetzung konstante Verbindungen gibt, die nur in gewissen Proportionen oder in einer beschränkten Anzahl von Proportionen erfolgen können, und es empfiehlt sich eine Untersuchung darüber anzustellen, ob die Hypothese Daltons tatsächlich die geeignetste ist, um dieses Phänomen zu begründen, wobei man sich darauf beschränkt, sie als eine Ursache anzusehen, die oft auf die Verbindungen keinen merklichen Einfluß ausübt.

Was die Feststellung der Atomgewichte betrifft, die in eine Verbindung eintreten, ist noch eine Annahme erforderlich, nämlich daß die angewandte Verbindung ein mit einem anderen Atom verbundenes Atom enthalte; diese Annahme ist jedoch durch keinen Versuch nachweisbar, wenn es auch leicht ist, für jede denkbare Verbindungsart übereinstimmende Zahlen in den Analysen zu finden“ (Thomson, *Système de Chimie*, Paris 1809, V. I, S. 27).

In demselben Jahre bestätigte Berthollet durch eigene Versuche diejenigen von Thomson und Wollaston (*Mémoires de la Société d'Arcueil*, Bd. II, 1809, S. 470). In seiner, in dem eben zitierten Band erschienenen Abhandlung über die Verbindungen der Gase zeigt Gay-Lussac Kenntnis von der geistvollen Idee Daltons, besonders was die mehrfachen Proportionen anbelangt.

Zudem war die Veröffentlichung des ersten Bandes jenes Neuen Systems der chemischen Philosophie von Dalton schon erfolgt, allerdings enthielt dieses Werk hinsichtlich der Anwendung der atomistischen Theorie auf die Chemie keine Darlegungen von weitergehender Bedeutung als jene, die Thomson schon ausgesprochen hatte.

Gegen das Jahr 1808 war also Daltons Hypothese bekannt genug, um diskutiert zu werden und um nunmehr neue experimentelle Arbeiten anzuregen; unabhängig von den Arbeiten Berzelius' hatte sie ihren Entwicklungsgang angetreten, indem sie sich auf das Studium

und die Deutung der quantitativen Beziehungen zwischen den Bestandteilen der Salze richtete, ein Gegenstand, der damals mehr als jeder andere die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zog.

Um auf diesem Wege fortzufahren, mangelte es keineswegs an Ideen; es fehlte nur eine genügende Anzahl genauer experimenteller Angaben, wie schon Thomson mehrfach in mahnende Erinnerung gebracht hatte.

Die sorgfältigen und ausdauernden experimentellen Arbeiten Berzelius', die schon 1807 angefangen und seit 1809 mit größerem Eifer fortgesetzt worden waren, kamen also zur rechten Zeit, in dem Augenblick gerade, wo sie für die weitere Entwicklung der atomistischen Theorie und für deren Anwendung auf die verschiedenen Teile der Chemie erforderlich waren. Bei der Erstrebung dieses Zieles vollbrachte der schwedische Chemiker gewiß mehr als alle seine Zeitgenossen.

Es ist schade, daß sein hartnäckiges Festhalten an der Ansicht, daß Salzsäure und Ammoniak Verbindungen des Sauerstoffs wären, ihn oft auf verworrenen Wegen wandeln ließ, so daß er beinahe das Ziel aus den Augen verlor. Mit Recht rief er am Ende eines solch vergeblichen Bemühens aus: *„Ich habe mich in ein weites Hypothesengebiet hineinbegeben; es ist sehr schwer, die Wahrheit zu entdecken, und um so mehr glaube ich meine Leser bitten zu müssen, mich mit Nachsicht zu beurteilen“* (Annales de Chimie, Bd. 79, S. 260).

Ich habe schon oben erwähnt: wie Berzelius seine Forschungen über die Bestandteile der Salze zu dem alleinigen Zwecke begonnen hatte, um die Gesetze zu kontrollieren, die er Richter zuschrieb, ohne die Tragweite des Gegenstandes vorauszusehen; wie ihn der Fortgang der Versuche selbst darauf führte, in die quantitativen Verhältnisse zwischen den letzten Bestandteilen der Salze weiter einzudringen; wie auf diesem Wege sich seine Aufmerksamkeit den Ergebnissen der Forschungen Prousts zuwandte; wie er endlich seine analytischen Forschungen mit größerer Sicherheit und regerem Eifer wieder aufnahm und erweiterte, als er das Gesetz der vielfachen Proportionen und dessen Bestätigung durch Thomson und Wollaston kennen lernte und als er mit der Theorie Daltons bekannt wurde, aus der jenes Gesetz und andere einfache Verhältnisse entsprangen, ohne daß er jedoch die schon eingeschlagene Richtung merklich geändert hätte. Man würde meinen, daß auch der Geist des schwedischen Chemikers ebenso wie der Wollastons zur Aufnahme und Entwicklung der Hypothese Daltons bereit war.

Die von Berzelius ausgeführten Arbeiten über die bestimmten Proportionen, in welchen die Elemente der anorganischen Welt vereinigt sind, erstreckten sich hauptsächlich auf das Gebiet der Salze und folglich auf das der Sauerstoffverbindungen, und richteten sich nur nebensächlich auf andere binäre Verbindungen, wie die Sulfide. Der Sauerstoff war der Maßstab, auf den er sowohl direkt als indirekt die Mengen der anderen Bestandteile der Salze und auch die der sauerstofffreien binären Verbindungen, wie der Sulfide, bezog.

„Der Sauerstoff,“ sagte er, „der einzige absolut elektropositive Körper, welcher in der Natur vorkommt, ist überall der Maßstab, durch den wir die bezüglichen Proportionen der Bestandteile einer Verbindung bestimmen, und zu diesem Zwecke ist es gleichgültig, ob eine solche Sauerstoff enthält oder nicht“ (Annales de Chimie, Bd. 86, S. 127).

Indem er die analytischen Methoden Bergmans, Wenzels, Richters, Klaproths, Kirwans usw. und selbst Wollastons anwandte und verbesserte, brauchte er bei der Bestimmung der Verbindungsproportionen oder bei der Schätzung der von einem gegebenen Gewicht Radikal erzeugten Mengen weder die freien Säuren noch die freien Basen zu wägen, und so konnte er bei der Schwierigkeit, Säuren und Basen wasserfrei zu erhalten, die Hindernisse bewältigen, was sonst die Fortsetzung seiner Arbeit gehemmt hätte. Mit Hilfe des Richterschen Gesetzes konnte er auch die Mengen Metall und Sauerstoff berechnen, die in den noch unzersetzen Basen enthalten waren.

Aus seiner ersten Abhandlung über die Proportionen (Annales de Chimie, Bd. 78, S. 5) ist klar ersichtlich, wie er anfangs bei der Erforschung der zwischen den Bestandteilen der Salze herrschenden Beziehungen keinen anderen Leitfaden hatte als die Ideen Richters, und wie er den Ideen Wollastons und Daltons nichts anderes als das Gesetz der vielfachen Proportionen entnommen hatte, um es besonders zum Vergleich der verschiedenen Oxydationsstufen der Metalle oder der Säureradikale in Anwendung zu bringen.

Am Schlusse der ersten Abhandlung sagt er tatsächlich folgendes:

„Da die vorangehenden Versuche die anfangs dieser Abhandlung erwähnten Regeln der Affinität (nämlich die beiden von uns oben wiedergegebenen Regeln Richters) in sehr bestimmter Weise bestätigt haben, so gut, daß es sich als notwendige Folgerung ergibt,

wenn jede Säure bei der mit ihr zu einem neutralen Salz zusammen tretenden Base dieselbe Menge Sauerstoff voraussetzt, und wenn somit die eine Säure sättigende Menge Basis von der Fähigkeit des brennbaren Radikals (Metalls), den Sauerstoff aufzunehmen, abhängt, so glaube ich die Anwendung davon auf die Alkalianalyse machen zu können.“ Nun ist dieser Ausdruck, Fähigkeit eines Metalls, den Sauerstoff aufzunehmen, wörtlich aus den Abhandlungen Richters entnommen; Dalton hätte dagegen Atomgewicht des Metalls gesagt.

Bezüglich der vielfachen Proportionen fand er, daß der Sauerstoff in den Bleioxyden im Verhältnis von $1:1\frac{1}{2}:2$, in der schwefligen Säure und Schwefelsäure von $2:3$, in den Kupferoxyden von $1:2$, in den zwei Eisenoxyden (wie er sie in den Salzen annahm) von $1:1\frac{1}{2}$, d. h. von $2:3$, steht. Sehr besorgt über Daltons Idee, daß in der Reihe der Verbindungen zweier Elemente das erste Glied der Multipla nicht fehlen dürfe, sagte er: „Künftige Forschungen werden lehren, ob der Schwefel einen niedrigeren Oxydationsgrad als die schweflige Säure oder einen höheren als die Schwefelsäure hat.“ Es ist zu bemerken, daß Dalton im zweiten Band seiner chemischen Philosophie (im Jahre 1810 herausgegeben) der schwefligen Säure und der Schwefelsäure dieselben Stellen in der Reihe der Multipla anwies, indem er sagte, daß die schweflige Säure 2 und die Schwefelsäure 3 Sauerstoffatome enthielte; er suchte daraufhin den ersten Oxydationsgrad in dem Schwefel, der sich aus den Lösungen der nach damaliger Bezeichnung als Schwefelkalk bezeichneten Verbindung ausscheidet.

Berzelius vergleicht außerdem die Oxydationsgrade des Eisens mit denjenigen des Schwefels, was in der atomistischen Sprache, die er damals noch nicht gebrauchte, bedeuten würde, daß das Eisenoxydul 2 und das Eisenoxyd 3 Sauerstoffatome enthalte; vom ersten Oxydationsgrad dieses Metalls sagte er, daß er fehle, „unter Vorbehalt, daß er vielleicht später in einer Verbindung entdeckt werde, von der wir noch keine Ahnung haben, z. B. im Eisen des Blutfarbstoffes, oder in einer anderen ähnlichen Verbindung“.

In derselben Abhandlung wird die Bestätigung des Gesetzes über die vielfachen Proportionen in den zwei Eisensulfiden und die wichtige, oben erwähnte Tatsache der Verwandlung des Bleisulfids in schwefelsaures Salz erwähnt; dies bewog ihn, in der folgenden Abhandlung die allgemeine Regel festzustellen und folgenderweise auszudrücken: „jede Verbindung zwischen nicht oxydierten Körpern scheint bei Oxydation

eine Oxydverbindung zu bilden“; es werden außerdem die hauptsächlichsten Umstände erwähnt, die ihn zum Gesetz von dem Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Base führten, ein Gesetz, das er immer als seine bedeutendste Entdeckung betrachtete.

In der folgenden Abhandlung (Annales de Chimie, Bd. 79, S. 113) legt er andere, die vorhergehenden bestätigende Versuche vor, prüft er die Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffs, und sagt, daß letzterer entweder mit den Basen zusammentritt oder eine doppelte Umsetzung bewirkt, indem er Wasser und Metallsulfid erzeugt; in beiden Fällen enthalten die in Wirkung tretenden Mengen Schwefelwasserstoff und Metalloxyd den Wasserstoff, den Schwefel, das Metall und den Sauerstoff in solchen Verhältnissen, daß der Sauerstoff mit dem Wasserstoff Wasser erzeugen kann und mit dem Schwefel jenes gewisse erste Oxyd, das in der Reihe fehlt; was in Daltons Ausdrucksweise bedeutet hätte, daß ein Atom Schwefelwasserstoff und ein Atom Oxyd an der Wirkung teilnehmen und daß sowohl das eine wie das andere ein Atom von jedem Element enthält. Dies war außerdem ein schönes Beispiel von der Anwendung des Wenzelschen Gesetzes auf die binären Verbindungen.

Der wichtigste Punkt dieser Abhandlung betrifft die Beziehungen zwischen dem Sauerstoff der Säuren und dem der Basen. Er sagt folgendes:

„Da ich bemerkt habe, daß in den schwefligsauren und schwefelsauren Salzen die Säuren 2- oder 3mal soviel Sauerstoff als die Basen enthalten, schien es mir wahrscheinlich, daß zwischen dem Sauerstoff der Säuren und dem der Basen aller anderen Salze dasselbe Verhältnis bestehe; die Ergebnisse meiner Versuche bestätigten meine Annahme und führten die Entdeckung eines Gesetzes herbei, das ich zukünftig einerseits zu erklären und anderseits anzuwenden versuchen werde. Dieses Gesetz gipfelt hauptsächlich in folgendem: In den neutralen Salzen ist der Sauerstoff der Säure ein Produkt des Sauerstoffs der Basis mit einer ganzen Zahl, d. h. mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8. Man kann dieses Gesetz allgemein so ausdrücken: Wenn zwei oxydierte Substanzen in einer neutralen Verbindung vorkommen, so ist der Sauerstoff derjenigen, die im elektrischen Elemente vom positiven Pol angezogen wird, ein ganzes Multiplum vom Sauerstoffe der anderen, die sich an den negativen Pol hinbegibt.“

Er wandte dieses Gesetz auf die Kohlensäure an, indem er das kohlen saure Blei, den Baryt und den Kalk analysierte und die von anderen ausgeführten Analysen berechnete, und er betrachtete die

kohlensauen Salze, in denen der Sauerstoff der Säure das Doppelte von dem der Basis ausmacht, als neutral. Auch hier könnte man sagen, daß dies von Dalton indirekt angenommen worden war, der schon 1804 gesagt hatte, daß die Kohlensäure zwei Sauerstoffatome enthält.

In seinen späteren, durch mehrere Jahre hindurch mit bewunderungswürdigem Fleiß und staunenswerter Ausdauer fortgeführten Arbeiten, bemühte sich Berzelius dieses Gesetz zu verallgemeinern und zu kontrollieren.

Es gelang ihm eigentlich anfangs nicht, die Zusammensetzung der Salpetersäure, der Phosphorsäure, der Arsensäure usw. und der entsprechenden Salze herauszufinden, und als später durch seine eigenen und anderer Arbeiten nachgewiesen wurde, daß in den beständigsten phosphorsauen und arsensauren Salzen der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis sich wie 5 : 2 oder wie 5 : 3 verhält, wollte er keine Ausnahme von seinem Gesetz gelten lassen, nach welchem in den neutralen Salzen der Sauerstoff der Säure ein ganzes Multiplum von dem der Basis sein sollte, und er betrachtete deshalb die phosphorsauen und arsensauren Salze, in denen das Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Basis 5 : 1 war, als chemisch neutral; zur Erklärung der Tatsachen fügte er hierbei hinzu, daß die Arsensäure und die Phosphorsäure den eigentümlichen Charakter hätten, sogar mit den Alkalien vorzugsweise basische Salze zu bilden, die als solche neutral schienen.

Dies alles stimmte mit der damals unter den Anhängern Daltons herrschenden Neigung überein, die neutralen Salze als aus einem Metall- und einem Sauerstoffatom bestehend anzusehen. Was jene aber nicht voraussahen und anfangs nicht gerne aufnahmen, war die von Berzelius erratene und nachher experimentell immer besser nachgewiesene Tatsache, daß bei den neutralen Salzen, die aus derselben Säure durch zwei verschiedene Oxyde desselben Metalls gebildet sind, die Mengen des Radikals der Säure und des Sauerstoffs konstant sind und nur die Menge des Metalls sich ändert; was im dualistischen System mit den Worten ausgedrückt wurde, daß das Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Basis konstant sei.

Folgender Auszug aus einem Briefe Berzelius' an Dalton ist hier am Platze, und ich führe ihn hier an, um zu zeigen, welcher festen Glauben ersterer zu seinem Gesetze hatte und wie dagegen dieses Gesetz von der atomistischen Theorie des englischen Chemikers nicht vorausgesehen worden war.

„Sie nennen das schwefelsaure Salz des gewöhnlichen Eisenoxyds ein überschwefelsaures Salz. Ich kann den Grund nicht begreifen, denn die Säure neutralisiert eine Menge Basis, deren Sauerstoff ein Drittel von der Sauerstoffmenge der Säure beträgt, gerade wie im neutralen schwefelsauren Kali“ (Memoirs of the life and scientific researches of John Dalton, by William Charles Henry, London 1854, S. 100).

In der Fortsetzung seiner in den Annales de Chimie abgedruckten Abhandlung bestätigte er das Gesetz der vielfachen Proportionen in den sauren und in den basischen Salzen, immer bei seiner Definition vom neutralen Salz beharrend; er führte wichtige Versuche über die Doppelsalze an, immer zur Stütze der „Hypothese, daß in einer Verbindung vieler oxydierter Körper der Sauerstoff desjenigen konstituierenden Theils, der die kleinste Menge davon enthält, ein allgemeiner Divisor der verschiedenen, in den anderen konstituierenden Theilen vorkommenden Sauerstoffmengen ist“ (Annales de Chimie, Bd. 82, 1812, S. 261).

Er führt den Alaun als Beispiel an: „Da der Sauerstoff des Kalis die kleinste Menge ist, so enthält die Tonerde 3mal, die Schwefelsäure 12mal und das Wasser 24mal soviel Sauerstoff.“

Man darf sagen, daß die sorgfältig ausgeführten Versuche über die Zusammensetzung des Wassers die Bestätigung derselben Regel erstrebten, jener Regel, die tatsächlich nichts anderes war als eine Erweiterung des multiplen Verhältnisses des Sauerstoffs der Säuren und der Basen. Die Ergebnisse trugen zur weiteren Entwicklung der Chemie bedeutend bei.

Seit längerer Zeit hatten die Chemiker tatsächlich auch bemerkt, daß der größte Teil der Säuren und der Basen die Elemente des bei ihrer Verbindung frei werdenden Wassers enthält; man hatte auch einige Versuche gemacht, um dessen Menge zu bestimmen. Thomson hatte richtig vermutet, daß oft mehrere Atome Wasser sich mit einem Atom Salz verbinden, und Dalton hatte im zweiten, 1810 herausgegebenen Bande seiner chemischen Philosophie gesagt, daß Aetzkali 1 Atom Wasser und 1 Atom der wirklichen Basis, die Schwefelsäure im höchsten Konzentrationsgrad 1 Atom Wasser auf 1 Atom Säure und jenes kristallisierbare Säurehydrat die doppelte Wassermenge enthält.

Berzelius aber erklärte deutlicher und besser als bisher die verschiedenen Funktionen des Wassers, und er lieferte die genauesten Angaben über dessen Verhältnisse in den verschiedenen Zusammensetzungen. In der Fortsetzung der Versuche über die Proportionen, nach welchen die Elemente der anorgani-

schen Natur sich verbinden (Annales de Chimie, Bd. 81, 1812, S. 978), drückt er sich folgendermaßen aus: „In der vorhergehenden Abhandlung habe ich die Idee ausgesprochen, daß das Wasser den Säuren gegenüber als Basis, den Basen gegenüber als Säure wirkt. Ich habe auch gesagt, daß das Kristallwasser in den Salzen immer eine Sauerstoffmenge enthalten muß, die ein ganzes Multiplum von derjenigen der Basis ist. Mit den nächsten Versuchen werde ich mich bemühen, diese Lehre näher zu beleuchten.“

Die Ergebnisse der Versuche stimmten tatsächlich mit dem überein, was er selbst und vor ihm Dalton und Thomson erraten hatten.

„Das mit den Säuren verbundene Wasser,“ sagt er am Schluß seiner Versuche, „verhält sich als Basis und die darin enthaltene Sauerstoffmenge ist derjenigen gleich, die in jeder anderen, dieselbe Säure sättigenden Basis vorkommt. Das als Basis wirkende Wasser ist mit der Säure auf eine andere Weise verbunden als das Kristallwasser mit einigen kristallisierbaren Säuren. Letztere können als kristallisierte Salze, mit Wasser als Basis, angesehen werden, die überdies noch Kristallwasser enthalten.“

Das mit den salzbildenden Basen zusammentretende Wasser wirkt als Säure, und deshalb wurden diese Verbindungen Hydrate genannt; nichtsdestoweniger enthält das Wasser nur eine derjenigen der Basis gleiche Menge Sauerstoff. Es gibt Hydrate, die Kristallwasser gleich den Salzen enthalten, mit Wasser als Basis und mit Wasser als Kristallwasser.

In den neutralen Salzen und in den Salzen mit überschüssiger Säure macht der Sauerstoff des Kristallwassers ein ganzes Multiplum von dem der Basis aus; in den Salzen mit überschüssiger Basis ist der Sauerstoff des Kristallwassers manchmal ein Submultiplum, manchmal ein Multiplum, entweder des Sauerstoffs der Säure oder desjenigen der Basis.“

Nach diesen ersten Arbeiten Berzelius' und Gay-Lussacs, welch letzterer auch mit eigenen Methoden wichtige Ergebnisse über die Gewichtsverhältnisse der Körper erzielt hatte, waren die Zeiten schon reif, um das so gut begonnene und angebahnte Werk Thomsons zu vervollständigen: um nämlich der atomistischen Theorie Daltons eine größere Entwicklung zu geben und sie als Hilfsmittel bei der Zusammenfassung und Kontrolle der experimentellen Angaben über die Zusammensetzung der Salze zu benutzen, woraus sich eine rasche Berechnung der in den verschiedenen Reaktionen anzuwendenden Substanzmengen und der daraus entstehenden Produkte ergeben konnte

In solcher Weise waren einerseits Wollaston mit seiner in den Philosophical Transactions des Jahres 1814 erschienenen „*Synoptischen Tafel der chemischen Aequivalente*“ und anderseits Berzelius mit einer zahlreichen Reihe von Mitteilungen und Abhandlungen bestrebt, vorwärts zu schreiten; der erste in einem engeren Gebiet und mit einem beschränkt praktischen Zweck, der zweite in einem weiteren Arbeitsfelde und mit einem allgemeineren und theoretischeren Ziel, das er im Verlaufe seiner langen wissenschaftlichen Laufbahn immer weiter steckte.

Ohne der — eigentlich noch nicht gut erklärten — Existenz von Salzen der zwei von Eisen gebildeten Basen eine große Bedeutung zuzuschreiben, und indem er sich auf das Studium der Salze des ersten Oxyds allein und zugleich derjenigen der aktiveren Basen beschränkte, befolgte der erstere Daltons und Thomsons Richtung, wobei er die neutralen Salze als aus einem Atom Basis und einem Atom Säure bestehend betrachtete. Ueberdies wollte er das Gesetz von Berzelius auf die einfachste Weise damit erklären, daß er in den Salzen den Sauerstoff der Basen als Einheit annahm, den Sauerstoff der Säuren als ein ganzes Multiplum hiervon ansah, und daß er den Atomen der betrachteten Basen nur ein einziges, den Atomen der Säuren aber mehrere Sauerstoffatome zuschrieb; die Menge des brennbaren Radikals (sei es Metall oder nicht), die in einem Atom Basis oder Säure vorkommt, betrachtete er als ein einzelnes Elementaratom, ausgenommen beim Quecksilberoxydul und vielleicht beim Kupferoxydul, bei welchen er 2 Atome Metall auf 1 Atom Sauerstoff anzunehmen gezwungen war. Daß oft die gewöhnlichsten Säuren mehr Sauerstoffatome enthielten, ergab sich nicht nur aus dem Gesetz von Berzelius, sondern auch aus dem Studium der Reihe der aus Sauerstoff und den Radikalen bestehenden binären Verbindungen. Dieser letzteren Methode, die Zahl der ein zusammengesetztes Atom bildenden Atome zu berechnen, maß Dalton einen großen Wert bei, und so hatte er in seiner chemischen Philosophie, unter Benutzung der experimentellen Angaben Gay-Lussacs, der Kohlensäure 2, der schwefligen Säure 2 und der Schwefelsäure 3 Sauerstoffatome auf ein einziges Kohlenstoff- oder Schwefelatom zugeschrieben. Die Uebereinstimmung des auf diesem Wege festgestellten Gewichtes des zusammengesetzten Atoms mit dem durch Verbindung mit den Basen erhaltenen Gewichte war schon von Dalton selbst mit Freude bemerkt worden (A New System of chemical Philosophy, Part II, by John Dalton, Manchester 1810, S. 398).

Da die Forschungen und die Annahmen Wollastons sich auf die Verbindungen des Sauerstoffs bezogen, führte diesen der Fortschritt der Rechnungen selbst dazu, als Einheit der Atomgewichte der einfachen und der zusammengesetzten Körper das Gewicht des Sauerstoffs zu nehmen, das er gleich 10 setzte.

Unter Zugrundelegung der oben angeführten Hypothesen und Annahmen ist der einfache Gang der Rechnung der folgende.

Vorausgesetzt, daß das Verhältniß zwischen den Bestandteilen eines Oxyds, z. B. des Bleis, aus den Versuchen sich ergeben hatte, so bestimmte man das Atomgewicht des Metalls aus der Menge, die sich mit 10 Theilen Sauerstoff verbindet; durch Addition dieses Atomgewichts des Metalls mit 10 Sauerstoff erhielt man das Gewicht des zusammengesetzten Atoms der Basis; dieses Gewicht konnte auch direkt aus der Menge berechnet werden, die sich mit dem schon bekannten Gewicht des Atoms einer Säure verbindet, und dann erhielt man durch Subtraktion der Zahl 10 von dem Atomgewicht der Basis das Gewicht des Metallatoms, auch wenn die Basis noch nicht analysiert worden war, oder wenn man deren quantitative Analyse nicht direkt hatte machen können. Dagegen bestimmte man das Atomgewicht einer Säure aus der Menge, die im neutralen Salz mit dem schon bekannten Atomgewicht einer Basis verbunden war: kannte man alsdann die Elementarzusammensetzung der Säure, so bestimmte man die Mengen Sauerstoffs und brennbaren Radikals, die im zusammengesetzten Atom der Säure enthalten waren; die durch 10 dividierte Sauerstoffmenge sollte ergeben und gab immer einen ganzen Quotienten, nämlich die Zahl der Sauerstoffatome; die Menge des Radikals war als ein Atomgewicht angesehen. Man kannte anderseits die Zahl der Sauerstoffatome der Säure aus der in der Reihe der Multipla eingenommenen Stelle und aus ihrer Elementarzusammensetzung, und so bestimmte man das Gewicht des zusammengesetzten Atoms, indem man die Gewichte der Sauerstoffatome zu dem entsprechenden, damit verbundenen Radikalgewicht addierte.

Das Gewicht des zusammengesetzten Atoms eines Salzes setzte man der Summe der Atomgewichte der Säure und der Basis und deshalb der Summe aller, in beiden enthaltenen Elemente gleich.

Dasselbe Gewicht konnte man aus der von einem Atom Basis, Säure, Metall oder Säureradikal gegebenen Menge Salz deduzieren. Hatte man z. B. aus den Versuchen das Verhältniß zwischen dem Gewicht des Schwefels und demjenigen des daraus entstandenen schwefelsauren Bleioxyds gemessen, so war das Verhältniß zwischen dem Ge-

wicht des ersteren Atoms und dem Gewicht des letzteren zusammengesetzten Atoms bekannt, und aus dem einen berechnete man das andere. Ebenso erhielt man bei Verwandlung eines Salzes in ein anderes und bei der experimentellen Bestimmung des Verhältnisses zwischen den Gewichten des ersten und des zweiten, das Verhältnis zwischen den Gewichten ihrer Atome, weswegen man aus dem numerischen Wert des einen denjenigen des anderen (natürlich mit Bezug auf dieselbe Einheit) deduzierte.

Dieser Weg wurde von Wollaston bei der Berechnung der Tafel der Atomgewichte, die er Aequivalente nannte, vorzugsweise befolgt.

Angenommen, daß das Atomgewicht des Sauerstoffs 10 sei; angenommen, daß das Atom der Kohlensäure 2 Atome, d. h. 20 Teile Sauerstoff und 1 Atom Kohlenstoff, enthält: so ist, da in der Kohlensäure nach den Versuchen das Gewicht des Sauerstoffs zu demjenigen des Kohlenstoffs im Verhältnis von 20 : 7,54 steht, das Gewicht des zusammengesetzten Atoms dieser Säure = $20 + 7,54 = 27,54$.

Angenommen, daß der kohlen saure Kalk 1 Atom Säure und 1 Atom Kalk enthält: ist nun experimentell nachgewiesen, daß 27,54 Teile Kohlensäure mit 35,46 Teilen Kalk verbunden sind, so drückt die letzte Zahl das Atomgewicht dieser Basis aus.

Angenommen, daß der Kalk 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom Kalzium enthält: so ergibt sich das Atomgewicht dieses Metalls zu

$$35,46 - 10 = 25,46.$$

Das Gewicht des zusammengesetzten Atoms des kohlen sauren Kalkes mußte der Summe der ihn bildenden Atomgewichte gleich sein, nämlich:

35,46	+	27,54	=	63,00
Kalkatom		Atom der Kohlensäure		Atomgewicht des
				kohlen sauren Kalkes
10 Sauerstoffatom		20 Gewichtsteile von 2		Sauerstoffatomen
+ 25,46 Kalziumatom	+	7,54 Kohlenstoffatom.		

Wird dann weiter angenommen, daß jedes kohlen saure Kalkatom 1 Atom von irgendeinem Salz derselben Basis oder von einer Verbindung desselben Metalls erzeugen muß, und lehren die Versuche, daß 63 (Gewicht eines Atoms) in Salzsäure gelöste Teile kohlen sauren Kalkes 69,56 Teile salz sauren Kalk (Kalziumchlorid) ergeben, so ist letztere Zahl dem Atomgewicht dieses Salzes zuzuweisen; subtrahiert man darauf das Atomgewicht des Kalziums, 25,46, von dieser Zahl, so

sollte der Unterschied 44,1 das Gewicht des Chloratoms vorstellen, wenn der salzsaure Kalk eine binäre Verbindung von Kalzium und Chlor wäre, dagegen sollte er die Summe des Sauerstoffatoms und des Säureatoms vorstellen, wenn eine Verbindung von Oxyd und Säure vorläge. So stellte Wollaston in seiner Tafel der Atomgewichte den salzsauren Kalk und dann die anderen salzsauren Salze dar, „ohne in irgendwelche Diskussion — es sind seine eigenen Worte — über ihr einfaches oder zusammengesetztes Wesen einzutreten, worüber es bisher kein entscheidendes Argument gibt.“

Für das kohlen saure Kali und Natron nahm er als Atomgewichte die Mengen an, die sich in demselben Gewichte Säure lösten, wie sie zur Lösung von 63 Teilen kohlen sauren Kalkes nötig war, die also letzterem Gewicht äquivalent waren. Durch Abwägen der gebildeten Chloride (salzsauren Salze) erhielt man deren Atomgewichte. Aus den Atomgewichten der kohlen sauren Salze berechnete er diejenigen der alkalischen Oxyde, aus welchen er noch die der freien Metalle deduzierte. Letztere Gewichte sollten auch mit ähnlichen Methoden aus den schwefelsauren Salzen erhalten werden; und auch aus den Chloriden, indem man von den Gewichten der zusammengesetzten Atome dieser Salze 44,1 subtrahierte, ohne sich darum zu kümmern, ob diese Zahl das Gewicht eines einfachen Körpers war oder die Summe von allem, was im Salz zum Metall hinzukam.

Nach dem, was ich oben genugsam und vielleicht sogar allzu ausführlich gesagt habe, versteht man, wie Wollaston auf verschiedenen Wegen seine Zahlen kontrollieren konnte; ich werde ihm gewiß nicht in allen diesen Berechnungen folgen, die er übrigens selbst nicht glaubte in allen Einzelheiten auseinandersetzen zu müssen. Man versteht überdies, wie in diesem Gewichtssystem der zusammengesetzten Atome, solche beim Wasser sich ergebende Atome mit dem Ganzen, besonders durch die experimentellen Angaben Berzelius', eng verbunden waren; denn die einfachste Deutung dieser Angaben war, daß ein Atom Wasser sich mit einem Atom Säure oder mit einem Atom Basis verbände, und daß in den wasserhaltigen Salzen mit einem Atom Salz oft mehrere Atome Kristallwasser verbunden wären.

Ein wichtiger Fortschritt wurde von Wollaston gemacht, als er auf verschiedenen Wegen, im Zusammenhang mit seinem System, die Atomgewichte der salpetersauren Salze, der Salpetersäure, des freien Stickstoffs und des Ammoniaks feststellte; so fand er, daß man in der Salpetersäure 5 Atome Sauerstoff neben 1 Atom Stickstoff, im Ammoniak 3 Atome Wasserstoff neben 1 Atom Stickstoff annehmen muß,

wodurch er sich in diesem Teil von Daltons Ansicht entfernte. Zu diesen Ergebnissen gelangte er sicher, als er sich von den störenden Hypothesen Berzelius' über die Zusammensetzung des Stickstoffs und dessen Verbindungen losgemacht hatte. Nachdem er so als Atomgewicht des Stickstoffs die in einem Atom Säure enthaltene Menge und als Atomgewicht des Ammoniaks die mit einem Atom Säure und Wasser in den Salzen verbundene Menge annehmen mußte, war es vor auszusehen, daß er die von Dalton dem Ammoniak zugeschriebene Konstitution notwendigerweise aufgeben und der Ansicht zuneigen mußte, daß die einzige durch zwei Körper gebildete Verbindung 1 Atom des einen und 1 Atom des anderen enthalten sollte. Nicht mit dem gleichem Glücke hatte sich Wollaston bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Phosphorsäure und der phosphorsauren Salze versucht; hier war eben eine größere Reife der Wissenschaft und eine größere Genauigkeit in den Analysen erforderlich.

So legte Wollaston die ersten Anfänge zu einem System der Atomgewichte und zu der den unorganischen Verbindungen zugeschriebenen Konstitution, wie es ihm die von Thomson angebahte Anwendung der Theorie Daltons im Einklang mit den dualistischen Ideen über die Konstitution der Oxysalze erlaubte. Es war eine leichte Sache, die Zahlen durch genauere Versuche richtig zu stellen und die Atomgewichte der nach und nach entdeckten oder besser studierten Körper hinzuzufügen; so wurde die Tafel der Atomgewichte angefertigt, die von den englischen Chemikern Thomson, Proust, Davy usw. allgemein adoptiert wurde, ohne Ansehen dessen, ob von einigen die Gewichte atomistische, von anderen hingegen äquivalente oder proportionelle Zahlen genannt wurden.

Wenn man die Ergebnisse dieser Tafel durch die später gebrauchten Symbole ausdrückt, wird man die als Aequivalente bezeichneten Formeln erhalten, wie sie von den meisten Chemikern angenommen worden waren und wie sie noch immer von einigen angewandt werden. Dies wäre auch kein großer Anachronismus, denn Dalton und seine Anhänger drückten die Atome der einfachen Körper durch Symbole und die Konstitution der Verbindungen durch Vereinigung solcher Symbole aus. Man stellte sich vor, daß allen einfachen Körpern spezielle Symbole mit verschieden gezeichneten Kreisen zu geben wären, wie Dalton es machte, um vielleicht ein Bild von der den Atomen zugeschriebenen kugeligen Form zu haben; dabei stoßen uns gewiß jetzt Schwierigkeiten auf, wo die Zahl der einfachen Körper größer ist; werden wir nicht selbstverständlich zum einfachsten Mittel

greifen und lieber die Symbole Daltons fahren lassen, um statt dessen die ersten Buchstaben des Namens von jedem Element zu verwenden? Nun, ebenso machte es derjenige, der die heute allgemein gebrauchten Symbole einführte: ich will mich in keine Diskussion darüber einlassen, ob Thomson oder Berzelius zuerst auf diese Idee kam; gewiß verbreitete letzterer diesen Gebrauch und führte jene Punkte ein, die die Sauerstoffatome bezeichneten, besonders um die Zusammensetzungen der Mineralien bequemer auszudrücken.

Wollaston nannte seine Atomgewichte Aequivalente. Die Wahl dieses Ausdruckes leitete sich von dem Umstande her, daß die Gewichte der zusammengesetzten Atome der neutralen Salze, wegen der damals angenommenen Einbasizität aller Säuren, in den verschiedenen Reaktionen tatsächlich gleichwertig waren, und diese Wahl ging auch aus dem ganz praktischen Zwecke seiner Abhandlung hervor, nämlich die einer bestimmten Menge kohlen sauren Kalkes gleichwertigen Mengen anderer Salze zu finden. Die Atomgewichte der in seiner Tafel enthaltenen einfachen Körper, der Basen und der Säuren dienten ihm nur dazu, die gleichwertigen Atomgewichte der Salze zu berechnen.

So begrenzt und praktisch auch der Zweck Wollastons war, so war es doch wiederum die Theorie Daltons, die ihn auf die Methode der Zahlenverglei chung und Ordnung führte, und die ihn beständig bei seinen Berechnungen leitete. Er sagte es selbst mit folgenden Worten:

„Wie ich zuweilen zu meinem eigenen Gebrauch eine Reihe begrifflicher Atome gebildet habe, so habe ich den Sauerstoff als Dezimalgrundlage meines Maßstabs angenommen, um die Berechnung seiner zahlreichen Verbindungen mit den andern Körpern zu erleichtern.“

Man würde also den Gedanken Wollastons nicht mißverstehen, wenn man seine Aequivalente, die sich damals für die Deutung und Zusammenfassung der Zusammensetzung und der Reaktionen der Körper gemäß der additionell-dualistischen Theorie über die Konstitution der Salze besser eigneten, begriffliche Atomgewichte nennen würde.

Wollaston war ursprünglich ein Verteidiger der Grundlagen der Atomtheorie gewesen und hatte physikalische Argumente vorgebracht, um eine Grenze in der tatsächlichen Teilbarkeit der Materie nachzuweisen; er hatte versucht, Davy von der Wichtigkeit und der Nützlichkeit der neuen Hypothese Daltons zu überzeugen, und man kann nicht sagen, daß er jemals seine Meinung geändert hätte; aber als strenger Denker konnte er die von Berzelius und Davy er-

hobenen Einwendungen nicht unterschätzen, nicht so sehr wegen der Existenz der mit verschiedenen Gewichten auftretenden Elementaratome, welche genähert und zu Gruppen vereinigt die Atome der Verbindungen bilden, vielmehr konnte er dies wegen der Annahme Daltons nicht, die seiner Bestimmung der im Atom einer Verbindung vorhandenen Anzahl der Elementaratome zugrunde lag; und da er zum besonderen Zweck dieser Abhandlung die theoretische Frage zu berühren nicht gezwungen war, wich er ihr aus, indem er mit dem Worte Aequivalente die gedachten Atomgewichte belegte, die er zu seinem eigenen Gebrauch bestimmt hatte. Ich will hier einige Worte seiner Abhandlung anführen, die das eben Gesagte beweisen. Nachdem er vom Gesetze Wenzels und Richters gesprochen und nachdem er die Hypothese Daltons und das Gesetz der vielfachen Proportionen bei den Verbindungen erster und zweiter Ordnung dargelegt hat, drückt er sich folgendermaßen aus:

„Nach der Theorie Daltons, welche alle diese Tatsachen sehr gut erklärt, findet im Falle von Neutralisation die chemische Verbindung zwischen den einfachen Atomen der zusammengesetzten Substanzen statt, und ist ein Element überschüssig, so sind zwei oder mehr Atome dieser Art mit nur einem des anderen verbunden.“

„Im Sinne dieser Auffassung ist Dalton der Ansicht, daß wir durch Schätzung der bezüglichen Aequivalentgewichte auch die Aggregatgewichte einer bestimmten Anzahl Atome und folglich ebenso die Proportionen schätzen, welche die letzten Atome im Verhältnis zueinander befolgen. Aber da es in gewissen Fällen, wo man nur zwei Verbindungen derselben Prinzipien (Elemente) kennt, unmöglich ist zu entdecken, welches der beiden als aus einem Paar einfacher Atome bestehend angesehen werden soll, da überdies die Entscheidung in solchen Fragen rein theoretisch ist und zur Bildung einer zu praktischen Anwendungen bestimmten Tafel keineswegs notwendig ist, so habe ich nicht versucht, eine Zahl für die Atomtheorie auszudrücken, sondern ich war bemüht, mich von den praktischen Vorteilen führen zu lassen, ich habe die Lehre von den einfachen Multiplen, auf welcher diejenige der Atome begründet ist, einfach als eine starke Hilfe angesehen, um durch die einfache Division die Summe jener Mengen zu bestimmen, die sich mit den von Richters ursprünglichem Gesetz festgestellten Ausnahmen verbinden können.“ (Annales de Chimie Bd. 90, S. 146 und 147.)

Hier folgt der oben angeführte Teil, wo er erzählt, daß schließlich diese Aequivalententafel nichts anderes sei, als eine Tafel der

angenommenen Atomgewichte, die er zusammengestellt habe, um die Berechnung der Verbindungen zu erleichtern.

Der Ausdruck äquivalent war passend, wenn er auf die Atomgewichte der neutralen Salze in dem damals betrachteten Reaktionskreis beschränkt blieb, nicht zutreffend aber für die Atomgewichte der Elemente, die Wollaston selbst in seiner Tafel als Mittel einföhrte, um diejenigen der Salze zu berechnen. Ganz unpassend erwies er sich dann, als man dem schwefelsauren Eisenoxyd die Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ erteilte, während man für das schwefelsaure Eisenoxydul die Formel FeO, SO_3 beibehielt; weit schlimmer wurde es noch, als man die Formeln der mehrbasischen Säuren und jene der organischen Chemie einföhrte, die sich sehr oft auf theoretische Betrachtungen stützten.

Die englischen Chemiker und Gmelin behielten also recht, als sie im Verfolge der Spuren Daltons, Thomsons und Wollastons zum Ausdruck der Atomgewichte zurückkehrten.

Ich habe schon erwähnt, daß Berzelius nach Vervollständigung jener schon angeführten ersten Reihe experimenteller Forschungen seinerseits die Fortsetzung von Thomsons Werk begonnen hatte. Indem er sich an die allgemeinen Grundsätze der Theorie Daltons hielt, nahm er nach und nach ihre Anwendung in seiner eigenen Weise auf die unorganischen und organischen Verbindungen vor, indem er diesen eine gewisse Anzahl Elementaratome zuschrieb und so durch die analytischen Angaben die Gewichte dieser Atome und derjenigen der Verbindungen berechnete.

Seit 1803, als er in Thomsons Journal den Beitrag über die Ursache der chemischen Proportionen und über einige diesbezügliche Umstände veröffentlichte, bis fast in die letzten Jahre seines Lebens nahm er immer Anteil an der Diskussion und Anwendung der Atomtheorie, sei es durch neue experimentelle Angaben, sei es durch Kontrolle und Verbesserung der eigenen älteren oder neuer Versuche anderer Forscher mit Hilfe immer genauerer Methoden, sei es durch Diskussion von Ideen und Argumenten, welche zur Unterstützung der Angaben über die Atomgewichte einer oder der anderen Anzahl Atome der oder jener Verbindung vorgebracht worden waren; wenn er seine früheren Annahmen mit Wärme verteidigte, modifizierte oder selbständig umänderte, so war er doch immer bereit, sich dem Fortschritte der Wissenschaft anzupassen, ausgenommen dort, wo sich mit dem additionell-dualistisch-elektrochemischen System, das sein beständiger Führer blieb, keine Uebereinstimmung finden ließ.

Ich werde ihm auf diesem langen und mühevollen Wege nicht folgen; jetzt beabsichtige ich nur, aus der Geschichte seines Gedankenganges jene Teile in den Hauptlinien zu zeichnen, welche die Gründe und den Wert der den wichtigsten Klassen der unorganischen Verbindungen zugeschriebenen atomistischen Konstitution aufdecken und welche deshalb Gründe und Wert der für die einfachen und zusammengesetzten Körper berechneten Atomgewichte, d. h. der in den verschiedenen Perioden seines wissenschaftlichen Lebens angenommenen Formelsysteme zeigen. Dabei werde ich Gelegenheit nehmen, diese Formelsysteme mit denjenigen Systemen zu vergleichen, welche die von den Anhängern Daltons, Thomsons und Wollastons gebrauchte Anwendungsweise der atomistischen Theorie ausdrücken.

Um mich kurz zu fassen, werde ich oft die Atome der einfachen Körper durch die Symbole darstellen, denen ich die numerischen Werte zuschreibe, die einem oder dem anderen, die Anzahl der Elementaratome in den Atomen der Verbindungen ausdrückenden Formelsystem zukommen.

Berzelius hatte seinem additionell-dualistischen-elektrochemischen ¹⁾ System gemäß angenommen, daß die Verbindung

¹⁾ Ich will noch einmal durch einen Auszug aus dem *Nouveau Système de Minéralogie* von Berzelius (Paris 1819, S. 146) besser hervorheben, wie er immer den Dualismus als bewiesene Grundlage seines chemischen Systems hinstellte.

Nachdem er gesagt hatte, daß man sich nach den mechanischen Prinzipien ein Gebäude vieler Atome vorstellen könnte, die ein einziges zusammengesetztes Atom bilden, „*wie man ein Haus erbaut, ohne etwas anderes als die Genauigkeit der mathematischen Konstruktion zu berücksichtigen,*“ fährt er fort: „*aber nirgends offenbart sich mehr als hier die Ungenauigkeit dieser halben Einsichten, denn es würde daraus eine unendliche Reihe Verbindungen in einer fast unberechenbaren Anzahl Proportionen entstehen. Die Erfahrung bezeugt, daß dies nicht stattfindet; und ein weiterer Ueberblick läßt uns die Kräfte, auf welche die Verbindungen sich stützen, auf die richtige Weise schätzen. Wir wissen, daß die Elemente der unorganischen Welt Neigung zeigen, sich im Verhältnis ihres elektrochemischen Gegensatzes zu verbinden, und da aus dieser einzigen Ursache alle Verbindungen stattfinden, folgt daraus, daß sich nie mehr als zwei Körper miteinander verbinden können, da eine dritte mitwirkende Kraft nicht bestehen kann. Der Schwefel verbindet sich mit dem Sauerstoff, und desgleichen das Natrium; von diesen Substanzen muß jede nach der Verbindung als ein einziger Körper angesehen werden, nämlich als Schwefelsäure oder Natron: diese zwei können nun verbunden werden, aber nicht dreiteilig, nämlich als Schwefel, Natrium und Sauerstoff, sondern nur zweiteilig, nämlich als Schwefelsäure und Natron; und nachdem die Verbindung stattgefunden hat, d. h. nachdem die*

zwischen den zusammengesetzten ebenso wie die zwischen den einfachen Körpern erfolgt, daß nämlich in einer Verbindung zweiter oder dritter Ordnung die unmittelbaren Bestandteile, Verbindungen erster oder zweiter Ordnung, in einem ähnlichen Zustande enthalten sind, wie die Elemente in den binären Verbindungen erster Ordnung; er konnte die Teilchen der einfachen und der zusammengesetzten Körper nicht anders benennen, von denen er annahm, daß sie in den folgenden Verbindungen unverändert zusammentreten, und deshalb bezeichnete er beide als Atome; wenn er manchmal das Wort Molekül brauchte, gab er ihm dieselbe Bedeutung wie dem Atom.

Da er den Sauerstoff als allgemeinen Maßstab in der Lehre der chemischen Proportionen¹⁾ angesehen hatte, nahm er dessen Atomgewicht, wie schon Wollaston, als allgemeinen Maßstab der Atomgewichte der einfachen und der zusammengesetzten Körper an, und drückte es mit der Zahl $100 = O$ aus.

Was er Sättigungsfähigkeit einer Säure nannte, nämlich den Quotienten n des Sauerstoffs der Säure mit jenem der Basen in den neutralen Salzen, lieferte ihm direkt die Zahl n der im Atom der Säure enthaltenen Sauerstoffatome. Durch Addition des Gewichts der Sauerstoffatome ($O \times n = n \times 100$) zu der mit diesem Sauerstoffgewicht verbundenen Radikalmenge, erhielt er das Gewicht des zusammengesetzten Atoms der Säure. Die im Atom der Säure enthaltene Radikalmenge betrachtete er einmal als das Gewicht eines einzigen, das andere Mal als das zweier Atome.

Wie man leicht begreifen kann, sind die Zahlen der Sauerstoffatome und die Gewichte der zusammengesetzten Atome der Säuren, die auf das Sauerstoffatom bezogen werden, in Berzelius' und in Wollastons System gleich; bloß die Auffassungen über die im zusammengesetzten Säureatom enthaltene Radikalmenge (elektropositives Element) gehen auseinander; von Daltons Anhängern war dieses immer als einziges Elementaratom, von Berzelius oft als die Summe

entgegengesetzten elektrischen Zustände verschwunden sind, bilden sie neuerdings nur einen einzigen Körper. Dieser kann sich seinerseits mit dem Wasser verbinden und das kristallisierte schwefelsaure Natron bilden, nicht dreiteilig, als Schwefelsäure, Natron und Wasser, sondern zweiteilig, nämlich als schwefelsaures Natron und Wasser. Ebenso verbindet sich das schwefelsaure Kali mit der schwefelsauren Tonerde wegen der Anziehung des einen elektropositiven zum anderen elektronegativen Teil. Die einzige daraus entstehende Verbindung kann sich ihrerseits mit dem Wasser verbinden.“

¹⁾ Nouv. Syst. de Min. Paris 1809, S. 99.

von zwei Atomen angesehen worden und für ihn war deshalb das Atomgewicht vieler Metalloide die Hälfte des vom ersteren angegebenen Wertes. Ich werde später die Gründe dieser Anschauung darlegen. In die Reihe der Säuren verwies Berzelius das Wasser, in dessen zusammengesetztem Atom er folglich nur ein einziges Sauerstoffatom annahm, da der Quotient des Sauerstoffs vom Wasser, der gegenüber dem Sauerstoff der Basen in den wasserhaltigen Salzen als Säure wirkt, gleich 1 ist; das mit diesem Sauerstoffatom verbundene Gewicht des Wasserstoffs betrachtete er als Summe zweier Atome, während es von den Anhängern Daltons als ein einziges Atom angesprochen wurde. Nach den Ansichten der letzteren sollte also das Wasser die Formel $\text{HO} = 112,50$ haben, da $\text{O} = 100$ und $\text{H} = 12,50$ war; Berzelius stellte im Gegensatze dazu die Formel H_2O auf, deren Gewicht auch gleich 112,50 ist, da $\text{O} = 100$ war, nur wurde der Wert von $\text{H} = 6,25$ ¹⁾.

Aus der Zusammensetzung der Aluminate, in denen der Sauerstoff der Tonerde das dreifache von dem der Basen beträgt, folgerte er unter Zuhilfenahme derselben Regel, daß die Tonerde, trotzdem sie das einzige Oxyd des Aluminiums sei, drei Atome Sauerstoff enthalte; da keine Gegengründe aufstießen, nahm er an, daß das Metall ein Atom allein darstelle, und deshalb gab er bis 1825 der Tonerde die Formel AlO_3 , die der SO_3 der Schwefelsäure ähnlich ist.

Diese Regel, um die Anzahl der Sauerstoffatome und das Atomgewicht der Säuren zu deduzieren, der er immer treu blieb und die er immer als wertvolle Anwendung seines Gesetzes über das Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der Säuren und dem der Basen hervorhob, bildete das Fundament beim Aufbau seiner Formeln und ließ ihn in der folgenden Entwicklung und in dem Wechsel seiner Ideen die einheitliche Richtung innehalten. Auf den ersten Blick würde es scheinen, daß diese Regel die beiden Annahmen Thomsons und der anderen Anhänger Daltons mit inbegriffen enthielte, daß nämlich in den wirklichen Basen ein einziges Sauerstoffatom und in den neutralen Salzen ein Atom Basis und ein Atom Säure vorhanden sei.

Diese Auffassung hätte vielleicht auch Berzelius seinem Gesetz über das vielfache Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der

¹⁾ Man suche bei diesen Zahlen, und besonders bei den Bruchteilen, die sich mit der Vervollkommnung der Analysen in den verschiedenen Arbeiten Berzelius' änderten, keinen historischen Irrtum herauszufinden. Uebrigens kommt es uns nicht darauf an, ob $\text{H} = 6,25$ oder $= 6,64$ ist, wie man in einer Tafel von Berzelius findet.

Säuren und dem der Basen gegeben, wenn jedes Metall eine einzige Basis gebildet hätte. Da er aber die zwei vom Eisen gebildeten Basen beobachtet hatte, und da es unmöglich war anzunehmen, daß in beiden ein einziges Sauerstoffatom vorhanden wäre, da er überdies der Tonerde drei Sauerstoffatome hatte zuschreiben müssen und da er ferner bemerkt hatte, daß im neutralen schwefelsauren Salz dieser Basis ebenso wie im neutralen schwefelsauren Eisenoxyd als niedrigsten, und im schwefelsauren Eisenoxyd als höchsten Sättigungszustand der Sauerstoff der Schwefelsäure das dreifache von dem der Basis ausmachte, so kam er zur Ansicht, daß jedes Sauerstoffatom eines basischen Oxyds ein Atom Säure anziehe, um das neutrale Salz zu bilden; deshalb blieb die Regel für ihn immer bestehen und anwendbar, daß die Anzahl der im zusammengesetzten Atom einer Säure enthaltenen Sauerstoffatome von dem hieraus und aus der Sauerstoffmenge der Basis gebildeten Quotienten zu subtrahieren wäre, gleichgültig, welches auch die Anzahl der in den Basen angenommenen Sauerstoffatome gewesen oder ob diese Zahl etwa unbekannt sei.

Aus diesem Grunde blieben die Formeln, welche Berzelius zur Darstellung der in den zusammengesetzten Atomen der Säuren vorkommenden Elementaratome brauchte, konstant und unabhängig von den Aenderungen, denen die Formeln der Basen in den verschiedenen Perioden seines wissenschaftlichen Lebens unterworfen waren.

Was ich oben über die beständige Vorliebe Berzelius für seine Methode, die Sauerstoffatomanzahl in den Säuren aus der Sättigungsfähigkeit abzuleiten¹⁾, gesagt habe, darf aber nicht zum Glauben verleiten, daß er diese Maßregel einzig und allein angewandt und keinen anderen Stützpunkt für seine diesbezüglichen Ideen gehabt hätte.

Was er gleich anfangs bemerkt, wurde bei ihm immer mehr zur gefestigten Ansicht, daß man sich zur Deduktion der Anzahl der Elementaratome eines zusammengesetzten Atoms nicht auf die Anwendung eines einzigen Kriteriums allein beschränken, sondern daß man alle experimentellen Angaben, alle Analogien erwägen, alle Annahmen diskutieren und nur jene für wahrscheinlich halten müßte, zu der verschiedene Ausgangspunkte führen.

¹⁾ Mit Sättigungsfähigkeit meine ich das Verhältnis zwischen der Sauerstoffmenge der Säure und der der Basen, trotzdem manchmal auch Berzelius das Verhältnis zwischen dem Gewicht der ganzen Säure und dem des Sauerstoffs der Basen Sättigungsfähigkeit nannte.

Das sagte er klar in der Einleitung zu der französischen Ausgabe seines Beitrages über die Theorie der chemischen Proportionen (Paris 1819), wo er alle seine Gedanken über die atomistische Theorie und deren Anwendungen vereinigte und entwickelte, mit größerer Ausdehnung und Reife, als dies früher in seinem 1813 in Thomsons Journal veröffentlichten Beitrag über die Ursache der chemischen Proportionen geschehen war.

Er drückt sich folgendermaßen darüber aus:

„Ich habe mich bemüht, die Anzahl der Elementaratome in den zusammengesetzten Körpern und das bezügliche Atomgewicht jedes einfachen Körpers zu bestimmen. Einige Chemiker haben über diesen Gegenstand Versuche gemacht in einer willkürlichen Weise, die ich mit dem Geiste der Wissenschaft nicht vereinbar finde. Als ich aber anderseits feste Ausgangspunkte finden wollte, habe ich keinen einzigen entdeckt, der mich in die Lage gebracht hätte, in einer entscheidenden Weise nur eine Sache zu bestimmen. So war ich also gezwungen, eine Menge indirekter Betrachtungen zu sammeln und daraus den Schluß zu ziehen, der mit allen gleichzeitig besser stimmte. Es ist leicht zu verstehen, daß eine solche Methode zu keinen vollständig sicheren Ergebnissen führte und oft unschlüssig blieb zwischen Zahlen, die gleich wahrscheinlich waren und von denen man doch eine in die Tafeln am Ende dieses Werkes einsetzen mußte.“

Man vergesse nicht, daß dies 1818 geschrieben wurde; mit dem Fortschreiten der Wissenschaft konnte er später über mehr Angaben und mehr übereinstimmende Betrachtungen verfügen, und er setzte in diese Methode größeres Vertrauen.

Diese Methode (ich weiß wirklich nicht, ob ich sie zusammenfassend oder auswählend nennen soll) veranlaßte Dumas¹⁾ zu folgendem Ausspruch: *„Berzelius, der durch ein langes Studium der ureigensten chemischen Phänomene das Wesen jedes Körpers auswendig wußte, bestimmte ohne ausschließliche Regel, nach Gefühl das Atomgewicht jedes einzelnen Körpers und ließ sich im allgemeinen von Analogien leiten, die eine spätere Erfahrung nur bestätigen konnte.“*

Nach dieser kurzen Abschweifung werde ich nun die anderen angewandten Methoden und die anderen von Berzelius befolgten Regeln in Erinnerung bringen, außer derjenigen, die auf die Zu-

¹⁾ Abhandlung über die Dampfdichte einiger elementarer Körper. Ann. de Chim. et de Phys. Bd. L, Serie 2, 1832, S. 170.

sammensetzung der neutralen Salze gestützt war, um die wahrscheinlichste Sauerstoffatomanzahl in den Säuren und folglich die Gewichte ihrer zusammengesetzten Atome zu berechnen.

Die Anzahl der in einer Säure angenommenen Sauerstoffatome mußte der Bedingung entsprechen, daß sie in einer möglichst einfachen Weise ebenso die Zusammensetzung der neutralen und die der Salze mit Säure- oder Basenüberschuß wie die der Doppelsalze zu berechnen gestattete; die Ergebnisse dieser verschiedenen Angaben mußten alle übereinstimmen, um aufgenommen zu werden. Diese Regel nützte ihm besonders bei einigen Substanzen, die sich wohl mit einigen Metalloxyden verbinden, jedoch keine bestimmten sauren Eigenschaften haben, Substanzen, von deren Salzen man nicht weiß, welche neutral zu nennen wären; förderlich war ihm diese Regel auch bei den Phosphor- und Arsensäuren, bei denen er keine als neutral zu bezeichnenden Salze finden konnte, Salze, die auch gleichzeitig dem Gesetz des ganzen vielfachen Verhältnisses zwischen den Sauerstoffmengen der Säuren und der Basen Genüge geleistet hätten.

Da ich die Anwendungsweise dieser Regel mit einigen Beispielen erläutern muß, werde ich die Gelegenheit ergreifen, um gründlich auseinanderzusetzen — was ich oben nur flüchtig erwähnte — auf welche Gründe er sich bei der Bestimmung der Sauerstoffatomanzahl in der Tonerde und in den eben genannten Säuren des Phosphors und des Arsens stützte, weil dadurch ein helles Licht auf den Ursprung und den Wert des ganzen Formelsystems von Berzelius geworfen wird.

Ich will mit seinen eigenen Worten die Gründe vorbringen, aus welchen heraus er der Tonerde drei Sauerstoffatome zuschrieb.

„Die Tonerde¹⁾ gehört nach ihren Eigenschaften zu den Oxyden, die mehr als ein Atom Sauerstoff enthalten, und wir müssen aus ihrem elektronegativen Verhalten in den Verbindungen mit anderen energischeren Basen schließen, daß sie die dreifache Sauerstoffmenge davon enthält, so z. B. bei den Doppelsalzen mit Kali und Natron; bei den Verbindungen, in denen sie in anderen Proportionen vorkommt, ist das Verhältnis ihres Sauerstoffs zu dem der anderen Basen meistens ein Vielfaches von 3, wie 6, 9, 12 usw., so bei der Verbindung von Zinkoxyd und Tonerde, dem Ganit, und bei der aus Magnesia und Tonerde bestehenden Verbindung Spinell, Verbindungen, bei denen die

¹⁾ Essai sur la théorie des proportions chimiques. Paris 1819, S. 148.

Tonerde als Säure wirkt und die Sauerstoffmenge das sechsfache von dem der Basis beträgt¹⁾. Aber in der Beryllverbindung, die, wie wir gesehen haben, wahrscheinlich drei Sauerstoffatome enthält, weist die Tonerde die zweifache Sauerstoffmenge des Berylls auf: all diese Umstände scheinen zu bekräftigen, daß die Tonerde drei Sauerstoffatome enthält.“

Dieser Schluß diente einerseits als Grundlage für viele Hypothesen über die atomistische Konstitution einiger anderer Körper und wurde andererseits mit dem Fortschreiten der Wissenschaft auf verschiedenen Wegen immer mehr bestätigt, wie wir in der Fortsetzung dieser Abhandlung sehen werden.

Nach wiederholten Versuchen, die Zusammensetzung der Salze der Arsen- und Phosphorsäuren seinem Gesetze anpassend darzustellen, mußte sich Berzelius den Tatsachen fügen und sich überzeugen, daß in den phosphorsauren und arsensauren Salzen, welche wie neutrale Salze wirkten, der Sauerstoff der anhydrischen Säure zu dem der Metalloxyde sich wie 5:2 und in den phosphorigsauren und arsenigsauren Salzen wie 3:2 verhält. Es ist zu bemerken, daß er vor der Arbeit Grahams, den nach Grahams späterem Beweis die Rolle der Basis spielenden Wasseranteil als Kristallwasser in Rechnung stellte (der Leser soll nicht staunen, wenn ich den Gedanken Berzelius' durch seine eigene dualistische Sprache ausdrücke). Da nun das Verhältnis 5:2 oder 3:2 nicht mit einfacheren ganzen Zahlen ausgedrückt werden konnte, war er gleich gezwungen, der Phosphor- und der Arsensäure 5, der phosphorigen und arsenigen Säure 3 Sauerstoffatome zuzuschreiben, auch unabhängig von den anderen Tatsachen, die zu demselben Schlusse führten, wie ich weiter unten auseinandersetzen werde. Als dann im Jahre 1833 Graham bewies, daß drei verschiedene Reihen phosphorsaurer Salze existierten, nämlich normale, Pyro- und Metaphosphate, und daß das Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der wasserfreien Phosphorsäure und der Summe des Sauerstoffs der Basen, das basische Wasser mit inbegriffen, bei den ersten 5:3, bei den zweiten 5:2, bei den dritten

¹⁾ Das glaubte Berzelius bis 1832 auf Grund von Analysen des Jahres 1804. Im Jahre 1832 bewies Abich, daß in dem Spinell, in dem Ganit und in allen isomorphen Aluminaten der Sauerstoff der Tonerde das dreifache von dem der Basis ausmacht. Dieses Ergebnis änderte nicht nur nicht, sondern bestätigte sogar die Meinung Berzelius' über die Anzahl der Sauerstoffatome in der Tonerde. (Siehe Pogg. Ann. XXIII, S. 305 und Jahresbericht von Berzelius, in deutscher Uebersetzung. Tübingen 1833, S. 183 u. 184.)

5 : 1 war, diente dies als Bestätigung für die Anzahl der Sauerstoffatome, welche der wasserfreien Phosphorsäure schon zugeschrieben worden war, da für diesen Gegenstand der Zweifel nicht in Betracht kam, ob einige dieser Salze neutral oder basisch zu nennen wären.

Die Ausnahme, welche die zwei Phosphor- und Arsensäuren von dem Gesetz des vielfachen ganzen Verhältnisses zwischen dem Sauerstoff der Säuren und dem der Basen bei den neutralen Salzen machten, wurde von Berzelius mit Staunen und, wie ich zu sagen versucht wäre, mit Widerwillen aufgenommen. — Anfangs kam ihm und anderen Chemikern der Gedanke, daß Arsen und Phosphor ein Sauerstoffatom enthalten könnten, so daß die Phosphor- und Arsensäure¹⁾ nicht 5, sondern 6 Atome, d. h. dreimal soviel als die Basis enthalten hätten. Diese Annahme stützte sich auf die andere, daß der Stickstoff kein einfacher Körper, sondern das erste Oxyd eines noch nicht isolierten Elementes wäre, so daß folglich die wasserfreie Salpetersäure dieses Element mit 6 Sauerstoffatomen verbunden enthielte, eine Annahme, mit deren Hilfe Berzelius, mit mehreren, die basischen Eigenschaften des Ammoniaks erklärte, und die er ganz zuletzt verließ.

Als diese Annahme fiel, nannte Berzelius die Arsen- und die Phosphorsäuren die einzigen anormalen Säuren; er erklärte diese Anomalie einerseits durch die besondere Neigung dieser Säuren, auch mit den Alkalien basische Salze vom Aussehen der neutralen Salze zu bilden, anderseits durch das Vorhandensein neutraler Salze jener Säuren, deren Zusammensetzung von besonderen Gesetzen geregelt war; und er ersann mehrere Hypothesen, um für die Atome dieser Säuren eine Konstitution zu finden, die verschieden von der der anderen Säuren wäre und der die Ursache einer solchen Anomalie zugeschrieben werden könnte.

Ich will folgende Worte aus dem Versuch über die chemischen Proportionen (Paris 1819, S. 34) anführen, weil sie seinen Gedankengang über besagten Gegenstand klar ausdrücken:

„Die Verbindung der zusammengesetzten Atome folgt einem anderen Gesetze, das ihnen noch engere Grenzen zieht. Ich bemerkte dieses Gesetz bei meinen ersten Versuchen über die chemischen Pro-

¹⁾ „Es ist bemerkenswert, daß, wenn man in den Radikalen dieser Säuren ein Fünftel des zur Erzeugung der sauerstoffhaltigeren Säuren erforderlichen Sauerstoffs annimmt, die meisten Anomalien verschwinden, und daß dann diese drei Substanzen denselben Gesetzen wie alle anderen folgen. Trotzdem muß man sich, da die Versuche dies nicht bestätigt haben, an die bekannten Tatsachen halten.“ (Essai sur la théorie etc. S. 36.)

portionen, und da ich im Laufe jahrelanger Arbeiten keine Ausnahme aufgefunden hatte, nahm ich seine allgemeine Gültigkeit an. Ich hatte bemerkt, daß in der Verbindung zweier sauerstoffhaltiger Körper das Verhältnis zwischen ihnen ein Vielfaches von 1, 2, 3 usw., d. h. eine ganze Zahl vom Sauerstoff des anderen beträgt.

Wenn die Verbindung zwischen zwei Sulfiden stattfindet, ist der Schwefel des einen ein ganzes Multiplum vom Schwefel des anderen. Daraus zog ich den Schluß, daß die Verbindung zwischen zwei zusammengesetzten Körpern, die das elektronegative Element gemeinsam haben, immer in einem solchen Verhältnis stattfindet, daß das elektronegative Element des einen ein ganzes Multiplum von demjenigen des anderen ist.

Aber trotzdem dieses Gesetz die größte Anzahl Verbindungen von zusammengesetzten Atomen mit den sauerstoffhaltigen Körpern regiert, findet man doch bei den Oxyden im allgemeinen hie und da einige nicht zufällige, lediglich auf gewisse Säuren beschränkte Ausnahmen, mit der gemeinsamen Eigenschaft, daß ihr Radikal zwei Säuren ergibt, bei denen die verschiedenen Sauerstoffmengen sich wie 3:5 verhalten. Es sind dies die Säuren des Phosphors, Arsens und des Stickstoffs, wenn man letzteren auch als einfache Substanz betrachtet. Doch auch für diese Säuren gibt es ein Gesetz, das ihre Verbindung mit anderen Oxyden regelt, wonach die Anzahl der Sauerstoffatome im Oxyd ein oder mehrere Fünftel oder seltener ein oder mehrere Zehntel, nämlich $\frac{1}{5}$, $\frac{3}{10}$, $\frac{2}{5}$, $\frac{3}{5}$ von der Anzahl der Sauerstoffatome der sauerstoffreicheren Säuren, und $\frac{1}{3}$ oder $\frac{2}{3}$ von derselben Anzahl bei den sauerstoffärmeren Säuren beträgt. Wenn also das Gesetz, das die Verbindungen der Atome dieser Säuren mit anderen Oxyden begrenzt, vorläufig nicht dasselbe zu sein scheint, welches die Verbindungen der anderen oxydierten Körper regelt, so rührt dies von dem Umstand her, daß es diesen Säuren eigen ist.“

Nicht lange nachher bemerkte er, daß die Salpetersäure vom gemeinschaftlichen Gesetz mit inbegriffen wurde, und so beschränkte sich die Anomalie auf die Phosphor- und Arsensäuren, wenn man nur die entschieden sauren Oxyde in Betracht zog. Die Studien Grahams vom Jahre 1833 bestätigten und definierten diese Anomalie besser.

Ich werde nun mit den eigenen Worten von Berzelius jene allgemeine Methode erörtern, welche mehr als alle anderen dazu diente, die Anzahl der Sauerstoffatome bei allen binären Verbindungen dieses Elements zu deduzieren und welche auch auf die Säuren angewandt wurde.

„Wenn ein brennbares Radikal sich mit dem Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen verbinden kann, sucht man diese Proportionen, vergleicht sie und reduziert das Ergebnis dieser Forschung auf die möglichst einfache Atomanzahl. Dann ist es wahrscheinlich, daß diese Zahlen die Sauerstoffatome in jedem verschiedenen Oxydationsgrade anzeigen.“

Wie man leicht sieht, ist dies nichts anderes als eine Uebersetzung jener anderen Regel in die Sprache der Atomtheorie, die ihn bei der Kontrolle und Anwendung — nach Daltons und Wollastons Beispiel — des Gesetzes der vielfachen Proportionen auf die Sauerstoffverbindungen zu den ersten, oben erwähnten experimentellen Arbeiten geführt hatte. Was er z. B. damals in der Form zum Ausdrucke brachte, daß die schweflige Säure den zweiten und die Schwefelsäure den dritten Oxydationsgrad vorstelle, stellte er später so dar, daß die erste 2 und die zweite 3 Sauerstoffatome enthielte. Als genaue Versuche nachwiesen, daß sich der Sauerstoff bei den zwei Säuren des Arsens und des Phosphors wie 3:5 verhält, blieb daher Berzelius darüber nicht im Zweifel, daß der phosphorigen und der arsenigen Säure 3 und der Phosphor- und Arsensäure 5 Sauerstoffatome zuzuschreiben wären.

Ueber diesen Punkt drückte er sich folgendermaßen aus: „Keine Alternative ist möglich; es bleibt nur übrig zu bestimmen, ob das Radikal aus einem oder aus zwei Atomen besteht“¹⁾.

So kam er bezüglich der Anzahl der Sauerstoffatome bei den Säuren des Arsens und des Phosphors zu demselben Schluß, einerlei ob er die zwei Oxydationsgrade desselben Elements verglich, oder ob er mit den einfachsten ganzen Zahlen das zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem Sauerstoff der Basen bestehende Verhältnis in den verschiedenen aus solchen Säuren gebildeten Salzen ausdrückte.

„Wenn es geschieht,“ sagte er, „daß das aus der Oxydationsreihe hergeleitete Resultat mit der Zahl zusammenfällt, die aus der Sättigungsfähigkeit deduziert ist, kann man mit ziemlicher Sicherheit schließen, daß diese Zahl die richtige ist“²⁾.

Bei der Bestimmung der Anzahl Sauerstoffatome, die in den zusammengesetzten Atomen der anorganischen Säuren, wie des Stickstoffs, des Chlors usw. enthalten sind, kam Berzelius auf den

¹⁾ Traité de Chimie par Berzelius. IV. deutsche Ausgabe von Valerius übersetzt, Bruxelles 1838, Bd. 2, S. 259.

²⁾ loc. cit. S. 259.

beiden angegebenen Wegen — als beide zugänglich waren — immer zu demselben Schluß. Außerdem fand er, daß alle anderen unorganischen Säuren, ausgenommen die des Arsens und des Phosphors, sein Lieblingsgesetz befolgten, d. h. neutrale oder normale Salze bildeten, bei denen der Sauerstoff der wasserfreien Säure durch Division mit dem Sauerstoff der Basis eine ganze Zahl ergab und bei denen dieser Quotient gerade jene Anzahl Sauerstoffatome anzeigte, die man nach Vergleich der verschiedenen Oxydationsgrade des von ihm als Radical der Säure bezeichneten brennbaren Elements, der Säure, zuschrieb.

Dieser Umstand bestärkte sein Vertrauen zur Deduktionsmethode, die Anzahl der Sauerstoffatome sowohl einer organischen als unorganischen Säure von zwei oder mehr Elementen, aus der Sättigungsfähigkeit allein herzuleiten, falls die anderen Methoden nicht angewandt werden konnten; dies hatte zur Folge, daß die zusammengesetzten Atome aller aktiven wasserfreien Säuren in Berzelius' System vorzugsweise äquivalente Mengen ausdrückten, nämlich Mengen, die sich mit gleichen Quantitäten von Wasser oder irgend einer anderen Basis verbanden, nur mit Ausnahme der als anomal bezeichneten wasserfreien Säuren des Phosphors und des Arsens, deren zusammengesetzte Atome als 1, 2 oder 3 Atome der anderen Säuren angesehen wurden, je nachdem sie sich mit der ein-, zwei- oder dreifachen Menge Wassers oder einer anderen Basis verbanden, wie sich die Atome der Schwefel-, schwefligen, Kohlen-, Salpeter-, Chlor-, Perchlor-, Essig-, Oxalsäure usw. vereinigten.

Die zusammengesetzten Atome aller Salze, wenn man unter die Salze die des Wassers zählt, d. h. die gewöhnlichen Säuren, mußten nach ihm die Atome der wasserfreien Säuren und Basen nebeneinander enthalten, und deshalb waren die Gewichte der Salzatome gleich der Summe der Atomgewichte der wasserfreien Säuren und der Basen, was auch die Anzahl der Elementaratome wäre, die den einen und den anderen zugeschrieben war. Darüber hegte Berzelius nie den geringsten Zweifel, niemals die geringste Unschlüssigkeit, er konnte nicht einmal verstehen, daß man einen Beweis dafür fordern könnte, denn dies bildete die Grundlage und sozusagen die Quintessenz der dualistisch-additionellen Theorie, die mit allen seinen Ideen, allen seinen Meinungen unzertrennlich verbunden war.

Während seines langen wissenschaftlichen Lebens bewahrte er beständig die Auffassung, die er in seiner ersten Darstellung der Atomtheorie mit den nachfolgenden Worten ausdrückte und die er in all seinen späteren Abhandlungen treu wiederholte.

„Wenn Atome von zwei verschiedenen Körpern verbunden sind, entsteht ein zusammengesetztes Atom, wobei wir annehmen, daß diese die Verbindung bewirkende Kraft die Wirkung aller jener Umstände weitaus übertrifft, welche die verbundenen Atome mechanisch zu trennen trachten.

Dieses zusammengesetzte Atom muß in mechanischer Hinsicht als ebenso unzersetzbar angesehen werden wie das elementare Atom.

Diese zusammengesetzten Atome verbinden sich mit anderen zusammengesetzten Atomen, woraus noch komplexere Atome entstehen. Wenn diese miteinander zusammentreten, bilden sie Atome von einer noch komplizierteren Zusammensetzung. Es ist überaus wichtig, diese verschiedenen Atome zu unterscheiden. Wir werden sie in Atome erster, zweiter, dritter Ordnung usw. einteilen.“ (Essai sur la théorie des proportions. Paris 1819, S. 26.)

Außer den beiden eben angeführten Hauptmethoden, um die Anzahl Sauerstoffatome bei den wasserfreien Säuren zu zählen, griff Berzelius oft zu anderen Hilfsmethoden, besonders wenn die zwei ersten nicht gleichzeitig angewandt werden konnten oder zur wechselseitigen Kontrolle nicht ausreichten.

Im Falle einiger wasserfreien Säuren, bei denen die erforderlichen Angaben zur direkten Bestimmung der wahrscheinlichen Anzahl Sauerstoffatome ihrer zusammengesetzten Atome aus der Oxydationsreihe fehlten, teils weil sie als Säuren die einzigen Oxydationsgrade der bezüglichen Radikale darstellten, teils aus anderen Gründen, hier ergänzte er dieses Fehlen manchmal durch das Studium der Schwefelverbindungsreihe, in der nicht selten Stellen existierten, die denjenigen entsprachen, welche in der Reihe der Sauerstoffverbindungen fehlten; öfters behalf er sich mit der Analogie dieser mit anderen Säuren, von denen man die Anzahl Sauerstoffatome hatte bestimmen können, indem man verschiedene Gesichtspunkte zugleich heranzog.

Er trachtete sogar, jenes Unbestimmte und Unsichere, das in der Schätzung solcher Analogien lag, zu vermindern, indem er aus den bekannten Tatsachen und aus mehr oder weniger wahrscheinlichen Hypothesen einige allgemeine Regeln über die beschränkte Anzahl der in Verbindung tretenden Atome sowie über das Verhältnis zwischen dieser Zahl und den Eigenschaften der entstehenden Verbindungen folgerte.

Schon bei den ersten Schritten in der Anwendung der atomistischen Theorie, bei der Interpretierung der chemischen Tatsachen fand

er den Beweis, daß „die Körper von unzertrennlichen Atomen gebildet sind, als unzureichend; denn,“ setzt er fort, „daraus würde nicht folgen, daß die Phänomene der chemischen Proportionen, besonders diejenigen, die wir in der anorganischen Welt beobachtet haben, notwendig stattfinden müssen. Es bedarf noch der Existenz gewisser Gesetze, welche die Zusammensetzung der Atome regeln und ihrer Anzahl gewisse Grenzen setzen; denn es leuchtet ein, daß, wenn eine unbestimmte Anzahl Atome eines Elements sich mit einer gleichfalls unbestimmten Anzahl von Atomen eines anderen Elementes verbinden könnte, dann eine ebenso unendliche Anzahl von Verbindungen entstehen würde, zwischen denen der Unterschied in den bezüglichen Mengen der bildenden Prinzipien so klein wäre, daß er sich unseren Forschungen entziehen würde. . . . In der Kenntnis der Gesetze, nach welchen die Verbindungen sowohl der einfachen als der zusammengesetzten Atome in der anorganischen Welt begrenzt sind, besteht die Theorie der chemischen Proportionen.“

Wir kennen die Ursache der Grenzen nicht, welche den Verbindungen der Atome untereinander gezogen sind, und wir können noch keine annehmbare Hypothese auf diesen Gegenstand hin wagen. Vielleicht wird dieses Kapitel zukünftig aus dem Studium der geometrischen Form der zusammengesetzten Atome neues Licht empfangen.“

Aus den letzten Worten ersieht man leicht, daß die Ideen Wollastons, welche durch die von mir S. 20 angeführten Worte ausgedrückt und in derjenigen Abhandlung enthalten sind, aus welcher Berzelius die erste Kenntnis der Atomtheorie schöpfte, in seinem Geist nicht unwirksam geblieben waren¹⁾. Außerdem war er davon überzeugt, daß diese Gesetze über die Anzahl der zusammentretenden

¹⁾ Ich will hier eine Anmerkung anführen, die Berzelius auf S. 24 seiner Untersuchungen über die Theorie der chemischen Proportionen (Paris 1819) machte, um zu beweisen, wie er nach allen Seiten hin die von Wollaston angedeutete (siehe S. 20) geometrische Atomhypothese entwickelte und diskutierte und die Aufmerksamkeit der Chemiker auf das Studium jener Tatsachen richtete, die später zur Entdeckung des Isomorphismus und der Beziehungen zwischen den Atomvolumen führten und die vielleicht bald eine Theorie herbeiführen werden, welche die atomistische Konstitution mit der kristallinen Form der Verbindungen in Beziehung bringt.

„Was die relative Größe der einfachen Atome betrifft, haben wir keine festen Gründe, um unsere Annahmen zu stützen. Es ist möglich, daß alle von derselben Größe sind, aber in diesem Falle ist schwer zu ergründen, warum sie nicht gleich schwer sind, um so mehr, als die Versuche Newtons über das Pendel zeigen, daß dieselbe Menge Materie gleich schwer ist, und

Atome den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Verbindungen und ihrer Konstitution enthalten und erklären müßten. „Die Anzahl der einfachen Atome in einem zusammengesetzten Atom,“ sagte er, „muß notwendig auf die Form eines solchen zusammengesetzten Atoms und folglich auf seine Eigenschaften wirken; es ist erlaubt zu glauben, daß die Oxyde, welche dieselbe Anzahl Sauerstoffatome enthalten, einige allgemeine Eigenschaften gemeinsam haben, die sie von denen mit mehr oder weniger Sauerstoffatomen unterscheiden, und aus denen man bei Ermanglung anderer Angaben mit genügender Wahrscheinlichkeit auf die in einigen Verbindungen enthaltenen Sauerstoffatome schließen kann.“

Die strenge, induktive Logik hätte gewiß erfordert, daß die Anzahl der in einer sehr großen Anzahl von Verbindungen enthaltenen Atome auf sicherer Grundlage einwandfrei festgestellt worden wäre, um dann die Gesetze zu gewinnen, welche diese Anzahl und ihre Beziehungen zu den Eigenschaften der Körper regeln. Aber der Stand der Wissenschaft in dem Augenblicke, als Berzelius die Anwendung der Atomtheorie vorzunehmen begann, erlaubte ihm nicht, diese strenge Methode zu befolgen. „Da er keinen einzigen Ausgangspunkt zur Bestimmung

bei den Atomen kann die Schwierigkeit nur durch die Porosität des Stoffs erklärt werden. Es ist auch möglich, daß sie innerhalb gewisser Grenzen von verschiedener Größe sind, und daher kann der Unterschied in den regelmäßigen Formen, welche die meisten anorganischen Verbindungen annehmen, herrühren; denn wenn alle Atome dieselbe Größe hätten, müßte eine gleiche Zahl verschiedener Atome, in ähnlicher Weise verbunden, den zusammengesetzten Atomen eine ähnliche Form erteilen; so daß z. B. die integrierenden Moleküle des wasserfreien schwefelsauren Kalks, des schwefelsauren Baryts und des schwefelsauren Strontians alle dieselbe Form haben müßten, da die Anzahl ihrer Atome und ihre Verbindungsweise wahrscheinlich gleich ist.

Zu gleicher Zeit handelt es sich darum zu wissen, ob die Größe (Volumen) dieser Atome im Verhältnis zu ihrem Gewichte steht, was schwer anzunehmen geht, denn in diesem Falle würde das Atom des Platins 182,5mal, dasjenige des Sauerstoffs 15mal größer als das des Wasserstoffs sein. Wir finden dagegen, daß wenn das Wasser, das wir als aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff bestehend betrachten, kristallisiert, die Kristalle dieselben Winkel annehmen, die aus der Nebeneinanderstellung von drei Kugeln gleicher Größe entstehen würden, oder die in einer Kristallform vorkommen, welche aus der Vereinigung vieler aus gleichen Kugeln gebildeten Moleküle entstehen. Will man also die verschiedenen Gründe erwägen, die unseren diesbezüglichen Hypothesen zugrunde liegen könnten, so wird sich keine finden, welche die Wage nach einer Seite hin sinken läßt; das fortgesetzte Studium der Kristallotomie, der primitiven Formen und der integrierenden Moleküle wird ohne Zweifel unsere Kenntnisse in diesem Punkte mit der Zeit erweitern.“

der Atomanzahl in den Verbindungen hatte entdecken können (ich drücke mich hier mit seinen eigenen oben angegebenen Worten aus), mußte er eine Menge indirekter Betrachtungen zusammentragen und denjenigen Schluß annehmen, der mit allen gleichzeitig stimmte,“ und oft mußte er unter diesen Betrachtungen einige Annahmen über die Grenzen der in Verbindung tretenden Atome und über den Zusammenhang einer solchen Anzahl mit den Eigenschaften der Verbindungen machen. Dabei scheint es wirklich, daß er sich im Kreislaufe bewegte, als er zur Bestätigung der in einigen Verbindungen angenommenen Atome jene Gesetze anführte, die er später aus der Vergleichung derselben Zahlen bekräftigt fand. Man darf aber Berzelius nicht vorwerfen, daß er anfangs aus einer kleinen Anzahl besonderer Tatsachen Schlüsse gezogen und sich bemüht hatte, ihre Gesetze und Gründe durch Erfindung von Hypothesen zu erraten; denn auf diese Weise wird der Fortschritt der Wissenschaft gefördert und werden neue Forschungsgebiete eröffnet, besonders in der Chemie¹⁾, in der sich die Tatsachen nur dem zeigen, der sie sucht. Wichtig ist es, den aus wenigen Tatsachen gezogenen Schlüssen und den Hypothesen nur einen solchen Wahrscheinlichkeitsgrad zu geben, wie sie ihn haben, und man darf keineswegs an ihnen hartnäckig festhalten, ohne sie modifizieren oder fallen lassen zu wollen, wenn es der Fortschritt der Wissenschaft erfordert. Diese Maxime befolgte und predigte Berzelius stets, wie man leicht den folgenden Auszügen aus der Einleitung seines mehrmals angeführten Buches Ueber die Theorie der Proportionen entnehmen kann.

„Es ist unmöglich, die Kenntnis einer Menge Phänomene zusammenzufassen, ohne sie unter allgemeine Gesichtspunkte zu bringen, und wenn man diese Verhältnisse gefunden hat oder gefunden zu haben glaubt, ist es ebenso unmöglich, keine Hypothesen über ihre Ursachen aufzustellen. Diese Denkweise diene mir als Entschuldigung, wenn ich in den nächsten Zeilen die Mitteilung einer kleinen Anzahl von Tatsachen und von Gesetzen, welche diese Tatsachen zu regeln scheinen, mit einer großen Anzahl Vermutungen über ihre inneren Ursachen vermischt habe.

¹⁾ Folgende Worte Berzelius' enthalten sowohl damals als auch heute gültige Wahrheiten: „Man kann dem menschlichen Urteil die Fähigkeit nicht absprechen, aus indirekten Umständen die Existenz von Tatsachen zu induzieren, die augenblicklich nicht direkt bewiesen werden können. Zwar kann man von dieser Fähigkeit einen übertriebenen Gebrauch machen, doch soll diese Befürchtung ihre Anwendung in der Chemie nicht ganz ausschließen, wo sie notwendiger als in vielen anderen Wissenschaften ist.“ (Essai sur la théorie des proportions chimiques. Paris 1814, S. 121.)

Ich lege diesen Vermutungen keine größere Bedeutung bei, als einer jeglichen Hypothese zukommt; ich bin nicht ganz überzeugt, daß sie dem inneren Wesen der Sachen entsprechen, nur habe ich ihre Möglichkeit zeigen wollen. Viele andere Annahmen werden gewiß mit der Zeit auftauchen; das Feld, wo die Versuche aufhören, ist so weit, die individuellen und divergenten Auffassungen der Gelehrten führen die einzelnen auf so verschiedene Wege, daß sich sehr viele der Wahrscheinlichkeit entsprechende Erklärungsweisen bilden werden.

Die einzig richtige Art, die Theorie der Wissenschaft zu studieren, wird wie bisher sein, alle verschiedenen Mittel zu suchen, um die Phänomene zu erklären, ihre Wahrscheinlichkeiten zu vergleichen, doch darf man nie überzeugt sein, daß eine auch sehr wahrscheinliche Erklärung sicher sei; sonst wird man zwischen dem, was wir als sicher und dem, was wir als einfach wahrscheinlich kennen, nie die Grenzen ziehen können, und jeder theoretische Versuch würde uns irreführen. Es gilt von den Hypothesen im Reich der Wissenschaft dasselbe wie von den Gerüchten in der Politik; sie haben immer eine gewisse Basis, die sie wahrscheinlich machen, doch wäre es gefehlt, ihnen vollen Glauben zu schenken, bevor sie ganz bestätigt sind.

Viele englische Gelehrte haben mir vorgeworfen, allgemeine Schlüsse aus einer zu kleinen Anzahl besonderer Tatsachen gezogen zu haben. Dieser Vorwurf ist nicht ganz grundlos, doch wer eine Forschung beginnt, muß ihn zu tragen wissen. Unser einziger Ausweg ist, aus der gewonnenen Erfahrung allgemeine Schlüsse zu ziehen, und letztere dann durch die neu erlangte Erfahrung zu kontrollieren, wodurch unsere Schlüsse manchmal bestätigt, manchmal entwertet werden.“

Diesen guten Maximen wissenschaftlicher Logik blieb er treu genug (nur nicht in dem, was mit seinem, für ihn diskussionslos als sicherer Ausgangspunkt geltenden additionellen Dualismus in engem Zusammenhang stand); mehrfach modifizierte und änderte er völlig seine Annahme über die Gesetze betreffs der Grenzen der in Verbindung tretenden Atomzahlen und betreffs des Einflusses dieser Anzahl auf die chemischen Eigenschaften der entstehenden Produkte; so gelangte er nach und nach zu einem System von Formeln und Atomgewichten der Elemente, das alle bekannten Tatsachen in Betracht zog und in der wahrscheinlichsten Weise erklärte, soweit es seine unerschütterliche Anhänglichkeit an den additionellen Dualismus gestattete.

Wohl beeinflussten diese angedeuteten Modifikationen einige Teile der Theorie der Proportionen, die den Metalloxyden zugewiesene Kon-

stitution und auch einigermaßen die Art der Bestimmung der Radikalmenge im Atom mancher Säuren, doch nie die Bestimmung der Anzahl der Sauerstoffatome, die in solchen zusammengesetzten Atomen enthalten sind, und folglich ebensowenig die Bestimmung der Gewichte der letzteren mit Bezug auf dasjenige des Sauerstoffs.

Seine diesbezüglichen Folgerungen setzten nur die zwei Hypothesen voraus:

I. Als Zahl der Sauerstoffatome in einer Säure ist diejenige zu betrachten, welche in der einfachsten Weise und mit ganzen Zahlen, gleichzeitig sowohl die Verhältnisse zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Basen bei den verschiedenen Salzen, als auch die Verhältnisse zwischen den verschiedenen, mit demselben Gewicht Radikal in der Säure und in den anderen Endgliedern der Oxydationsreihe verbundenen Sauerstoffmengen ausdrückt.

II. Die Säuren, die eine gewisse Summe allgemeiner Eigenschaften gemeinsam haben, enthalten dieselbe Anzahl Sauerstoffatome.

Die von Berzelius anfangs, wie Dumas mit Recht sagte, dem Gefühl nach erratenen Analogien wurden später größtenteils bestätigt und stellten im Vereine mit dem Isomorphismus von Mitscherlich sichere Merkmale dar; außerdem dienten sie meistens als Hilfsmethoden, um die einer Säure schon zugeschriebene atomistische Konstitution wieder zu kontrollieren, und in den seltensten Fällen bildeten sie das einzige oder das hauptsächlichste Deduktionsargument.

Die auf S. 39 angestellten Erörterungen über den Umstand, daß nämlich die Gewichte der zusammengesetzten Atome der Säuren und die darin angenommene Anzahl Sauerstoffatome den Grundstein des Formelgebäudes¹⁾ von Berzelius in der unorganischen und organischen Chemie bildeten, werden durch das eben Gesagte in ihren Beweggründen klarer, und die obigen Darlegungen werden ferner bei Beschränkung auf ihre tatsächliche Grenze den Anteil beleuchten, den in der Einheitlichkeit seines Systems die von ihm vorgezogene Regel zur Deduktion der Gewichte der zusammengesetzten Atome der Säuren aus der Sättigungsfähigkeit einnahm. In der Fortsetzung dieser Abhandlung, und besonders bei Erörterung der Anwendung der Atomtheorie auf die organische Chemie und des Entstehens der von Gerhardt als Ausgangspunkt für seine Reform benutzten Formeln, wird es dem

¹⁾ Wenn ich hier und anderswo von Formeln spreche, so meine ich die von solchen Formeln dargestellten Begriffe, nämlich die Konstitution und das den Atomen der zusammengesetzten Körper zugeschriebene Gewicht und deshalb auch die Theorien und die Betrachtungen, auf die jene sich gründen.

Leser klar werden, warum ich mich so lange bei diesem Gegenstand aufhielt und weshalb ich mich sogar zu Umschweifen verleiten ließ.

Es bleibt mir noch übrig, einige Worte über die Bor- und die Kieselsäure zu sagen. Diese boten Berzelius die geringste Anzahl Daten, um das Gewicht und die Konstitution ihrer Atome zu bestimmen. Er konnte sich nicht auf die Oxydationsreihe berufen, weil sie die einzigen gut definierten Verbindungen des Sauerstoffs mit dem Bor und dem Silizium waren, die er kannte; die Anzahl Salze, die sie, besonders die Kieselsäure, mit denselben Basen bildeten, war so groß und ihre Zusammensetzung so verschieden, daß sie mit derselben Einfachheit erklärt werden konnten, ob man der Säure 1, 2, 3 oder 6 Sauerstoffatome zuschrieb. Es war zum Beispiel nicht leicht zu sagen, welches von den Silikaten das mehr oder weniger neutrale wäre. Weder die eine noch die andere bot ihm eine genügende Summe von Analogien mit anderen Säuren; nicht einmal nach der Entdeckung des Isomorphismus hatte er Angaben, die seine Ungewißheit verminderten; und den Daten, welche aus der Dampfdichte der zusammengesetzten Körper deduziert waren, gab er einen ganz sekundären Wert, wie wir weiter unten noch sehen werden. Er griff zur Hypothese, die ihm die einfachste schien und nahm sowohl in der Borsäure¹⁾ als auch in der Kieselsäure 3 Sauerstoffatome an. Zur Stütze dieser Annahme führte er für die Borsäure die Zusammensetzung der Doppelfluoride an, bei denen das Fluor des Borfluorids das Dreifache von dem des Metallfluorids ausmacht, und er verstieß diesmal gegen das von Dumas hinsichtlich der Dampfdichte des Borfluorids und Borchlorids aufgestellte Argument nicht; bei der Kieselsäure betrieb er sich hauptsächlich auf die zwischen der doppelschwefelsauren Tonerde sowie dem doppelschwefelsauren Kali (Alaun) und der Doppelverbindung von Tonerde und Kalisilikat (Feldspat), seiner Meinung

¹⁾ Berzelius glaubte anfangs, daß in der Borsäure 6 Sauerstoffatome enthalten wären, weil er den Borax als das Prototyp der neutralen Borate aufgestellt hatte; er wurde anderer Meinung, als er viele Borate kennen lernte, in denen der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem der Basis betrug, nämlich das von Woehler entdeckte Magnesiumsalz, das von Rose erhaltene Silbersalz und das Natriumsalz, das er selbst durch Einwirkung des Borax auf das kohlen-saure Natron sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege herstellte. Dann betrachtete er den Borax als ein Doppelsalz (saurer Salz), trotzdem er wie die doppeltkohlen-sauren Salze der Alkalimetalle alkalisch reagiert. Das hier Angeführte beweist immer mehr, wie er die Argumente vorzog, die aus dem Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Basis in den wirklichen neutralen Salzen folgten.

nach der verbreitetsten Kieselerdeverbindung im anorganischen Reich, herrschende Analogie in der Zusammensetzung. Wenn man im Silizium 3 Sauerstoffatome annimmt, wird die Zusammensetzung des Feldspats $\text{KO}, \text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_3$ derartig ausgedrückt, daß man, „wenn man das Silizium mit dem Schwefel vertauscht, den Alaun (trocken) erhält“ = $\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$. „Wenn man dagegen annehmen wollte, daß die Kieselsäure 2 Sauerstoffatome enthält, würde die Formel des Feldspats $2\text{KO}, 3\text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3, 9\text{SiO}_2$ sein, dessen letztes Glied 2 Atome Basis und 9 Atome Säure enthält. Nun bieten die anderen bisher bekannten Verbindungen kein Beispiel von einer solchen Zusammensetzung“ (Traité de Chimie, Bruxelles 1838, Bd. 2, S. 269). Dieser Betrachtung legte er so viel Wert bei, daß er jeden anderen, aus anderen Tatsachen gezogenen Schluß zurückwies. „Wenn wir,“ sagte er weiter, „unsere Aufmerksamkeit auf die Verbindungen des Siliziums mit den Halogenen, besonders mit dem Fluor richten und die Proportion in Betracht ziehen, nach welcher das Fluorsilizium sich mit anderen fluorsauren Salzen verbindet, fühlt man sich sehr geneigt, das Fluorsilizium als eine Verbindung von 4 Atomen Fluor und 1 Atom Radikal zu betrachten und folglich in der Kieselsäure 2 Sauerstoffatome anzunehmen, so daß nur die absurde Formel des Feldspats, zu der eine solche Hypothese uns führt, imstande ist, ihre Annahme zu verhindern. Wie dem auch sei, man weiß wirklich nicht, warum diese Verbindungen (doppelfluorsaure Salze) beim Bor dasselbe Resultat wie die Säure geben, während bei der Kieselsäure das Gegenteil in einer so offenen Weise geschieht.“ Es ist aber zu bemerken, daß Berzelius, obgleich er dem Argument der Zusammensetzung des Feldspats einen so hohen Wert zuschrieb, der daraus gezogenen Folgerung nur einen mittelmäßigen Wahrscheinlichkeitswert beilegte, wie aus folgenden Worten ersichtlich ist: „Die Bestimmung der Anzahl Atome bei der Kieselsäure ist mit großer Ungewißheit behaftet und ist sozusagen allein auf wahrscheinliche Annahmen gegründet.“ Außerdem war die der Kieselsäure zugeschriebene Konstitution von den anderen Teilen seines Formelsystems unabhängig und konnte folglich ohne Beeinträchtigung des Ganzen verändert werden. In der Tat, als zu den von Gaudin¹⁾, Kühn²⁾, Einbrodt³⁾, Nau-

¹⁾ Ann. de Chimie et de Physique Bd. LII (1833), S. 113. — Untersuchungen über die innere Beschaffenheit der definierten anorganischen Körper usw.

²⁾ Stöchiometrie III.

³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 333.

mann¹⁾, Brooke, Miller, Gmelin und von mir gebrachten Argumenten, zugunsten der Formel SiO_3 , der von Marignac²⁾ entdeckte Isomorphismus der fluorkieselsauren Salze mit den fluorzinnsauren Salzen und der von Gustav Rose³⁾ in gewissen Fällen bewiesene Isomorphismus von Zinn- und Kieselsäure hinzutrat, da glaubten die treuesten Anhänger des atomistischen Systems von Berzelius, dessen System zu vervollständigen, indem sie die von ihm für das Silizium gewählte Formel verließen und dafür diejenige mit 2 Sauerstoffatomen annahmen.

Um dies zu bewirken, hatte der im Jahre 1833 von Baudin gegebene Beweis mittels der schon bekannten Gasdichten des fluorsauren und salzsauren Siliziums, hatte der von mir im Mai 1858 gelieferte Beweis nicht genügt, bei dem ich die Bestimmungen der Dampfdichten der Kieselsäureester und deren Bildung durch die Wirkung chlorsauren Siliziums auf die Alkohole benutzte; denn beide Beweise waren auf die direkte und strenge Anwendung der Theorie Avogadros und Ampères gestützt, nämlich auf die Theorie der Proportionalität der molekularen Gewichte mit den Gasdichten sowohl bei den einfachen als bei den zusammengesetzten Körpern; und diese Theorie war, wie wir in der Fortsetzung noch nachweisen werden, bis dahin nicht allgemein angenommen und von keinem anderen Chemiker streng angewandt worden; nicht einmal von Dumas, der sich auf die Durchforschung jener Formel beschränkt hatte, welcher einfachere numerische Verhältnisse zwischen den Volumen der Bestandteile und der Verbindungen entsprachen, Dumas, der die Berzeliussche Formel SiO_3 der anderen SiO oder Si_2O_2 vorzog und auch auf dieser nicht bestand⁴⁾; und nicht einmal von Gerhardt, der für die Kieselsäure die von Dumas vorgeschlagene und von Ebelmen⁵⁾ ange-

¹⁾ Mitteilung über die Dampfverdichtungen. Nuovo Cimento Bd. VII, Mai 1858.

²⁾ Archives des sciences physiques et naturelles Nouvelle période tome 2^o (Juni 1858), S. 89.

³⁾ Ueber den Isomorphismus der Zinnsäure, der Kieselsäure und der Zirkonsäure (Zirkonoxyd). Pogg. Ann. d. Physik u. Chem. Bd. CVII (1859), S. 602. Rose bewies den Isomorphismus der Zinnsäure mit der Verbindung ZrO_2SiO_2 (Zirkon oder Hyazinth).

⁴⁾ Dumas stellte das Aequivalent des Siliziums mit der Zahl 21 dar, und adoptierte folglich für die Kieselsäure die Formel SiO_3 (Compt. rend. de l'Acad. des sciences, séance du 9 nov. 1857). Dies ging so weit, daß er die Theorie Avogadros und Ampères ganz aufgegeben hatte, die Theorie, die seine ersten Arbeiten über die Dichte der Dämpfe veranlaßt hatte.

⁵⁾ Ann. de Chimie et de Physique Bd. XVI, III. Serie, S. 129.

nommene Formel SiO gebrauchte und die Theorie Avogadros nur in einigen Fällen und indirekt anwandte und sie sogar im allgemeinen in der deutlichsten Weise bekämpfte¹⁾. — Um die Formel SiO_2 in Aufnahme kommen zu lassen, galten bei den Chemikern einzig Gründe derselben Art, wie jene, die Berzelius bei der Wahl seiner Formeln leiteten.

Mit dem Fortschritt der Wissenschaft geschah es, daß einerseits der Isomorphismus der Verbindungen des Siliziums mit denen des Zinns das Gewicht der Argumente vergrößerte, die aus der Zusammensetzung der fluorkieselsauren Salze deduziert wurden und die von Berzelius selbst zugunsten der Formel SiO_2 hervorgehoben worden waren, andererseits verminderte die Diskussion über die Zusammensetzung der kieselsauren Salze den Wert des einzigen, von ihm aus der Zusammensetzung des Feldspats hergeleiteten Arguments zugunsten der anderen Formel SiO_3 : mit Recht kann man also sagen, wenn Berzelius bis zum Jahre 1858 gelebt hätte, so würde sich in seinem Geiste die Meinung befestigt haben, daß die Kieselsäure 2 und nicht 3 Sauerstoffatome enthalte. Daß man durch die Anwendung der Theorie Avogadros auch in diesem Falle zu demselben Schlusse gelangte, zu dem die rein chemischen Gründe und der Isomorphismus führten, zeigt sich auch noch an anderen Beispielen, wo die Ergebnisse dieser Theorie mit allen physikalischen und chemischen Angaben übereinstimmen, wenn sie nur frei vom Vorurteil des additionellen Dualismus gedeutet werden, und sie trugen deshalb mehr als die physikalisch-mathematischen Demonstrationen dazu bei, das Vertrauen der Chemiker, von 1858 an, immer mehr zu erringen. Dies werden wir an einer angezeigteren Stelle bei der Fortsetzung dieser Abhandlung nachweisen. Indessen werde ich die Vorstellung dieses Haupttheiles des Berzelius'schen Formelsystems, der sich auf die Anzahl der Sauerstoffatome bei den Säuren und auf die Gewichte ihrer zusammengesetzten Atome bezieht, mit einigen numerischen, aus irgend einer Ausgabe seines Handbuchs der Chemie gezogenen Beispielen schließen, womit ich vieles aus dem Folgenden kürzer zum Ausdrucke bringen zu können vermeine. (Siehe Tabelle S. 58.)

¹⁾ Diese Andeutung genügt, um die Wahrheit dessen zu beweisen, was ich in meinem Briefe an De Luca vom 12. März 1858 sagte und auf dem chemischen Kongreß von 1860 in Karlsruhe ausführlicher auseinandersetzte: nämlich daß es ein Irrtum ist, sowohl Gerhardt als Wiederhersteller der Theorie Avogadros zu betrachten, als zu glauben, daß er sich zum atomistischen System von Berzelius wieder bekehrt hätte.

Namen der Säure	Anzahl der in ihrem zusammengesetzten Atom angenommenen Sauerstoffatome	Gewicht einer solchen Sauerstoffatomanzahl, wenn das Gewicht eines einzigen Sauerstoffatoms = 100 ist	Gewicht des Radikals in Verbindung mit dem vorhergehend angegebenen Gewicht an Sauerstoff	Gewicht des zusammengesetzten Atoms der Säure, natürlich mit Bezug auf das Sauerstoffatom = 100
Wasser	1	100	+ 12,48	= 112,48
Salpetersäure	5	500	+ 177,04	= 677,04
Salpetrige Säure	3	300	+ 177,04	= 477,04
Chlorsäure	5	500	+ 442,65	= 942,65
Chlorige Säure	3	300	+ 442,65	= 742,65
Phosphorsäure	5	500	+ 392,28	= 892,28
Phosphorige Säure	3	300	+ 392,28	= 692,28
Arsensäure	5	500	+ 940,08	= 1440,08
Arsenige Säure	3	300	+ 940,08	= 1240,08
Schwefelsäure	3	300	+ 201,16	= 501,16
Schweflige Säure	2	200	+ 201,16	= 401,16
Selensäure	3	300	+ 494,58	= 794,58
Selenige Säure	2	200	+ 494,58	= 694,58
Kohlensäure	2	200	+ 76,44	= 276,44
Oxalsäure	3	300	+ 152,88	= 452,87
Borsäure	3	300	+ 136,20	= 436,20
Tonerde	3	300	+ 342,33	= 642,33

Ich werde nun die Gründe angeben, weswegen die im zusammengesetzten Atom der Säuren vorkommende Radikalmenge, die von den Anhängern Daltons und Wollastons immer als ein einfaches Atom betrachtet wurde, von Berzelius statt als einziges Atom nun als Summe zweier Atome angesehen wurde, und ich werde mich bemühen, die Wirkungen dieser Anschauung auf sein ganzes Formelsystem, d. h. auf die Art, wie er die atomistische Theorie entwickelte und anwandte, klar auseinanderzusetzen.

Fast gleichzeitig bekam Berzelius Nachricht von der atomistischen Theorie Daltons und von dem Volumengesetz Gay-Lussacs, welch letzteres am Schlusse der Abhandlung „Ueber die Verbindung der gasförmigen Substanzen miteinander“, der philomathischen Gesellschaft von Paris den 31. Dezember 1808 vorgelesen und 1809 herausgegeben (Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, Paris 1809, Bd. 2, S. 207), folgenderweise zusammengefaßt wurde:

„Ich habe in dieser Abhandlung gezeigt, daß die Verbindungen der gasförmigen Substanzen miteinander immer in den einfachsten Verhältnissen geschehen und derartig, daß, wenn man das Volumen der

einen als Einheit setzt, das andere 1 oder 2 oder höchstens 3 beträgt. Diese Volumenbeziehungen bemerkt man bei den festen und flüssigen Substanzen nicht (l. c. S. 233). Die scheinbaren Zusammenhänge des Volumens bei den Gasverbindungen haben auch einfache Beziehungen zu dem Volumen eines dieser Gase, und diese Besonderheit ist auch den gasförmigen Substanzen eigen“ (l. c. S. 234).

In demselben Band folgt die Abhandlung Ueber Dampf und Gas der salpetrigen Säure (Stickstoffdioxid) als eudiometrisches Mittel betrachtet, und unmittelbar darauf finden sich 2 Tafeln (S. 252) mit der Zusammenfassung aller Versuche, aus denen jenes Gesetz deduziert worden war; die eine dieser Tafeln gibt eine Uebersicht Ueber die Dichten der verschiedenen einfachen oder zusammengesetzten gasförmigen Substanzen, in der die experimentell festgestellten Dichten der Verbindungen mit den mittels der Proportion der Elemente aus der Volumenkontraktion gewonnenen Dichten verglichen werden; die andere Tafel enthält Daten Ueber die Proportionen vieler Verbindungen, deren Elemente gasförmig sind, in Volumen und in Gewichten ausgedrückt.

In seinem mehrmals zitierten, in den Annales de Chimie im Januar 1811 (Bd. 77, S. 76) erschienenen Briefe an Berthollet schrieb Berzelius über diesen Punkt folgendes:

„Erst letztens habe ich Gelegenheit gehabt, das interessante Werk des Herrn Gay-Lussac über die Volumina der Gase bei ihrer Verbindung zu lesen. Es leuchtet ein, daß diese Versuche einen Teil der Ideen, welche ich Ihnen mitzuteilen die Ehre hatte, bestätigen.“

Er schätzte sie tatsächlich sehr hoch. In der ersten Periode (von 1809—1813), während der er sich mit der Sammlung experimenteller Angaben über die chemischen Proportionen befaßte, machte er viel Gebrauch von den Resultaten Gay-Lussacs über die relativen Volumina und die Dichten der zusammentretenden Basen, um damit die Gewichtszusammensetzung einiger Körper zu berechnen und um die mit Hilfe verschiedener Methoden gewonnenen Rechnungsergebnisse anderer Forscher zu bestätigen oder richtigzustellen. In der darauffolgenden Periode, als er dank der Anwendung der atomistischen Theorie zur Erforschung der Ursache des gesammelten Tatsachenmaterials schreiten konnte, nahm er sich vor, gleichzeitig die Beziehungen zwischen den von Proust, Wenzel, Richter, Dalton und den von ihm selbst entdeckten Gewichten und jenen so einfachen, von Gay-Lussac bei den Volumen im gasförmigen Zustande gefundenen Werten festzustellen.

Diese Absicht verwirklichte und entwickelte er in seinem Versuch über die Ursache der chemischen Proportionen und über einige damit verbundene Umstände, mit dessen Veröffentlichung er im November 1813 in Thomsons Journal begonnen hatte.

Zu diesem Zweck machte er sich eine von Dalton übernommene Idee zu eigen, die Dalton viele Jahre vorher angestrebt, dann verworfen und bekämpft hatte, daß nämlich gleiche Gasvolumina bei gleichen Temperatur- und Druckzuständen eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten.

Die physikalischen Eigenschaften der Körper im gasförmigen Zustand, deren viele von Dalton entdeckt oder erraten worden waren, ließen bei ihm, wie bei fast allen Physikern, die Idee von getrennten und in Abständen voneinander befindlichen Teilchen aufkommen, von Partikeln, die sich im gasförmigen Zustand zurückstoßen, im flüssigen und im festen Zustande anziehen. Bemüht, diese Idee über die physikalische Konstitution der Körper mit der Erklärung der chemischen Phänomene in Einklang zu bringen, stellte sich Dalton vor, daß jene Teilchen, aus deren verschiedener wechselseitiger Wirkung die mechanischen Eigenschaften der Körper in den verschiedenen Aggregatzuständen resultierten, gerade diejenigen seien, die sich unverändert vereinigen oder aneinanderlagern, um die Teilchen der zusammengesetzten Körper zu bilden, welche letztere Teilchen sich hinsichtlich der physikalischen Wirkungen in ganz ähnlicher Weise verhielten, wie die der einfachen Körper.

Beiden gab er also ohne Unterschied den Namen Moleküle und Atome, ohne auch nur im entferntesten die Möglichkeit geahnt zu haben, daß das physikalische und das chemische Atom nicht immer ein und dasselbe wären.

Aus den rein chemischen Tatsachen trachtete er die verschiedenen relativen Gewichte dieser Atome sowohl bei den einfachen als bei den zusammengesetzten Körpern zu deduzieren, und diese Gewichte benutzte er so in seinen theoretischen Betrachtungen über die physikalischen und über die chemischen Eigenschaften. Da überdies Dalton so sehr dazu beigetragen hatte, die Geschichte der Gase und die Vorstellung von ihrer ähnlichen physikalischen Konstitution aufzuklären, konnte ihm die Vermutung nicht entgehen, welche von der gleichen Kompressibilität und Zusammendrückbarkeit der verschiedenen Substanzen im gasförmigen Zustand eingegeben wurde, daß nämlich während dieses Zustandes die Entfernung der physikalischen Atome, wenn sie der Kohäsionswirkung entzogen sind, nicht von ihrer Be-

schaffenheit, sondern nur von der Temperatur und dem Drucke abhängt; und daß folglich, wenn diese gleich sind, gleiche Anzahlen verschiedener Atome gleiche Raumteile einnehmen.

Diese Idee verfolgte Dalton in der Tat einige Zeit, wie er selbst in folgendem Bruchstück seines Neuen Systems einer chemischen Philosophie (Manchester 1808, I. Teil, S. 187, 188) erzählt: „Bei der Fortsetzung meiner Forschungen über das Wesen der elastischen Fluida bemerkte ich gleich die Notwendigkeit, nach Möglichkeit sicherzustellen, ob die Atome oder letzten Teilchen der verschiedenen Gase von gleicher Größe oder gleichem Volumen unter ähnlichen Temperatur- und Druckbedingungen sind. Unter Größe oder Volumen eines letzten Teilchens verstehe ich hier den von ihm eingenommenen Raum im Zustand des reinen elastischen Fluidums; in diesem Sinne bedeutet das Volumen des Teilchens das Volumen des angenommenen undurchdringlichen Kernes mit dem der umgebenden zurückstoßenden Wärmeatmosphäre zusammen. Als ich die Theorie des Gemisches der Gase aufstellte, hatte ich, wie viele, eine unklare Idee; ich dachte damals, daß die Teilchen der elastischen Fluida alle von derselben Größe wären; daß ein gegebenes Sauerstoffgasvolumen genau so viele Teilchen wie dasselbe Volumen Wasserstoff enthielte; und sonst, daß wir keine Angaben haben, die Frage zu lösen. Aber nach einer gleichen Logik ließ ich mich überzeugen, daß die Teilchen verschiedener Gase nicht gleich groß sind, und daß statt dessen, bis keine Gründe dagegen auftauchen werden, folgendes grundsätzlich adoptiert werden kann, nämlich:

Daß jede Art reinen elastischen Fluidums in seinen Teilchen kugelig ist und daß alle gleiche Größe besitzen, aber daß zwei Arten in der Größe ihrer Teilchen unter gleichem Druck und gleicher Temperatur nicht übereinstimmen.“

Das ist nun die von ihm S. 71 desselben Werkes befolgte Logik, die ihn die Hypothese der gleichen Atomanzahl in gleichen Gasvolumen zurückweisen ließ.

Aus dieser Hypothese und aus der Meinung, daß die physikalischen und chemischen Atome als dasselbe zu betrachten sind, entsprangen als Folgerungen die zwei folgenden Gesetze: I. es mußten immer jene höchst einfachen Beziehungen von 1:1, 1:2 usw., die Gay-Lussac zwischen den Volummen der zusammentretenden gasähnlichen Substanzen entdeckte, bestehen, denn diese Verhältnisse mußten die relativen Zahlen ihrer Atome ausdrücken; II. wenn ein Volumen eines Körpers mit einem oder mit mehreren Volumen eines anderen sich verbindet,

könnte nicht mehr als ein Volumen Verbindung entstehen, denn wenn ein Atom eines Körpers sich mit einem Atom oder mehreren Atomen eines anderen verbindet, kann es nicht mehr als ein einziges zusammengesetztes Atom bilden.

Dalton unterließ es nicht, nachzuforschen, ob diese zwei Folgerungen aus seiner Hypothese von der Erfahrung bestätigt wurden. Die bis dahin gemachten Messungen der gasförmigen Volumina der zusammentretenden Substanzen führten eigentlich nicht immer zu jenen genauen, später von Gay-Lussac nachgewiesenen Verhältnissen von 1:1, 1:2; doch mit Rücksicht auf die damals gewöhnlich erreichten Annäherungsgrenzen waren die Abweichungen von dieser Einfachheit der Verhältnisse nicht stark genug, um die Ungültigkeit jenes Gesetzes außer Zweifel zu setzen; überdies bewiesen Humboldt und Gay-Lussac im Jahre 1805 das genaue Verhältnis von 1:2 zwischen den Volumen der zwei Bestandteile des Wassers, und Dalton wies dieses experimentelle Ergebnis nicht ab. Es ist daher nicht zu bezweifeln, daß, wenn das Experiment für die zweite Folgerung aus der von ihm besprochenen Hypothese dieselbe Antwort wie für die erste gegeben hätte, d. h. sie mit einer gewissen Annäherung bestätigt hätte, Dalton an der Hand der Theorie die gemachten Messungen verbessert und die zwei angedeuteten Gesetze über die Verhältnisse zwischen den gasförmigen Volumen vorausgesehen hätte, wie er dasjenige der vielfachen Proportionen voraussah, wobei er sich mit einer Uebereinstimmung mit der Erfahrung begnügte, die keine größere Genauigkeit bot, als er bei den Volumen gehabt hätte. Aber trotzdem sie annähernd bekannt waren, konnten die zwischen den Volumen der gasförmigen Verbindungen und ihrer Bestandteile obwaltenden Verhältnisse ihm keinen Zweifel lassen, daß die zweite Folgerung aus der Hypothese von der gleichen Atomzahl in gleichen gasähnlichen Volumen gar nicht stattfand. Tatsächlich lieferte ein Stickstoffvolumen mit einem Sauerstoffvolumen verbunden nicht 1, sondern 2 Volumina der Verbindung. Wie kann dies geschehen, überlegte er, wenn in jedem Volumen eine gleiche Anzahl Atome sowohl in den Bestandteilen wie in der Verbindung sein muß und wenn jedes Sauerstoffatom, an die Seite eines Stickstoffatoms gestellt, nur ein einziges Atom Verbindung bilden kann? Es ist also nicht wahr, daß gleiche Volumina der verschiedenen Gase in gleichen Verhältnissen eine gleiche Anzahl Atome enthalten. Ich übersetze genau seine Worte:

„Es leuchtet ein, daß die Anzahl der letzten Teilchen oder Moleküle in einem gegebenen Gasvolumen nicht dieselbe wie in einem anderen

Gas ist; denn wenn gleiche Raunteile von Stickstoffgas und Sauerstoffgas vermischt wären und sich chemisch verbänden, würden sie fast zwei Raunteile von salpetrigem Gas (Stickstoffsesquioxyd) bilden, aber die Anzahl der letzten Teilchen würde wenigstens die Hälfte von der sein, die im Gemische vor der Verbindung war“ (A New System of Chemical Philosophy, Part 1, Manchester 1808, S. 70).

„Deshalb,“ sagte er, „ist es wahrscheinlich, daß dieselbe Anzahl Teilchen in zwei Wasserstoff- wie in einem Sauerstoffraunteile vorhanden ist“ (l. c. S. 141).

Er suchte diese Anschauungsweise mit dem Umstand zu erhärten, daß, in welcher Proportion auch immer Sauerstoff und Wasserstoff vermischt werden, die Verbindung zwischen 1 Volumen des einen und 2 Volumen des anderen stattfindet; er hielt aber für den Zusammenhang seiner Theorie die von ihm gegebene Auffassung von der Zusammensetzung des Wassers nicht für so wichtig, daß eine andere Meinung auszuschließen wäre. In der Tat sagte er S. 276, II. Teil: „Alles in allem muß man die Möglichkeit zugeben, daß das Wasser eine ternäre (nämlich aus 3 Atomen gebildete) Verbindung sei. In diesem Falle, wenn 2 Wasserstoffatome sich mit 1 Sauerstoffatom verbinden, muß 1 Sauerstoffatom 14mal soviel wie das Wasserstoffatom wiegen; wenn statt dessen 2 Sauerstoffatome sich mit 1 Wasserstoffatom verbinden, wird 1 Sauerstoffatom $3\frac{1}{2}$ mal mehr wie das Wasserstoffatom wiegen.“

Es bedarf keiner außergewöhnlichen Einsicht, um wahrzunehmen, daß, als er sein Handbuch der chemischen Philosophie schrieb, in seinem Geiste noch manche Spur der alten Vorliebe für die zurückgestoßene Hypothese fortlebte; doch neigte er oft zum Glauben, daß die Gewichte der zusammengesetzten Atome bis zu einem gewissen Grade den spezifischen Gewichten im gasförmigen Zustand proportional wären. Als er entscheiden mußte, welche von den Verbindungen von Sauerstoff und Stickstoff die binäre sei, d. h. ein Atom von jedem Bestandteile enthielte, sagte er:

„Doch folgt das beste Urteil aus dem Vergleiche der spezifischen Gewichte derselben gasförmigen Verbindungen. Das salpetrige Gas (Sesquioxyd) hat das kleinste spezifische Gewicht von allen anderen; das bedeutet, daß die Verbindung binär ist. Das salpetrige Oxyd (Stickstoffoxydul) und die salpetrige Säure sind beide schwerer; das zeigt an, daß sie ternäre Verbindungen sind, und wenn die letztere schwerer wie die erstere ist, so beweist dies, daß das Atom des Sauerstoffs mehr als dasjenige des Stickstoffs wiegt, da bekanntlich letzteres an Sauerstoff reicher ist.“

Der einzige Grund, der ihn zwang, die Idee fallen zu lassen, daß die Atomgewichte mit den spezifischen Gewichten im gasförmigen Zustand proportional wären, daß nämlich die Atome in den gasförmigen Fluiden unter gleichen Bedingungen gleiches Volumen hätten, welche Idee die Eigenschaften der Gase so gut erklärte und mit all seinen Anschauungen übereinstimmte, der einzige Grund also war, wie oben angezeigt, die Unmöglichkeit, diese Idee im Falle des salpetrigen Gases und in anderen ähnlichen Fällen mit jener in seinem Geiste festgewurzelten Idee zu vereinigen, daß es die physikalischen Atome waren, die sich ungeteilt nebeneinanderstellten, um das Atom der Verbindung zu bilden. Da er hatte annehmen müssen, daß gleiche Anzahlen Atome verschiedene Volumina im gasförmigen Zustand unter gleichen Bedingungen einnehmen, wollte er diese Volumina sowohl bei den einfachen als bei den zusammengesetzten Körpern anmerken und vergleichen. So sagte er bezüglich der Kohlensäure: „*Der Durchmesser eines Atoms dieser Säure im Zustand des elastischen Fluidums ist fast genau derselbe wie beim Wasserstoff, und ist folglich durch 1 dargestellt; folglich enthält ein gegebenes Volumen dieses Gases dieselbe Atomanzahl wie ein gleiches Wasserstoffvolumen.*“ Wie man daraus ersieht, nahm er das Gewicht des Wasserstoffatoms als Gewichtseinheit und sein Volumen als Volumeinheit bezüglich der anderen einfachen und zusammengesetzten Atome. In diesem System war das Volumen des Sauerstoffatoms $\frac{1}{2}$. Später wurde letzteres als Einheit genommen, dann wurde das Atomvolumen des Wasserstoffs und der Kohlensäure durch 2 ausgedrückt. Wenn Dalton geglaubt hätte, daß die Volumina der Atome im gasförmigen Zustand immer ganze Vielfache des Sauerstoffvolumens sein müßten, hätte er nichts anderes gemacht, als die Gesetze Gay-Lussacs in der Weise vor auszusehen und auszudrücken, wie dies später von den Anhängern seines Systems gemacht wurde. Aber da er schon die Idee der gleichen Atomvolumina hatte fallen lassen müssen, begriff er nicht, warum die einen in Bezug auf die anderen gerade ganze Vielfache sein mußten; über die physikalische Konstitution der gasförmigen Fluida und über die Ursache, die darin eine gleiche Anzahl von Atomen unter gleichen Bedingungen verschiedene Volumina einnehmen ließ, bildete er sich dagegen eine Ansicht, welche die Wahrscheinlichkeit einfacher Verhältnisse zwischen der in gleichen Volumen enthaltenen Anzahl von Atomen, d. h. zwischen den von einer gleichen Anzahl von Atomen eingenommenen Volumen ausschließt. Als nun die experimentellen Ergebnisse sich diesen einfachen Verhältnissen näherten, sah er das als Folge einer zufälligen Uebereinstimmung an, und er wandte in solchen Fällen

niemals ganze runde Zahlen an, ohne dabei die Ausdrücke fast oder zirka hinzuzufügen. Die von Gay-Lussac bekannt gemachten Versuche änderten seine Gedankenrichtung nicht; die neuerlichen Angaben betreffs der Volumina der Verbindungen und der Bestandteile bestärkten ihn in seiner, aus der Zusammensetzung des Stickstoffsesquioxids (salpetriges Gas) gezogenen Folgerung, steigerten nur sein Mißtrauen gegenüber jedem einfachen Verhältnis zwischen den zusammentretenden Substanzen und den daraus entstehenden Produkten und ließen sogar Zweifel über die Richtigkeit seiner Untersuchungen bei ihm aufsteigen.

Im Nachtrag zu seiner chemischen Philosophie (S. 556) drückt er sich folgendermassen aus, nachdem er das als Behauptung von Gay-Lussac bezeichnete Vorhandensein einfacher Verhältnisse zwischen den zur Bildung von Salpeter- und salpetriger Säure erforderlichen Volumen von salpetrigem Gas und Sauerstoff abgeleugnet hat: *„Diese Meinung ist auf die Hypothese gestützt, daß alle elastischen Fluida sich in gleichen Raunteilen oder in Raunteilen, die zueinander einfache Beziehungen, wie 1:2, 1:3, 2:3 usw., haben, verbinden. Tatsächlich ist seine Meinung vom Raunteil mit meiner Ansicht von Atomen analog; und wenn es bewiesen wäre, daß alle elastischen Fluida dieselbe Atomanzahl oder Zahlen wie 1, 2, 3, in demselben Volumen haben, wären beide Hypothesen dasselbe, nur daß meine von größter Allgemeinheit ist und seine nur auf die elastischen Fluida Anwendung findet. Gay-Lussac hat nicht entgehen können (S. 188, I. Teil dieses Werkes), daß eine solche Hypothese von mir behauptet und als unhaltbar zurückgewiesen worden war; nichtsdestoweniger, da er meine alte Idee wieder aufleben ließ, werde ich darüber einige Bemerkungen machen, obwohl ich nicht bezweifle, daß er die Unhaltbarkeit jener ohne weiteres erkennen wird.“*

Die Bemerkungen bestanden darin, daß er den experimentellen Angaben von Gay-Lussac andere unrichtige Angaben entgegenhielt, und sie äußerten sich in dem Satz: *„Wenn 1 Stickstoffvolumen sich mit 3 Wasserstoffvolumen verbindet . . ., und 1 Stickstoffvolumen mit 1 Wasserstoffvolumen . . ., würde sich nach einem in der Chemie genügend festgestellten Prinzip 1 Sauerstoffvolumen mit 3 Wasserstoffvolumen oder mit der Hälfte oder dem Doppelten von 3 verbinden.“*

Berzelius konnte die Zweifel Daltons über die Richtigkeit der Untersuchungen Gay-Lussacs nicht teilen, noch auch die Wichtigkeit der von ihnen bewiesenen Verhältnisse übersehen; da er außerdem die von Gay-Lussac am Schlusse seiner Abhandlung über

die Verbindung der gasförmigen Substanzen¹⁾ selbst ausgesprochene Meinung teilte, daß die zahlreichen in dieser Abhandlung mitgeteilten Resultate auch für die atomistische Theorie sehr günstig sind, und da er vielleicht in den Gedankengang Daltons nicht genügend eingedrungen war, darum konnte er nie verstehen, wie dieser der Einfachheit der Verhältnisse zwischen den gasförmigen Volumen keinen Glauben schenkte.

Dies drückte er in einem aus London an Dalton selbst gerichteten Brief mit folgenden Worten aus:

*„Ich denke, daß es Teile Ihrer Atomtheorie gibt, die trotz alledem, was Ihnen nun die Wissenschaft verdankt, mancher kleiner Modifikationen bedürfen; wie z. B. jener Teil, der Sie zwingt, die Versuche Gay-Lussacs über die Volumina der in Verbindung tretenden Gase ungenau zu erklären. Dagegen hätte ich geglaubt, daß diese Experimente der schönste Beweis der Wahrscheinlichkeit der Atomtheorie sind; und ich gestehe, daß ich nicht leicht Gay-Lussac einen Irrtum zuschreiben kann, besonders, wenn es sich um richtige oder unrichtige Messungen handelt“*²⁾.

Die Argumente Daltons waren also nicht imstande gewesen, Berzelius von seinem Plane abzubringen, die Korpuskulartheorie (wie er die aus der Gewichtsanalyse der festen Körper deduzierte Theorie Daltons nannte) mit der Volumtheorie (Relationen der aus den Beziehungen zwischen den gasförmigen Volumen der Elemente deduzierten Anzahlen der Atome) zu vereinigen. *„Die zwei Theorien,“* sagte er, *„bilden eine einzige und unterscheiden sich nur durch die Formart der Elemente und durch die Worte Atom und Volumen. Die Volumtheorie gibt, insofern sie nachweisbar ist, unserem Gedankengang größere Sicherheit, und wenn man die Beziehung des festen Körpers zu seinem gasförmigen Zustand besser untersucht haben wird, werden diese beiden Anschauungsweisen wahrscheinlich in eine einzige verschmelzen, d. h. nachgewiesene Korpuskulartheorie werden“* (siehe Annales de Chimie 1814, Bd. 92, S. 141).

Doch in Anbetracht des Umstandes der Volumenverdoppelung von einem oder von jedem einzelnen Bestandteil bei der Verbindung, waren die zwei folgenden Fälle nicht gleichzeitig annehmbar: I. daß die physikalischen Atome (Moleküle) sich immer ganz vereinigen, um

¹⁾ Mémoires de la Société d'Arcueil tome second, S. 231.

²⁾ Memoirs of the life and scientific researches of J. Dalton. By W. C. Henry, London 1854, S. 100.

das Atom der Verbindung zu bilden; II. daß die Atome sowohl der einfachen als der zusammengesetzten Körper im gasförmigen Zustande unter gleichen Bedingungen gleiche Volumina einnehmen. Man war gezwungen, einen der folgenden Wege einzuschlagen:

1. entweder die Idee einer gleichen Anzahl von Molekülen in gleichen Volumen gänzlich aufzugeben; oder
2. die Idee fallen zu lassen, daß die Moleküle der Bestandteile sich ungeteilt aneinanderlagern, um die Moleküle der Verbindungen zu bilden, d. h. die Identität der physikalischen und chemischen Atome aufzugeben und statt dessen anzunehmen, daß einige physikalische Atome sich bei der Verbindung mit anderen teilen; oder
3. anzunehmen, daß die Hypothese der gleichen Anzahl von Atom molekülen in gleichen Gasvolumen nur auf einfache und nicht auf zusammengesetzte Körper anwendbar sei.

Dalton konnte den zweiten Ausweg nicht nehmen, denn die Idee von Atomen mit verschiedenen und unveränderlichen Gewichten, die so viele schöne Entdeckungen mit sich gebracht hatte, war, wie ich oben gesagt habe, in seinem Geiste im engen Zusammenhang mit jener von der Identität der chemischen Atome und der physikalischen Moleküle entstanden; den dritten Weg konnte er nicht beschreiten, denn er hatte zu klare und genaue Kenntnisse von dem Verhalten der gasförmigen Fluida, um sich vorzustellen, daß bezüglich der physikalischen Konstitution auf die zusammengesetzten Körper nicht dasselbe anwendbar wäre wie auf die einfachen.

Er war also gezwungen, den ersten Weg einzuschlagen.

Avogadro und Ampère beschritten dagegen den zweiten. Später werde ich zeigen, daß die Chemiker auf diesem Wege sofort auf einige Schlüsse stießen, die mit der atomchemischen Theorie in keinem Einklang zu sein schienen, und daß sie sich anderen Folgerungen gegenüber sahen, die dem additionell-elektrochemischen Dualismus zuwiderliefen; sie konnten nicht weiter und mußten diesen Weg verlassen; und nur nachdem der Glaube an den additionellen Dualismus erschüttert worden war und nur nachdem man die atomchemische Theorie mit der Teilbarkeit der Moleküle der einfachen Körper in Einklang gebracht hatte, konnte die Idee Avogadros und Ampères in die Chemie eindringen und gute Früchte tragen.

Berzelius bestand einerseits, vielleicht mehr als Dalton, auf der Idee von Atom molekülen, in engem Zusammenhang mit seinem

elektrochemisch-additionell-dualistischen System, und wollte anderseits um jeden Preis seinen Plan zustande bringen, die Auffassung der beim Gewicht und beim gasförmigen Volumen beobachteten Proportionen in eine einzige Theorie zu verschmelzen, d. h. die Korpuskulartheorie und die Volumtheorie zu vereinigen; er griff also zum dritten Ausweg. „Jedes Gas eines einfachen Körpers enthält im gleichen Volumen, unter gleichen Temperatur- und Druckbedingungen eine gleiche Anzahl von Atomen (von den Atomen, die sich ungeteilt aneinanderlagern, um die Atome der Verbindungen zu bilden). Das wird durch die chemischen Proportionen bewiesen; denn,“ setzt er fort, „die Korpuskulartheorie und die Volumtheorie würden im entgegengesetzten Fall nicht im Einklang miteinander fortschreiten können und vielmehr zu verschiedenen Resultaten führen¹⁾. In den zusammengesetzten Gasen ist die Zahl der Elementaratome gleich oder höher als diejenige der Elementaratome bei den einfachen Gasen; aber die Zahl der zusammengesetzten Atome ist immer niedriger als die der letzteren. . . . Es leuchtet ein, daß in einem aus zwei Elementen bestehenden Gas, in dem keine Verdichtung stattgefunden, die Zahl der zusammengesetzten Atome die Hälfte von der Zahl der einfachen Atome in demselben Volumen vor der Verbindung beträgt. Dasselbe trifft auf ein Gas zu, das aus 2 Volumen eines Elements und aus 1 eines anderen gebildet ist, wenn Verdichtung eines Volumens

¹⁾ Ich will hier einen anderen Auszug aus demselben Werk geben: „Viele Gelehrte haben Zweifel über die Identität von Atom und Volumen erhoben; aber wie die zwei Theorien nur eine Weise sind, um die sich verbindenden Atome zum besseren Verständnis der Phänomene vorzustellen, wobei man sich nicht einbildet, das vorzustellen, was wirklich in der Natur stattfindet, so sind sie gut, wenn sie die einfachsten Erklärungen geben. Dieses Verdienst hätte gewiß jene Meinung nicht, welche Atom und Volumen als wechselseitige Bruchteile betrachtete. Man hat z. B. angenommen, daß das Wasser aus einem Sauerstoff- und einem Wasserstoffatom besteht; da es aber zwei Volumina des letzteren gegenüber einem vom ersteren enthält, so hat man daraus gefolgert, daß im Wasserstoff und im allgemeinen in den brennbaren Substanzen das Volumen die Hälfte des Gewichts des Atoms ist, während im Sauerstoff Volumen und Atom dasselbe Gewicht haben. Da dies nichts anderes als eine grundlose Annahme ist, deren Richtigkeit keiner Prüfung standhalten kann, scheint es mir einfacher und der Wahrscheinlichkeit gemäßer, dasselbe Gewichtsverhältnis zwischen Volumen und Atom sowohl bei den brennbaren Körpern wie beim Sauerstoff anzunehmen, denn nichts läßt einen solchen Unterschied zwischen beiden vermuten. Betrachtet man das Wasser als eine Verbindung von zwei Atomen Radikal und einem Atom Sauerstoff, so identifizieren sich die Korpuskular- und die Volumtheorie, so daß ihr Unterschied nur im Aggregatzustand, in welchem man die Körper vorstellt, besteht.“

stattgefunden hat; denn in diesem Gas nehmen die aus 3 Elementar-
atomen gebildeten festen Atome einen Raum ein, der vorher von einer
doppelten Anzahl von Elementaratomen innegehalten war. Dies ge-
schieht, weil in den zusammengesetzten Gasen die Entfernung der Atome
größer geworden ist als in den einfachen Gasen“ (Essai sur la théorie
des proportions, Paris 1809, S. 52, 53, 54).

Er bemühte sich, eine mechanische Erklärung dafür zu finden;
soviel Hypothesen er auch aufstellte, so gelang es ihm jedoch nie,
irgend eine Erklärung der einfachen, von Gay-Lussac entdeckten
Verhältnisse zwischen den Volumen der zusammengesetzten Körper mit
denjenigen der Bestandteile zu finden, und er gelangt darum selbst, in
der Fortsetzung des nun angeführten Bruchstücks zum Schlusse: „Es
wäre schwer, sich vorzustellen, weshalb die Verdichtung der gas-
förmigen Substanzen in ihrer Verbindung immer ein einfaches Bruch-
stück ihrer einfachen Verbindung ist, wie die Erfahrung lehrt.“

Er erklärte nicht einmal die einfachen Beziehungen zwischen
den Volumen zweier zusammengesetzten gasförmigen Körper, die sich
miteinander verbinden, im Gegenteil, er zog sie bei seinen theoretischen
Erwägungen und bei der Bestimmung der Gewichte der zusammen-
gesetzten Atome nicht allzusehr in Betracht.

Nie geschah es, daß das spezifische Gewicht oder das relative
Volumen eines zusammengesetzten Körpers im gasförmigen Zustand seine
Meinung über das Atomgewicht änderte, das er ihm auf Grund von che-
mischen Betrachtungen zugeschrieben hatte. So sehr er auch trachtete,
allgemeine Regeln über die bei der Gasverbindung vorkommenden
Volumkontraktionen aufzustellen, waren diese Regeln immer empirisch
und in gar keinem Zusammenhange mit seinem System von der An-
wendung der Atomtheorie.

Im Grunde genommen kam es für ihn nicht besonders darauf
an, ob die Atome der zusammengesetzten Körper, auch diejenigen
derselben Ordnung, gleiche oder verschiedene Volumina einnahmen und
ob diese Volumina eher in einem als in einem anderen Verhältnis
ständen. Im Gegenteil konnte man den Umstand, daß diese Verhält-
nisse mit ganzen und einfachen Zahlen ausgedrückt waren, nicht ab-
leugnen, weil er experimentell bewiesen war, aber er stand in keinem
Einklang mit der Theorie, welche nur die Beziehungen zwischen den
gasförmigen Volumen der einfachen Körper vor ihrer Verbindung
erklärte. Doch bezogen sich die in der zitierten Abhandlung von
Gay-Lussac enthaltenen Tatsachen, aus denen dieser das Volum-
gesetz ableitete, mehr auf Verbindungen von zusammengesetzten

als auf Verbindungen von einfachen Körpern, und Gay-Lussac selbst hatte sich am Schlusse jener Abhandlung beeilt, folgende Idee auszusprechen: „*Es ist wahrscheinlich, daß, wenn die Säuren und die Alkalien im elastischen (luftförmigen) Zustand sich befänden, alle sich mit gleichem Volumen verbinden würden, um neutrale Salze zu bilden.*“

Diese Worte hinterließen aber im Gedächtnis von Berzelius keine Spur, und er scheint sich des Scheiterns seines auf die Aufstellung einer Theorie zur gleichzeitigen Erklärung der Gewichts- und Volumverhältnisse, nämlich des sog. Gay-Lussacschen Gesetzten Planes nicht bewußt gewesen zu sein, insoferne diese Theorie nur den geringeren Teil dieses Gesetzes erhellte. — Statt dessen befreite er sich sofort von den Zweifeln, die er gehegt hatte, als er die Hypothese der gleichen Anzahl von Molekülatomen in gleichen gasförmigen Volumen der einfachen Körper anzuwenden begann, und er schritt auf diesem Weg mit wachsendem Vertrauen weiter.

Bis zum Jahre 1826, in welchem die Versuche von Dumas und Mitscherlich seinen Glauben etwas erschütterten, lebte er in der vollsten Sicherheit, daß die spezifischen Gewichte, d. h. die Dichten der Elemente im gasförmigen Zustand, den Gewichten ihrer Atome proportional sind, und er brauchte in jener ersten Periode unterschiedlos die Worte Atomvolumen und manchmal Molekül. In seinem neuen System der Mineralogie (französische Ausgabe, Paris 1819, S. 99—100) drückt er sich folgendermaßen aus:

„*Um das Gewicht jedes einzelnen Moleküls eines einfachen Körpers oder, was dasselbe ist, sein spezifisches Gewicht in Gasform zu bestimmen, vergleichen wir es mit dem des Sauerstoffs, welcher der allgemeine Maßstab in der Lehre der chemischen Proportionen ist. In der folgenden Tafel zeigt die erste Reihe den lateinischen Namen des einfachen Körpers an, die zweite den französischen, die dritte das chemische Zeichen (Symbol), die vierte das Gewicht einer jeden Molekel (Atom), nämlich das spezifische Gewicht des Körpers im gasförmigen Zustand, mit demjenigen des Sauerstoffgases als Einheit verglichen.*“

Und auch in der im Jahre 1835 veröffentlichten Ausgabe seiner Abhandlung sagte er noch: „*Es gibt viele Methoden, um die relative Zahl der Atome zu bestimmen; wir werden sie anführen und werden den Grad des Vertrauens, den jede verdient, diskutieren. Die einzige Methode, die zu unzweifelhaften Ergebnissen führt, ist die Bestimmung der relativen Volumina der in gasförmiger Form an der Zusammensetzung eines Körpers teilnehmenden Elemente.*“

Diese Methode wendete er nach und nach an, um zu folgern, welcher Anzahl Atome das Gewicht des im zusammengesetzten Atom einer Säure vorhandenen brennbaren Körpers entsprach, wenn das Gewicht und die Anzahl der in dieser Säure enthaltenen Sauerstoffatome durch die oben angeführten Betrachtungen schon bestimmt worden war. Deshalb sagte er, daß die Summe der Gewichte von zwei Atomen gleich ist der mit einem Sauerstoffatom im Wasser verbundenen Menge Wasserstoff (12,48), daß sie gleich ist der mit drei Atomen Sauerstoff in der salpetrigen Säure und mit fünf in der Salpetersäure verbundenen Menge Stickstoff (177,04), daß sie ebenso gleich ist der in den zusammengesetzten Atomen der wasserfreien Oxyssäuren in Verbindung mit 5, mit 3, mit 1 oder mit 7 Sauerstoffatomen befindlichen Menge des Chlors (442,65), des Jods und des Broms. Die Hälften dieser Mengen waren also die Gewichte der Atome dieser Elemente, d. h. die Gewichte von gleichen Volumen im gasförmigen Zustand, auf das Gewicht des Atoms oder eines Sauerstoffvolumens = 100 bezogen.

Wenn man die Gewichte der Wasserstoff-, Stickstoff-, Chlor-, Jod- und Bromatome mit den Symbolen H, N, Cl, S, Br vorstellt, wird die Konstitution und das Gewicht der Atome ihrer Säuren, das Wasser inbegriffen, durch folgende Formeln: H_2O , N_2O_3 , N_2O_5 , Cl_2O_3 , Cl_2O_5 usw. dargestellt. Diese Formeln veranschaulichten das Bild jedes einzelnen zusammengesetzten Atoms, das die Sauerstoffatome mit zwei von jenen selben Atomen, denen man eine ungebundene und selbständige Existenz im freien Radikal wie in den physikalischen Molekülen zuschrieb, in einem einzigen Bau verbunden enthielt; vom experimentellen Standpunkte aus erinnerten sie an die relativen Gewichte, welche die Mengen der zwei in der Verbindung vorhandenen gasförmigen Elemente vor ihrer Verbindung, unter gleichen Bedingungen, einnahmen; doch gaben sie keine genaue Auskunft über das Volumen der Verbindung im Verhältnis zu dem der Bestandteile und zu denjenigen, die von einer gleichen Anzahl Atome anderer Verbindungen eingenommen werden.

Was die in den Atomen der schwefligen Säure und der Schwefelsäure enthaltene Schwefelmenge betrifft, bezweifelte er keinen Augenblick, daß sie ein einzelnes Atom vorstelle, und daß diese Menge, wenn man sie frei im gasförmigen Zustand hätte messen können, ein Volumen allein eingenommen hätte. Also die zwei Formeln SO_2 , SO_3 , mit welchen er die Zusammensetzung der schwefligen Säure und der Schwefelsäure ausdrückte, zeigten, daß das Verhältnis zwischen den Volumen des

Schwefels im gasförmigen Zustand und dem des Sauerstoffs 1 : 2 im ersten, 1 : 3 im zweiten Fall sein sollte.

Das so dem Schwefel zugeschriebene Atomgewicht (ungefähr das Doppelte des Sauerstoffs) wurde dann bestätigt, als man die Zusammensetzung der Oxyde und der Sulfide verglich und als man die große Analogie ihres chemischen Verhaltens und die aus ihrer Verbindung entstehenden Bildungen zweiter Klasse gebührend in Rechnung zog. Ein ähnliches Argument hätte eigentlich auch angeführt werden können, um zu sagen, daß die in den Oxysäuren des Chlors vorhandene Radikalmenge als ein einzelnes Atom zu betrachten wäre, denn diese Menge ist diejenige, die sich mit der gleichen Menge aller Körper verbindet, mit welchen sich ein einziges Atom Sauerstoff oder Schwefel vereinigt; doch sind die Chloride den Oxyden nicht so ähnlich wie die Sulfide, sie bilden keine Verbindungen zweiter Klasse, die den Oxysalzen und Schwefelsalzen wirklich ähnlich sind; so fand Berzelius kein entscheidendes Argument gegen die Meinung, daß 2 Atome Chlor, Cl_2 , die Stelle eines einzigen Atoms Sauerstoff einnahmen, was der Tatsache entsprach, daß 1 Volumen des zweiten durch 2 des ersten substituiert wurde.

Außerdem ließ bei ihm der Umstand, daß ein Volumen Schwefelwasserstoff dasselbe Volumen Wasserstoff enthält wie ein Volumen Wasserdampf, die Wahrscheinlichkeit aufkommen, daß sowohl im ersten wie im zweiten das Verhältnis zwischen den Volumen der Bestandteile wie 1 : 2 sein sollte; daraus folgerte er die Dichte, die der Dampf des freien Schwefels haben sollte, die mit dem den Formeln SO_2 , SO_3 , H_2S entsprechenden Atomgewicht zusammenfiel. Dies traf nicht zu auf die Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Chlor, in welchen die Verhältnisse zwischen den Volumen der Bestandteile und der Verbindung und jedem einzelnen derselben ganz verschieden waren.

Die von Berzelius den beiden Säuren des Schwefels zugeschriebenen Formeln SO_2 , SO_3 erwiesen sich, kaum daß er den ersten Schritt zur Anwendung der Atomtheorie machte, tatsächlich als Grundlagen und sicherste Ausgangspunkte seines Systems, da sie zuerst für die Säuren des Selens, des Tellurs, des Wolframs und des Molybdäns und, mit dem Fortschreiten der Wissenschaft, auch für eine große Anzahl von Metallsäuren als Musterbeispiel dienten: sie bildeten so die Kettenglieder zwischen den Verbindungen der Metalle und der Metalloide und trugen, wie wir in der Folge sehen werden, zur Verknüpfung der verschiedenen Teile des Baues der Atomgewichte bei. Die im Atom

der Kohlensäure mit O_2 (200) verbundene Kohlenstoffmenge (76,44) wurde von Berzelius auch als einzelnes Atom betrachtet, und dem Kohlenstoffoxyd und der Säure wurden deshalb die Formeln CO und CO_2 zugeschrieben, da er mit Gay-Lussac angenommen hatte, daß zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoffvolumen solche Verhältnisse beständen, wenn ersterer frei im gasförmigen Zustande gewonnen werden könnte.

Ueber diesen Gegenstand sprach er sich folgendermaßen aus:

„Wenn das Sauerstoffgas den zur Umwandlung in Kohleoxydgas nötigen Kohlenstoff aufnimmt, wird sein Volumen genau verdoppelt; und da der experimentelle Teil bisher nachgewiesen hat, daß die gasförmigen Körper bei ihrer Verbindung ihr Volumen beibehalten oder sich verdichten, sich aber nie ausdehnen, so darf die im betrachteten Fall beobachtete Volumzunahme nicht der Ausdehnung des Sauerstoffs zugeschrieben werden: sie muß also von der Addition eines Kohlenstoffvolumens herrühren, und infolgedessen enthält das Kohlenoxyd ein Volumen oder Atom jedes einzelnen Elementes. Man könnte auch vermuten, daß es 2 Atome Kohlenstoff auf 1 Atom Sauerstoff enthielte, und daß sich die zwei verbindenden Gase um ein der Hälfte des Kohlenstoffs gleiches Volumen verdichtet hätten; so bildet z. B. 1 Volumen Sauerstoff, das sich mit 2 Volumen Wasserstoff verbindet, 2 Volumina Wasserdampf, und die Verbindung verdichtet sich um 1 Wasserstoffvolumen. Da das Kohlenoxyd die Hälfte seines Sauerstoffgasvolumens annimmt, um in Kohlensäure überzugehen, so muß letztere aus 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen Sauerstoff bestehen. Wenn man die Karbonate untersucht, findet man, daß die Kohlensäure 2mal soviel Sauerstoff als die Basen, in den sauren Salzen 4mal soviel enthält. Viele Chemiker berechnen in anderer Weise das Atomgewicht des Kohlenstoffs, doch scheinen mir die angeführten Gründe wahrscheinlicher als die anderen zu sein.“

Was ich nun bezüglich des Schwefels gesagt habe, könnte scheinbar im Gegensatz zu der oben mehrfach aufgestellten Behauptung stehen, daß nämlich Berzelius die Volumina der Verbindungen im gasförmigen Zustand nicht sehr berücksichtigte. Man bedenke aber, daß in diesem und in einem anderen Fall, in denen er das Verhältnis zwischen dem Volumen einer binären Verbindung und demjenigen eines Elementes in Rechnung zog, er dies nur zu dem Zweck tat, das relative Volumen und die Dichte des anderen Elements, das er im gasförmigen Zustand nicht hatte darstellen können, mit einiger Wahrscheinlichkeit abzuleiten. Er stützte sich auf gewisse Regeln von Volumenzusammen-

ziehung, die er nach dem Beispiel von Gay-Lussac aus der kleinen damals verzeichneten Anzahl von Beobachtungen durch Analogieschluß ableitete.

Da man bemerkt hatte, daß 1 Volumen Sauerstoff und 1 Volumen Stickstoff 2 Volumina salpetriges Oxyd geben, leitete man daraus die Regel ab, daß keine Zusammenziehung stattfindet, wenn die Gase sich zu gleichen Volumen verbinden, was auch vom Chlorwasserstoffgase bestätigt wurde; aus der Bemerkung, daß 1 Volumen Sauerstoff mit 2 Volumen Wasserstoff oder Stickstoff 2 Volumina Verbindung bildete, folgerte man, daß in allen Fällen, in denen die Gase sich im Verhältnis 1:2 verbanden, die Zusammenziehung gleich $\frac{1}{3}$, nämlich gleich dem Volumen eines Bestandtheiles oder der Hälfte des Volumens des anderen war. Aus der Zusammensetzung des Ammoniaks hatte man das andere Gesetz abgeleitet, daß, wenn die Gase sich im Verhältnis 1:3 verbanden, sie 2 Volumina an Verbindung gaben, daß nämlich die Zusammenziehung gleich der Hälfte oder auch gleich dem Doppelten des Volumens eines Bestandtheiles war.

Wie leicht zu ersehen ist, waren diese Gesetze darauf gerichtet, das Volumen eines Bestandtheiles abzuleiten, wenn das des anderen und das der Verbindung bekannt waren. Im Falle des Schwefelwasserstoffs, des Gases der schwefligen Säure und im Falle des Kohlensäuregases, wo es bekannt war, daß das Volumen der Verbindung gleich dem bekannten Volumen eines Bestandtheiles sei, in diesen Fällen nahm man an, daß das unbekanntes Volumen die Hälfte des anderen betrüge, nämlich daß letzteres zu dem ersten wie 1:2 sich verhielte, d. h. wie im Wasser und im Stickstoffoxydul. Oft mußte man aber zwischen zwei Annahmen wählen, die mit solchen Kontraktionsgesetzen zugleich im Einklang standen; dies war der Fall beim Kohlenoxyd: da das Volumen der Verbindungen das Doppelte von dem des einen Bestandtheiles betrug, konnte zwischen denselben das Verhältnis 1:1 oder 1:2 oder auch 1:3 bestehen.

Da übrigens diese Gesetze aus wenigen Tatsachen abgeleitet und mit keinem Teil der Theorie der Proportionen verkettet waren, wurden sie von Berzelius oft modifiziert und seinen durch andere Betrachtungen gestützten Anschauungen angepaßt. Gay-Lussac hatte den Gebrauch eingeführt, den Unterschied zwischen den Summen der Volumen der Bestandteile und dem Volumen der Verbindung — welchen Unterschied er Zusammenziehung nannte — auf das Volumen des einen Bestandtheils zu beziehen; so sagte er, daß die Zusammenziehung des Wasserstoffs und des Sauerstoffs beim Verbinden das ganze Volumen des Sauerstoffs betrüge. Diese Ausdrucksweise übertreibend, sagte

Berzelius: „das Volumen des Sauerstoffs verschwindet,“ und er schrieb, einen Schritt weiter machend, das verschwundene Volumen, d. h. die Zusammenziehung, dem einen oder dem anderen der Bestandteile zu und verteilte sie oft, indem er sie teils dem einen, teils dem anderen beimaß.

Bei dieser Verteilung des verschwundenen Volumens suchte oder erfand er Gesetze, indem er z. B. sagte, daß besonders das Volumen des elektropositiven Elements sich zusammenzieht oder ganz verschwindet, und es gelang ihm, da es auf diesem Feld von Hypothesen keine Schranken gab, die Volumina der Verbindungen mit allen möglichen Vermutungen über die experimentell nicht nachgewiesenen Werte der Bestandteile in Einklang zu bringen. Als z. B. Dumas aus der Zusammensetzung und aus den Gasdichten des Siliziumchlorids, Zinnchlorids und Titanchlorids folgerte, daß das Volumen dieser Verbindungen die Hälfte des Volumens des darin enthaltenen Chlors betrage, und als ihn dieses Verhältnis die Annahme berechtigt finden ließ, daß dieses Volumverhältnis der Bestandteile 1 : 2, durch Kontraktion von 3 : 1 entstanden sein sollte, und daß demgemäß die Formeln SiCl_2 , SnCl_2 , TiCl_2 wären, da sagte Berzelius hier statt dessen, daß dieses Verhältnis zwischen dem Volumen der Verbindung und dem eines Bestandteiles verschiedene andere Erklärungen zulasse; die Volumina der Bestandteile konnten nämlich 1 und 4, aus 5 : 2 zusammengezogen, oder 1 und 6, aus 7 : 3 zusammengezogen, sein, und so fand er keinen Grund vor, die Formel SiCl_6 , die er aufgestellt hatte, indem er SiO_3 für die Säure annahm, zu ändern; das rührte von dem Umstande her, daß es für ihn gleichgültig war, ob das Volumen des zusammengesetzten Atoms 1, 2 oder 3 oder irgend eine andere Zahl wäre, wenn das Volumen des Sauerstoffatoms als Einheit galt.

Hier seien seine eigenen Worte darüber angeführt:

„Wenn wir die relativen Gewichte der zusammengesetzten Gase (von Dumas bestimmt) miteinander vergleichen, finden wir, daß sie auf zwei Hauptformeln zurückgeführt werden können. Stellt man durch R das Radikal und durch F das in die Verbindung mit mehr Atomen eintretende Element vor, so ist eine der Formeln RF_3 , aus 4 Volumen zu 2 zusammengezogen, wovon das Ammoniak der Typus ist; dazu gehören auch die Arsen- und Phosphorwasserstoffgasverbindungen, das Phosphorchlorür und das Borfluorid.

Die zweite Formel ist RF_2 , aus 3 Volumen zu 1 zusammengezogen, der das Siliziumchlorür und -fluorür, das Zinn- und das Titanchlorür angehören. In dieser Formel wird die Verbindung zur

Hälfte des Volumens des mit mehr Atomen eintretenden Elements reduziert, während das Volumen des Radikals vollständig verschwunden ist. Wenn wir diesen Fall betrachten, finden wir es nicht mehr wahrscheinlich, daß das Radikal $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{7}$ oder $\frac{1}{9}$ des Gesamtvolumens betrage; natürlicher scheint es, daß, je kleiner das Volumen des Radikals ist, es desto leichter verschwindet, und deshalb entsprechen die zwei Formeln RF_4 RF_6 , wo 5 oder 7 Volumina zu 2 oder 3 reduziert werden, der Bedingung vollständig, daß das Volumen der Verbindung die Hälfte desjenigen des Elements betrage, das mit mehr Atomen daran teilnimmt, und daß das Volumen des Radikals vollständig verschwunden ist. Frägt man nun, welche von beiden Formeln die richtige ist, so geben die Versuche von Dumas nicht das Mittel darauf zu antworten, und man muß von einem anderen Standpunkt ausgehen, um diese Frage zu lösen.“

Bezüglich der in den Atomen der bezeichneten Säuren enthaltenen Phosphor- und Arsenmengen blieb er lange unschlüssig, ob sie als 1 oder 2 Atome zu betrachten wären; er wählte anfangs die einfachere Hypothese und betrachtete sie als ein Atom, indem er den Säuren die Formeln PO_3 , PO_5 , AsO_3 , AsO_5 zuschrieb; als er sich über das Elementare des Stickstoffs vergewisserte und seinen beiden Säuren die Formeln N_2O_3 , N_2O_5 zuschrieb, zweifelte er nicht mehr daran, daß auch den Säuren des Arsens und des Phosphors die Formeln P_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , As_2O_5 zukämen. Aus den Säuren des Stickstoffs und denen des Chlors folgerte er die allgemeine Regel, daß die Metalloide, welche Säuren mit 3 und 5 Sauerstoffatomen bildeten, sich mit 2 Sauerstoffatomen verbänden.

Außerdem bestätigte die durch die Formel S_2O_5 ausgedrückte Zusammensetzung der Unterschwefelsäure, wie sie in den Salzen existierte, das Gesetz, daß alle Säuren mit 5 Sauerstoffatomen 2 Atome Radikal enthielten.

Für die Tonerde wählte er anfangs die einfachere, seinem Lieblingsbeispiele, der Schwefelsäure ähnliche Formel AlO_3 , die er dann aus Gründen, die ich darlegen möchte, wenn ich von den Atomgewichten der Metalle und von den Formeln ihrer Oxyde sprechen werde, in Al_2O_3 umänderte.

Berzelius hegte nicht den mindesten Zweifel, daß, wenn man die spezifischen Gewichte des Schwefels, des Kohlenstoffs, des Jods, des Phosphors und des Arsens im gasförmigen Zustande bestimmt hätte, man dieselben den von ihm diesen Elementen schon zugeschriebenen Atomgewichten proportional gefunden hätte, gleicherweise wie

die bekannten spezifischen Gewichte der gasförmigen Elemente proportional waren.

Im Jahre 1827 und später 1832 bestimmten Dumas, ferner 1834 Mitscherlich die Dampfdichten der Jod-, Brom-, Schwefel-, Phosphor- und Arsendämpfe und die einiger ihrer Verbindungen. Die Dichten des Broms und des Jods entsprachen den Voraussetzungen, diejenige des Schwefels aber erwies sich, anstatt wie beim Sauerstoff im Verhältnis 1 : 2, d. h. der entsprechenden Atomgewichte zu stehen, als 1 : 6, also 3mal so groß als vorausgesehen; die des Phosphors und des Arsens waren doppelt so groß, als den Atomgewichten entsprach. Damals aber beruhte, wie wir später sehen werden, das System der Atomgewichte und der Formeln von Berzelius nicht allein auf dem Verhältnis der Volumina der Bestandteile, sondern auch auf dem Gesetz der spezifischen Wärmen und besonders auf dem Isomorphismus, das deren Hauptteile miteinander verbunden hatte. Deshalb enttäuschten ihn die anomalen Dampfdichten einiger Elemente nur leicht, und es gelang ihm, die Harmonie seines Baues trotz der neuen Tatsachen zu wahren; er sagte: das Gesetz der Proportionalität der Atomgewichte mit den spezifischen Gewichten findet in den gasförmigen Körpern bei gewöhnlicher Temperatur statt, nicht immer in den Dämpfen der wenig flüchtigen Körper, in welchen manchmal vielleicht zwei oder drei wirkliche Atome verbunden sein können und eine einzige, ein physikalisches Atom vorstellende Gruppe bilden, eine Ansicht, worin er mit Dumas einig zu sein schien.

Die von Dumas und Mitscherlich bestimmten Gasdichten der zusammengesetzten Körper gebrauchte er, wenn sie zur Bestätigung seines Systems geeignet waren, wie im Falle des Schwefelwasserstoffs und Arsenwasserstoffs; die Analogie dieser Körper mit dem Ammoniak ergab das Mittel, die normalen, den Atomgewichten entsprechenden Gasdichten des Phosphors und des Arsens abzuleiten, d. h. die Dichten, die der Phosphor und das Arsen gehabt hätten, wenn in ihren Gasen die Atome ebenso isoliert gewesen wären, wie er dies bei allen gasförmigen Elementen annahm.

Später, wenn ich die Wertmessung beurteilen werde, die andere Chemiker den Dichten der zusammengesetzten Körper im gasförmigen Zustand als Maßstab zur Ableitung der Formeln oder als Kontrolle zuschrieben, werde ich, was ich schon mehrmals habe wiederholen müssen, besser darlegen, daß diese Dichten im Grunde genommen keinen Einfluß auf das Urteil und die Denkweise von Berzelius ausübten.

Die von ihm dem Ammoniak und der Chlorwasserstoffsäure zugeschriebenen Formeln sind von hoher Wichtigkeit zur Charakterisierung seines Systems und zum nochmaligen Beweise des soeben Angeführten.

Das Ammoniak gibt bei seiner Zersetzung 1 Volumen Stickstoff und 3 Volumina Wasserstoff, hätte also nach der Theorie von Berzelius für jedes Atom des ersten Elementes 3 des zweiten enthalten sollen; die einfachste Formel, die dieses Verhältnis aussprach, war NH_3 . Doch mußte eine Formel nicht nur das Verhältnis zwischen den Zahlen der Bestandatome, sondern die wirkliche Anzahl dieser Atome und das Gewicht des daraus entstehenden zusammengesetzten Atoms ausdrücken. Wenn das zusammengesetzte Atom des Ammoniaks NH_3 gewesen wäre, hätte es im System der Atomgewichte von Berzelius $107,24 = 88,52(\text{N}) + 3 \times 6,24(\text{H}_3)$ wiegen müssen; dies hätte die entsprechende Menge sein sollen, mit der das Ammoniak in den darauffolgenden Verbindungen immer gänzlich eintrat; doch bewies das Experiment, daß die Menge Ammoniak, die sich mit einem Atom Wasser, Schwefelsäure oder einer anderen Säure verband, nie 107,24, sondern das Doppelte, 214,48 war; dies mußte also als das wirkliche Gewicht des zusammengesetzten Atoms des Ammoniaks betrachtet werden, und wurde durch die Formel N_2H_6 ausgedrückt, d. h. man nahm die darin enthaltene Stickstoffmenge als gleich der den Atomen der salpetrigen und der Salpetersäure N_2O_3 , N_2O_5 zugeschriebenen Menge an, und man hielt die Menge Wasserstoff für 3mal so groß als jene des Wasseratoms H_2O .

Dies war die letzte Schlußfolgerung, die Berzelius zog, trotzdem er anfangs das folgenderweise ausgedrückt hätte: „*Das Ammoniak hat die Formel NH_3 , aber es nimmt gewöhnlich mit 2 Atomen an der Verbindung mit anderen Körpern teil; sein doppeltes, durch N_2H_6 bezeichnetes Atom wiegt 214,48.*“

Später betrachtete er immer dieses doppelte Atom als das wirkliche zusammengesetzte Atom des Ammoniaks.

Aus ähnlichen Gründen, nachdem er anfangs die Chlorwasserstoffsäure durch die einfachere Formel HCl bezeichnet hatte, die das Verhältnis zwischen den Volumen der Elemente ausdrückte, fügte er hinzu: „*Sie verbindet sich aber mit den Basen in einem solchen Verhältnis, daß auf jedes Sauerstoffatom der letzteren zwei Atome Chlorwasserstoffsäure entfallen, da jedes Sauerstoffatom der Basis zwei Wasserstoffatome zur Bildung des Wassers erfordert. Die Wasserstoffsäuren aller Halogene befinden sich in demselben Fall. Das doppelte Atom der Chlorwasserstoffsäure findet infolgedessen öfters Anwendung;*

es wiegt 455,132 und hat die Formel $\text{Cl}_2\text{H}_2 = 2\text{ClH}$ ⁽¹⁾. Dieses doppelte Atom wurde dann das eigentliche zusammengesetzte Atom der Wasserstoffsäure und enthielt soviel Wasserstoff wie ein Wasseratom H_2O .

Diese Art, die zusammengesetzten Atome des Ammoniaks, der analogen Körper und der Wasserstoffsäuren zu betrachten, und die feste Ueberzeugung, daß, wenn die wasserfreien Oxysäuren, das Ammoniak oder das Wasser sich mit irgend einem anderen Körper verbinden, ihre Atome sich ungeteilt aneinanderlagern, um das zusammengesetzte Atom der höheren Reihe zu bilden (wie das dualistisch-additionell-elektrochemische System es erforderte), diese Anschauungsweise führte ihn nach und nach zur Schlußfolgerung, daß die zwei in den zusammengesetzten Atomen des Wassers und der Oxysäuren enthaltenen Atome Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Phosphor und Arsen auch zugleich in den anderen zusammengesetzten Atomen enthalten wären, d. h. daß sie ein Paar, ein Doppelatom bildeten, das immer einmal oder in ganzzahligen Mehrfachen in die zusammengesetzten Atome einträte.

Tatsächlich hatte er anfangs diese Folge, die die Gesamtheit seines Systems mit sich brachte, nicht vorausgesehen. So hatte er der Weinsäure die Formel $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5$ zugeschrieben, und wenn er gegen 1831 sich zu ihrer Modifikation bewegen ließ, wurde er von sorgfältigeren Analysen dazu bestimmt und nicht vom Glauben, daß das Vorhandensein einer ungeraden Zahl seiner Wasserstoffatome unmöglich wäre. (Annales de chimie et de physique tome 46, S. 113.)

Im Jahre 1835 hatten ihn die Versuche schon, wenn auch nicht von der Notwendigkeit, so doch wenigstens von der Tatsache überzeugt, daß seine Wasserstoff-, Stickstoff-, Chlor- usw. -Atome nie in ungerader Zahl vorkamen. In der vierten Ausgabe seiner Abhandlung der Chemie drückt er sich folgendermaßen aus:

„Das Atomgewicht des Wasserstoffs ist 6,2398. Man zeigt es durch das Symbol H an. Aber der Wasserstoff hat eine ausgesprochene Neigung zur Verbindung mit anderen Körpern in Form von Doppelatomen, und es kommt selten vor, daß die Gesamtanzahl der Atome in den Verbindungen ungerade ist. Da der Wasserstoff diese Eigenschaft mit anderen Körpern, besonders mit vielen Metalloiden teilt, ist es oft wünschenswert, ein solches Doppelatom durch ein eigenes Symbol ausdrücken zu können. Zu diesem Zweck stellt man den Buchstaben an einem Drittel seiner Höhe mit einem Querstrich versehen dar“⁽²⁾.

¹⁾ Traité de Chimie, Bruxelles 1838, Bd. I, S. 250.

²⁾ Traité de Chimie, Bruxelles 1838, Bd. I, S. 80.

Beiläufig dieselben Bemerkungen macht er für Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Phosphor und Arsen.

Den Gebrauch des Querstrichs am Symbol eines Elements anstatt des Koeffizienten 2 hatte er im Jahre 1827 eingeführt, als man das Symbol mit dem Koeffizienten 2 häufiger anwenden mußte. So schrieb er H für H_2 , Cl für Cl_2 , N für N_2 , P für P_2 usw.

Diese quergestrichenen Symbole nahmen später eine größere Bedeutung an, da sie diese Atumpaare, die an den Verbindungen immer ungespalten teilnahmen, anzeigten.

In derselben Abhandlung, als er weiter das Atomgewicht des Wasserstoffs und dessen Anwendung als Einheit der anderen Atomgewichte behandelte, fand er keine ernste Schwierigkeit vor in den Fällen, in denen nicht das Gewicht eines einzigen Wasserstoffatoms, sondern das von zwei, d. h. des doppelten Atoms erfordert wurde, so daß das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 wurde; so sehr war er davon überzeugt, daß jene zwei durch das quergestrichene Symbol H ausgedrückten Wasserstoffatome sich in den chemischen Reaktionen nie voneinander trennten.

Jene Chemiker also, die das System von Dalton und von Wollaston wieder aufnahmen, d. h. die Radikale des Wassers und der Oxysäuren als einfache Atome (Aequivalente) betrachteten, hatten nichts anderes zu tun, als den Querstrich aus den Symbolen einiger Metalloide wegzulassen, d. h. in ihren Mengen, die andererseits in den zusammengesetzten Atomen immer vereint eintraten, eine Angabe abzuschaffen, die der Erklärung der chemischen Reaktionen vermittels des dualistisch-additionellen Systems gar nichts nützte und welche im Gegenteil auf Betrachtungen gestützt war, die mit der Gesamtheit eines solchen Systems, wie wir in der Fortsetzung dieser Abhandlung immer mehr erörtern werden, nicht im Einklang standen.

Eine andere Folge des Systems, vermittels der dualistisch-additionellen Ideen die Gewichte der zusammengesetzten Atome abzuleiten, war die Verschiedenheit der Volumina im gasförmigen Zustande. Ich bezeichne hier nach dem Beispiel von Dalton, Proust (Annals of Philosophy VI, 1815) und später von Gmelin als Volumen des Atoms das von einer gleichen Atomanzahl, unter gleichen Temperatur- und Druckbedingungen, im gasförmigen Zustande eingenommene Volumen, und nehme als Einheit, wie gebräuchlich, das von einer gleichen Anzahl von Sauerstoffatomen eingenommene Volumen; man sieht sofort, daß dies nichts anderes als das Aequivalent oder Aequivalentvolumen jener ist, die diese Benennung an Stelle des Atoms anwandten.

Das Wasseratom $\text{H}_2\text{O} = \text{HO}$ nahm das gleiche Volumen ein wie dasjenige des Wasserstoffs und das doppelte Volumen wie das des Sauerstoffs, das es enthielt; deshalb wurde ein solches Volumen durch die Zahl 2 ausgedrückt. Auch die Atomvolumina von H_2S , H_2Se , H_2Te , von CO_2 , SO_2 waren gleich 2, da alle dem Volumen der mit 2 Atomen darin eintretenden Bestandteile gleich waren.

Durch die Zahl 4 wurden aber die Volumina der durch die Formeln $\text{N}_2\text{H}_6 = \text{NH}_3$, $\text{P}_2\text{H}_6 = \text{PH}_3$, $\text{As}_2\text{H}_6 = \text{AsH}_3$ versinnbildlichten zusammengesetzten Atome des Ammoniaks, des Schwefelwasserstoffs und des Arsenwasserstoffs ausgedrückt, da diese Volumina gleich $\frac{2}{3} = \frac{4}{6}$ des darin enthaltenen Wasserstoffvolumens, also gleich 6 waren. Gleich 4 waren auch die Volumina der Atome der Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoffsäure, die durch die Formeln $\text{H}_2\text{Cl}_2 = \text{HCl}$, $\text{H}_2\text{Br}_2 = \text{HBr}$, $\text{H}_2\text{J}_2 = \text{HJ}$ ausgedrückt waren, da diese Volumina das zweifache des darin enthaltenen Wasserstoffs betragen.

Da Berzelius für das Stickstoffoxyd die Formel N_2O_2 (NO_2) der einfacheren NO vorgezogen hatte, damit die Atome aller Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen eine gleiche Menge Radical enthielten und damit von dem Gesetz des Doppelatoms N_2 keine Ausnahme gemacht werde, folgte daraus, daß, während das Atom des Stickstoffoxyduls N_2O (NO) 2 Volumina einnahm (nämlich das Volumen des Stickstoffs), das Oxyd N_2O_2 , 4 Volumina (nämlich des Volumens der Bestandteile) beanspruchte. Vergleicht man dies mit der Anwendungsweise, die Dalton vermittle der spezifischen Gasgewichte der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs machte, um die bezüglichen Atomgewichte und die Konstitution daraus abzuleiten (s. S. 397), so wird der Leser mit Staunen bemerken, daß sich Dalton den heutigen Anschauungen manchmal mehr näherte als Berzelius.

Der Umstand, daß die Gasvolumina der meisten zusammengesetzten Atome 2 oder 4 waren, schien auf Berzelius keinen Eindruck zu machen, und er begriff infolgedessen auch nicht, warum man gegen die der Formel SiO_3 des Kiesels entsprechende Formel $\text{SiCl}_6 = \text{SiCl}_3$ für das Siliziumchlorid Einwände erheben könnte, nur weil sie ein 3 Raumteile (die Hälfte des darin enthaltenen Volumens des Chlors) einnehmendes Volumen ausdrückte.

Wenn die zusammengesetzten Atome selbst von derselben Reihe, wie H_2S und H_2Cl_2 , verschiedene Volumina einnehmen, die meistens im Verhältnis von 1:2 zueinander und von 1:2 oder 1:4 zu dem des Sauerstoffs stehen, drängte sich da nicht naturgemäß die Frage auf: warum soll man nicht annehmen, daß bei den einfachen Körpern dasselbe

stattfinde, daß nämlich die Atome des Wasserstoffs, des Stickstoffs, des Chlors ein doppelt so großes Volumen wie das Sauerstoffatom einnehmen?

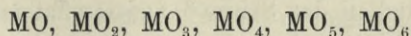
Nahm man dies an, so wurden die Doppelatome ein tatsächlich einfaches chemisches Atom. Dies taten Gmelin und diejenigen, welche die Aequivalente anwandten: es war im Grunde genommen eine Rückkehr zu den Ideen Daltons, insofern modifiziert, als das Gesetz von Gay-Lussac mit aufgenommen wurde, indem man sagte, daß die Atome der einfachen und der zusammengesetzten Körper ein gleiches Volumen wie das des Sauerstoffs oder ein ganzes Vielfaches davon ausfüllten. Aber die Doppelatome einiger wasserfreier Oxysäuren, die aus der Betrachtung der relativen Volumina der Elemente entstanden, stützten sich dann fester auf die spezifischen Wärmen und auf den Isomorphismus, wie ich schon angedeutet habe und wie ich besser auseinandersetzen werde, indem ich die Phasen jenes Teils des Systems von Berzelius darzustellen gedenke, die die Atomgewichte der Metalle und die Formeln ihrer Oxyde betreffen.

Ich habe schon gesagt, daß Berzelius bereits mit Beginn des Studiums der Proportionen, beim Vergleich der Zusammensetzung der beiden Kupferoxyde und der beiden Eisenoxyde (deren Existenz er in den Ferro- und in den Ferrisalzen annahm), zum Schlusse kam, daß die zwei Kupferoxyde, welche Sauerstoff im Verhältnis von 1:2 enthielten, den ersten und zweiten Grad in der Oxydationsreihe darstellten, und daß dagegen die zwei Eisenoxyde, die Sauerstoff im Verhältnis von 2:3 enthielten, vom zweiten und dritten Grade wären, ähnlich wie die schweflige Säure und die Schwefelsäure; daß nämlich in den Kupferoxyden 1 und 2 und in den Eisenoxyden 2 und 3 Sauerstoffatome auf ein einziges Metallatom kämen, da keine Gründe vorlagen, die Menge dieses Elements anders zu betrachten.

Sowie er also die Konstitution der Bestandteile durch die atomistischen Formeln auszudrücken begann, zauderte er keinen Augenblick, den obigen Oxyden die Formeln CuO , CuO_2 , FeO_2 , FeO_3 zuzuschreiben. Andererseits (s. S. 42/43, 76) hatte er aus anderen Betrachtungen abgeleitet, daß die Tonerde O_3 enthielt, trotzdem sie das einzige Aluminiumoxyd war, und hatte ihr die Formel AlO_3 zugeschrieben. Die Analogien zwischen Tonerde und Ferrioxyd, die dem aufmerksamen Mineralogen schon vor der Entdeckung des Isomorphismus auffielen, brachten die beiden Formeln FeO_3 und AlO_3 in innigen Zusammenhang und gaben ihnen eine wechselseitige Bestätigung, wie einer übereinstimmende Schlußfolgerung, zu der man von verschiedenen Gesichtspunkten aus gelangt.

Aus diesen wenigen Tatsachen glaubte Berzelius folgern zu können:

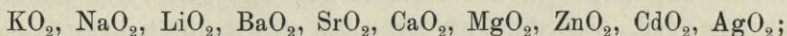
1. daß eine fortgesetzte Reihe von vielfachen Metalloxyden



existierte; beim Kupfer lagen die beiden ersten Glieder vor, wogegen die letzten fehlten; im Falle des Eisens waren das zweite und das dritte vorhanden und es fehlte das erste (das er vergeblich suchte), vom vierten Glied existierte das entsprechende Sulfid FeS_4 (Pyrit); bei dem Aluminium war nur das dritte Glied vorhanden;

2. daß das erste Oxyd (z. B. CuO) eine schwache Basis ist; das dritte (FeO_3 , AlO_3) war gleichzeitig eine schwache Säure (elektro-negatives Oxyd) und eine schwache Basis; daß diejenigen Basen die stärkeren wären, die zwei Sauerstoffatome (MO_2) enthielten, wie sich dies bei den zwei Oxyden CuO_2 und FeO_2 zeigte, wo das Kupferoxyd in der höchsten und das Eisenoxyd in der niedrigsten Wertigkeitsstufe sich als kräftige Basen der beiden Metalle erwiesen.

Von diesen Betrachtungen ging er bei der Wahl der Formeln der Oxyde und der vielfachen Verbindungen der verschiedenen Metalle und infolgedessen bei der Berechnung der Atomgewichte solcher Elemente aus. Allen energischeren Basen, und waren sie auch die einzigen bekannten Oxyde der entsprechenden Metalle, schrieb er zwei Sauerstoffatome zu. Aus diesem einzigen Grund gab er den Kalium-, Natrium-, Lithium-, Barium-, Strontium-, Kalzium-, Magnesium-, Zink-, Kadmium- und Silberoxyden die Formeln:



er betrachtete das als Basis auftretende Nickeloxyd als NiO_2 , trotzdem die Zusammensetzung der anderen Oxyde diese Annahme anfangs nicht zu unterstützen schien; er gab den zwei Quecksilberoxyden die den Kupferoxyden entsprechenden Formeln HgO , HgO_2 und stellte, ohne zu zögern, das erste Bleioxyd (Bleiglätte) als PbO_2 und das letzte (das als Säure funktioniert) als PbO_4 , das erste Kobaltoxyd als CoO_2 und das zweite als CoO_3 , das erste Manganoxxyd als MnO_2 und die anderen Oxyde als MnO_3 , MnO_4 (außer den Salzoxxyden) dar. Das Vorkommen des dem Eisensulfid FeS_4 entsprechenden vierten Gliedes MnO_4 in den Manganoxxyden bestätigte gewissermaßen die für die Oxyde des letzten Metalls gewählte Reihe.

Bei den zwei Verbindungen des Chroms mit dem Sauerstoff, bei dem grünen Oxyd und bei der Chromsäure, glaubte er die Tatsache,

daß die Chromsäure zweimal soviel Sauerstoff als das Oxyd und dreimal soviel als die sie neutralisierenden Basen enthält¹⁾, nur durch die Annahme erklären zu können, daß im Oxyd 3 und in der Säure 6 Sauerstoffatome auf ein Metallatom enthalten wären, d. h. indem er dem ersten die Formel CrO_3 und dem zweiten CrO_6 zuschrieb. Diese Formeln zeigten schon die Analogie zwischen dem grünen Chromoxyd und dem höchstwertigen Eisenoxyd an, und der Umstand, daß das erste ebenso eine schwache Basis war wie das zweite, unterstützte diesen Vergleich, der außerdem von den weiteren Beobachtungen und vom Isomorphismus bestätigt wurde.

Für die Zinn-, Antimon-, Wismut-, Platin- und Goldoxyde, wovon keines stark basische Eigenschaften hatte, fehlte jener Ausgangspunkt, der für die anderen Reihen von Oxyden Geltung hatte; er bediente sich aller möglichen Anhaltspunkte, um einen wahrscheinlichen Schluß zu ziehen. So stellte er für das Zinn folgende Ueberlegung an:

„In den Oxyden steht der Sauerstoff im Verhältnis von 1:2, aber in den Sulfiden, deren höchstes und niedrigstes den Oxyden proportional sind, stehen die Schwefelmengen zueinander wie 2, 3 und 4. Es ist also wahrscheinlich, daß die Anzahl der Sauerstoffatome in den Zinnoxyden 2 und 4 ist“²⁾. Vielleicht stützte er diese Schlußfolgerung in Gedanken auf eine entfernte Analogie, die er zwischen den zwei höchstwertigen Zinn- und Bleioxyden (dem zweiten war die Formel PbO_4 zugewiesen worden) vermutete. Hinsichtlich des Antimons zog er in Erwägung, daß dieses „ein Oxyd und zwei Säuren bildete, in welchen die Sauerstoffmengen in den Verhältnissen 3, 4 und 5 stehen“, und außerdem, daß „nach den Untersuchungen über die Sättigungsfähigkeit der Antimonsäuren, die antimonige Säure viermal soviel und die antimonische Säure fünfmal soviel Sauerstoff als die neutralisierte Basis enthielten. Diese Tatsachen,“ fügte er hinzu, „lassen uns mit aller Wahrscheinlichkeit schließen, daß 3 Sauerstoffatome im Oxyd, 4 in der ersten Säure und 5 in der zweiten vorhanden sind“³⁾.

Dem Wismutoxyd gab er anfangs die Formel BiO_2 und infolgedessen dem einzigen entsprechenden Sulfid die Formel BiS_2 , indem er annahm, daß das purpurviolette Suboxyd, dessen Zusammensetzung noch nicht geprüft worden war, die

¹⁾ Essai sur la théorie des proportions chimiques. Paris 1819, S. 132.

²⁾ Essai sur la théorie des proportions. Paris 1819, S. 143.

³⁾ loc. cit. S. 133.

Hälfte der Sauerstoffmenge des Oxyds enthalte¹⁾. Uebrigens hatte er keine Analogie zwischen den Verbindungen eines anderen Elements mit denjenigen des Wismuts bemerkt, und deshalb waren die für letztere gewählten Formeln ungebunden und von allen anderen unabhängig.

Als Formeln der Platinoxide wählte er PtO , PtO_2 und als die der Goldoxyde AuO , AuO_3 , die in der einfachsten Weise ihre bezügliche Zusammensetzung ausdrückten. Ich übergehe hier die mehr oder weniger wahrscheinlichen Hypothesen über die Oxyde von anderen damals wenig studierten Metallen, weil dieselben keinen Einfluß auf die Gesamtheit seines Systems ausübten und öfters geändert werden konnten, ohne jenes in seinen Grundzügen zu beeinträchtigen.

Durch dieses System war es ihm gelungen, die analogen Metallverbindungen in Gruppen mit ähnlichen Formeln zu ordnen, indem er das von mir auf S. 50 hervorgehobene Prinzip anwandte, daß nämlich die Oxyde, die einige allgemeine Eigenschaften gemeinschaftlich haben, dieselbe Anzahl Sauerstoffatome enthalten.

Mit einer solchen Anordnung der von der Wissenschaft gelieferten Tatsachen wurde die weitere Diskussion über die atomistische Konstitution der Verbindungen und über die Gewichte der Elementar-atome erleichtert, denn man berief sich zu diesem Zweck auf die Argumente, die alle Glieder einer bestimmten Gruppe lieferten; dies war gewiß die Charakteristik der Methode von Berzelius und das Mittel, wodurch er den größten wohlthuenden Einfluß auf die Entwicklung der Chemie ausübte.

Es dauerte aber nicht lange, bis Berzelius bemerkte, daß die den Metallverbindungen zugeschriebenen Formeln und die für solche Elemente berechneten Atomgewichte, die teilweise gut miteinander übereinstimmten, eine viel unsicherere Basis hatten als die Formelsysteme der Säuren und die Atomgewichte der Metalloide. Und in der Tat, wenn man den zwei Kupferoxyden die Formeln Cu_2O , CuO anstatt CuO , CuO_2 und den zwei Eisenoxyden FeO und Fe_2O_3 anstatt FeO_2 und FeO_3 zugeschrieben hätte, so wäre daraus das Gesetz abzuleiten gewesen, daß die stärkeren Basen ein Metall- und ein Sauerstoffatom enthielten. Der einzige Grund, der ihn die Formeln CuO , CuO_2 und FeO_2 , FeO_3 vorziehen ließ, war seine ursprüngliche Annahme, daß in einer Reihe von vielfachen Verbindungen die Menge des elektro-

¹⁾ loc. cit. S. 143.

positiven Elements ein Atom allein wäre, und nur die Anzahl der Atome des elektronegativen Elements sich ändere. Sein Glauben an diese Annahme verminderte sich aber, da so den Säuren des Stickstoffs, des Phosphors und des Arsens 2 Atome Radikal auf 3 oder 5 Sauerstoffatome zukamen; so begann er schon seit dem Jahre 1815 die Möglichkeit der Existenz von Metalloxyden M_2O_3 anzunehmen; doch ließ er von seinen ersten Formeln nicht ab, bis er entscheidende Gründe hatte. Der Grund, warum die Anhänger von Dalton die Formeln MO für die stärkeren Basen bevorzugten, nämlich der Umstand, daß letztere oft die einzigen Oxyde der Metalle waren und daß die Zusammensetzung ihrer neutralen Salze einfacher durch ein Atom Säure und ein Atom Basis ausgedrückt war, machten auf ihn gar keinen Eindruck; denn bei den einzigen Oxyden des Aluminiums und des Berylliums hatte er 2 Sauerstoffatome und bei ihren Salzen, wie bei denjenigen des Eisenoxyds, 3 Atome Säure annehmen müssen, was Wunder also, wenn Basen mit 2 Sauerstoffatomen und neutrale Salze mit 2 Atomen Säure existierten?

Es waren die aus den spezifischen Wärmen sich ergebenden Argumente, welche die Aenderung der Ansichten Berzelius' über die Anzahl der in den verschiedenen Reihen von Metalloxyden enthaltenen Elementaratome vorbereiteten; die im Isomorphismus entdeckten Tatsachen trugen das übrige bei und brachten ihn durch eine Verkettung von Betrachtungen zu jenem Formelsystem, das er endgültig annahm.

Schon seit 1808 hatte Dalton sich von der Ansicht losgesagt, daß die Atome gleiche Volumina unter gleichen Bedingungen in den gasförmigen Körpern einnehmen, und er hatte dagegen vermutet, daß sie eine gleiche Wärmekapazität hätten, d. h. daß *„die spezifischen Wärmen gleicher Gewichte zweier elastischer Fluida den Gewichten ihrer Atome oder Moleküle umgekehrt proportional sind“* (New System of Chemical Philosophy by J. Dalton. Part. 1, Manchester 1808, S. 72), und daß dies sowohl bei den einfachen wie bei den zusammengesetzten Körpern stattfände, gemäß seiner Idee über die Identität der Moleküle und der Atome sowie der physikalischen Aequivalenz der Atome der einfachen Körper mit den zusammengesetzten.

In einer Tafel vereinigte er die nach dieser Hypothese berechneten spezifischen Wärmen einiger elastischen Fluida sowohl von einfachen als von zusammengesetzten Körpern, deren Atomgewichte er festgestellt hatte, und er zog beim Vergleich seiner Tafel mit

den sehr unvollkommenen experimentellen Ergebnissen, die man damals besaß, folgenden Schluß: „*Alles in allem genommen, gibt es keine bestimmte Tatsache über die spezifischen Wärmen sowohl der flüssigen als der gasförmigen Körper, die meines Wissens der obigen Tafel widerspricht, und es ist zu hoffen, daß ein dem schon angenommenen analoges Prinzip bald auf die festen und flüssigen Körper im allgemeinen ausgedehnt werden könnte*“ (loc. cit. S. 75).

Von ähnlichen Vermutungen ausgehend, unternahmen Petit und Dulong ihre Untersuchungen über die spezifischen Wärmen, deren hauptsächlichste Ergebnisse sie in einer der französischen Akademie der Wissenschaften am 12. April 1819 mitgeteilten Abhandlung veröffentlichten, die in den Annales de Chimie et de Physique, X. Bd., S. 395 unter dem Titel Untersuchungen über einige wichtige Punkte der Wärmethorie erschien. In dieser Abhandlung bewiesen sie nur für die einfachen Körper im festen Zustand die Existenz des von Dalton geahnten Gesetzes, mit folgender Tafel (S. 403):

	Spezifische Wärme, wenn die des Wassers = 1 ist	Bezügliche Gewichte der Atome, wenn das des Sauerstoffs = 1 ist	Produkt aus dem Gewichte jedes Atoms mit seiner spezifischen Wärme
Wismut	0,0288	13,30	0,3830
Blei	0,0293	12,95	0,3794
Gold	0,0298	12,43	0,3704
Platin	0,0314	11,16	0,3740
Zinn	0,0514	7,35	0,3779
Silber	0,0557	6,75	0,3759
Zink	0,0927	4,03	0,3736
Tellur	0,0912	4,03	0,3675
Kupfer	0,0949	3,957	0,3755
Nickel	0,1035	3,69	0,3819
Eisen	0,1100	3,392	0,3731
Kobalt	0,1498	2,46	0,3685
Schwefel	0,1880	2,011	0,3780

Weiter unten, auf S. 404, sprachen sie folgendes aus:

„*Man kann nun aus den in der vorangehenden Tafel enthaltenen Angaben leicht berechnen, welche Verhältnisse zwischen den Wärmekapazitäten von verschiedenartigen Atomen bestehen. Beachten wir zu diesem Zweck, daß es, um von den experimentell gefundenen spezifischen Wärmen zu denen der Teilchen selbst (Atome) überzugehen, genügt,*

die ersteren in die Anzahl der in gleichen Gewichten der verglichenen Körper enthaltenen Theilchen zu dividieren. Nun leuchtet es ein, daß die Anzahl Theilchen, auf gleiche Gewichte von Stoffen bezogen, in umgekehrtem Verhältniß zu ihren Gewichten, d. h. zu den Dichten der Atome stehen. Man wird also das gesuchte Resultat erreichen, wenn man jede aus der Beobachtung abgeleitete Kapazität mit dem Gewicht des entsprechenden Atoms multipliziert. Es sind dies die verschiedenen Produkte, die in der letzten Reihe der Tafel vereinigt sind.

Die Untersuchung dieser Zahlen führt allein zu einer durch ihre Einfachheit so bemerkenswerten Annäherung, daß die Existenz eines physikalischen Gesetzes sofort darin erkannt wird, das verallgemeinert und auf alle Elementarsubstanzen ausgedehnt werden kann. Denn die Produkte, um die es sich handelt und welche die (Wärme-)Kapazitäten der Atome von verschiedener Natur ausdrücken, nähern sich so sehr der vollständigen Gleichheit untereinander, daß es unmöglich ist, die bemerkten geringfügigen Unterschiede nicht als von unvermeidlichen Fehlern, sowohl in der Messung der spezifischen Wärmen als in den chemischen Analysen (worauf die Bestimmung der Atomgewichte sich stützte) herrührend anzunehmen, besonders wenn man berücksichtigt, daß in gewissen Fällen die aus diesen zwei Quellen stammenden Fehler sich in derselben Richtung bewegen und infolgedessen im Ergebnis multipliziert werden. Da die Anzahl und die Verschiedenheit der untersuchten Körper uns nicht gestatten, das oben angeführte Verhältniß als zufällig zu betrachten, sind wir also berechtigt, das Gesetz zu folgern:

Die Atome aller einfachen Körper haben genau dieselbe Wärmekapazität.

Petit und Dulong hielten es auch für wahrscheinlich, daß die einfachen Körper im gasförmigen Zustand dasselbe Gesetz befolgen, denn sie sagten:

„Das gegebene Gesetz scheint von der von den Körpern angenommenen Form unabhängig zu sein, wenn man dieselben nur unter den gleichen Bedingungen betrachtet. Wenigstens haben wir manchen Grund, dies aus den Versuchen von den Herren Laroche und Berard über die spezifische Wärme der Gase zu folgern. Die von ihnen für das Sauerstoffgas und den Stickstoff angegebenen Zahlen weichen von der strengen Uebereinstimmung mit unserem Gesetz um einen geringeren Grad ab, als die wahrscheinlichen Fehler bei dieser Art von Untersuchungen betragen.

Die dem Wasserstoffgas entsprechende Zahl findet man zwar

etwas zu klein, wenn man aber alle Korrekturen, welche die Autoren an den unmittelbaren Angaben der Versuche vorzunehmen gezwungen sind, aufmerksam erwägt, so erkennt man bald, daß die Geschwindigkeit, mit welcher das Wasserstoffgas sich ins Gleichgewicht mit der Temperatur der umgebenden Körper setzt, im Vergleich mit den anderen elastischen Fluida, notwendigerweise in die auf dieses Gas bezügliche Bestimmung eine Ungenauigkeit bringen mußte, wovor sie sich nicht zu schützen suchten, und wenn man so weit als möglich die Ursache dieses Irrtums erwägt, so erklärt sich der gegenwärtige Unterschied, ohne daß man irgendwelche willkürliche Annahmen zu machen gezwungen ist“ (loc. cit. S. 406).

Dies schien die Annahme Daltons über die Wärmekapazität der Atome in den verschiedenen physikalischen Atomen zu bestätigen, widersprach aber seiner anderen Idee über die verschiedene Anzahl der in gleichen Volumen der Gase Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff enthaltenen Atome, und gab dagegen Berzelius recht; denn aus den Zahlen von Lavoisier und Berard hatten Dulong und Petit die Gleichheit der Wärmekapazität gleicher Volumina dieser Gase abgeleitet. Diese Tatsache wurde dann von Haycraft, de la Rive und Marcet, und besonders von Dulong durch die Untersuchungen über die spezifischen Wärmen der elastischen Fluida — der französischen Akademie der Wissenschaften am 18. Mai 1828 vorgetragen — bestätigt.

Hinsichtlich der zusammengesetzten Körper bestätigten Petit und Dulong die allzu einfache Annahme von Dalton gewiß nicht, daß die Gewichte der zusammengesetzten Atome, wie sie aus den chemischen Betrachtungen festgestellt wurden, mit den entsprechenden spezifischen Wärmen multipliziert, ganz genau dasselbe Produkt wie die einfachen Körper gäben; es scheint aber, daß sie manche Beziehung von der Art derjenigen, die Newmann, Avogadro, Regnault, Woestyn, Garnier und besonders Kopp später bewiesen, wahrnahmen. Wenigstens kann man dies aus folgenden Worten ihrer Abhandlung entnehmen (loc. cit. S. 407).

„Wenn man aus der Bestimmung der spezifischen Wärmen der Verbindungen die spezifischen Wärmen jedes einzelnen zusammengesetzten Atoms abzuleiten sucht, durch eine ähnliche Methode wie die, welche bei den einfachen Körpern statthat, wird man bald von den zahlreichen, gleich sicheren Annahmen aufgehalten, unter denen man eine Auswahl treffen muß. Denn wenn es bisher kein sicheres Gesetz gibt, um die spezifischen Gewichte der einfachen Atome zu bestimmen,

so kann man mit mehr Grund die Annahmen willkürlich nennen, aus welchen die Gewichte der zusammengesetzten Atome abgeleitet werden. Aber anstatt unsere eigenen Annahmen den früheren hinzuzufügen, ziehen wir es vor, abzuwarten, bis die neue, von uns eingeführte Ordnung von Betrachtungen auf eine sehr große Anzahl von Körpern und unter ziemlich veränderten Bedingungen angewandt werden kann, damit unsere Meinung auf unbestreitbare Gründe gestützt sei. Wir werden uns begnügen, zu sagen, daß, von jeder besonderen Annahme abgesehen, die bisher gemachten Bemerkungen dahin gerichtet sind, dieses ungemein wichtige Gesetz zu bestimmen, d. h. daß immer ein sehr einfaches Verhältnis zwischen der Kapazität der zusammengesetzten Atome und der Elementaratome besteht.“

Aber obgleich diese Vermutungen der französischen Chemiker über die spezifischen Wärmen der Gase und der zusammengesetzten Körper schon von großer Bedeutung gegen die Auffassung Daltons über die physikalische Aequivalenz der Atome und der Moleküle in den Elementen und in den Verbindungen waren, genügten sie jedoch nicht, um darauf ernste theoretische Betrachtungen aufzubauen. Das einzige, was infolgedessen in ihrer Abhandlung wirklich die Aufmerksamkeit auf sich zog, war das Gewicht der spezifischen Wärmen der einfachen Körper im festen Zustand, das demnach das Gesetz von Dulong und Petit genannt wurde. Berzelius wußte sofort die hohe Wichtigkeit dieses Gesetzes zu schätzen, und er sagte in dem ersten Jahresbericht an die Akademie von Stockholm im Jahre 1821: „Wenn man es bestätigen wird, wird es eines der schönsten Teile der chemischen Theorie sein.“

Die von den zwei französischen Physikern zum Beweis ihres Gesetzes gewählten Atomgewichte waren aber nicht dieselben, die Berzelius angenommen hatte, z. B. diejenigen des Kupfers, des Eisens, des Nickels, des Zinks, des Bleis und des Zinns betrogen nur die Hälfte davon, d. h. sie stellten die Aequivalente von Wollaston dar, so daß die von Berzelius damals durch die Formel MO_2 ausgedrückten Oxyde statt dessen die Formel MO haben mußten; das Atomgewicht des Silbers betrug ein Viertel, d. h. das Silberoxyd mußte die Formel Ag_2O , wie das Kupferoxydul Cu_2O erhalten; die Atomgewichte des Goldes und des Wismuts entsprachen folgenden Formeln ihrer Oxyde: Au_2O , Au_2O_3 , Bi_2O_3 . (Ich übergehe hier die Atomgewichte des Tellurs und des Kobalts, die von Petit und Dulong angenommen wurden; denn später wurde nachgewiesen, daß die spezifischen Wärmen, worauf sie gegründet, ganz unrichtig waren, und

außerdem übten sie keinen Einfluß auf die Aenderung des Systems von Berzelius aus.)

Dulong und Petit hatten zwischen den verschiedenen möglichen Hypothesen über die Formeln der Metalloxyde diejenigen gewählt, aus welchen man die Atomgewichte deduzierte, die dem gesuchten Gesetz besser entsprachen. Uebrigens sagten sie dann selbst: „Wenn man über die Gewichte der Atome andere, von den unsrigen abweichende Annahmen machen wollte, würde das von uns aufgestellte Gesetz anders ausgesprochen werden; doch würde jedenfalls dieses Gesetz den Ausdruck eines einfachen Verhältnisses zwischen den Gewichten und den spezifischen Wärmen der Elementaratome enthalten, und man begreift, da wir zwischen gleich glaubwürdigen Hypothesen wählen mußten, daß wir uns zugunsten derjenigen entschieden haben, welche das einfachste Verhältnis zwischen den von uns verglichenen Elementen feststellte“ (loc. cit. S. 405).

Beim Bericht über die Abhandlung von Petit und Dulong machte Berzelius hier und da einige Bemerkungen über die von jenen dem einen oder dem anderen Metall zugeschriebenen Atomgewichte; im allgemeinen zeigte er sich nicht allzusehr abgeneigt, die Basen in diesem Teile seines Systems einer Revision zu unterwerfen, da er zu den Angaben hierüber weniger Vertrauen hatte als jeder andere, und er war bereit, für die Metalle Atomgewichte anzunehmen, die dem Gesetz der spezifischen Wärmen entsprachen, wenn sie nur von anderen chemischen Angaben bestätigt wurden.

Und diese Angaben wurden nicht lange nachher vom Isomorphismus geliefert, wie man in der Folge ersehen wird.

Nichts hat so sehr dazu beigetragen, die Atomtheorie zu festigen und das System von Berzelius zu vervollständigen, als die Arbeiten von Mitscherlich über die Beziehungen zwischen der kristallinen Form und den chemischen Proportionen, deren hauptsächliche Ergebnisse schon in den drei ersten Abhandlungen dieses Forschers mitgeteilt sind; wovon die erste der Akademie der Wissenschaften in Berlin am 9. Dezember 1819 ¹⁾ vorgelesen wurde, die zweite im ersten Band der Vorträge der Akademie in Stockholm von 1821 ²⁾ erschien und die dritte vor der Akademie der Wissenschaften in Berlin ³⁾ zum Vortrage gelangte. Häu y hatte seit geraumer Zeit

¹⁾ In den Ann. de Chim. et de Phys. Bd. XIV (1820), S. 172 veröffentlicht.

²⁾ In den Ann. de Chim. et de Phys. Bd. XIX (1821), S. 350 veröffentlicht.

³⁾ In den Ann. de Chim. et de Phys. Bd. XXIV (1823), S. 264 angezeigt.

die Meinung in die Wissenschaft eingeführt und eingebürgert, daß jede Substanz eine kristallinische Folge, d. h. eine ganz eigene primitive, von allen anderen Stoffen abweichende Form hat: den Fall ausgenommen, daß sie in den sogenannten Grenzformen kristallisiert, d. h. in jenen, die vom Würfel abstammen, der eine primitive, verschiedenen Substanzen gemeinschaftliche Form hat.

Die Gleichheit der kristallinischen Form zwischen dem Kalkkarbonat und dem Ferrokarbonat und die große Aehnlichkeit der Rhomboeder von anderen gemischten Karbonaten war von Haüy durch die Gegenwart einer wenn auch kleinen Menge Kalkkarbonat in diesen verschiedenen Mineralien und durch die Annahme erklärt worden, daß *„eine Substanz eine solche Kristallisationskraft haben kann, daß sie einer anderen, auch in sehr kleiner Menge zugemischt, die eigene kristallinische Form erteilt“*. Diese Erklärung schien durch die Bemerkungen von Leblanc, Bernhardt und Beudant bestätigt, nämlich durch die Kristallisation eines Gemisches von Ferrosulfat mit Zinksulfat, in Form des ersteren, und eines Gemisches von Zink- und Kupfersulfat unter der Form des letzteren.

Mitscherlich, der von den Ideen Berzelius' eingenommen und überzeugt war, daß zwischen der kristallinischen Form und der das Molekül bildenden Atomanzahl eine Beziehung bestehen müßte und der vielleicht über jene von mir S. 50 angeführten Worte von Berzelius nachgedacht hatte, wo die Frage aufgeworfen war, ob die auf gleiche Weise und mit derselben Anzahl Atome zusammengesetzten Salze, wie die Baryt-, Strontian- und Kalksulfate, dieselbe kristallinische Form hätten oder nicht: Mitscherlich schien über die Genauigkeit der von Haüy gegebenen Erklärung der oben angegebenen Tatsachen bald Zweifel zu hegen und neigte im Gegenteil zur Ansicht, daß verschiedene Substanzen dieselbe kristallinische Form annehmen oder, wie man sagte, isomorph sein, d. h. dieselbe ursprüngliche Form haben könnten, auch wenn diese keine Würfelform wäre; dies träte ein, wenn sie aus derselben gleich angeordneten Atomanzahl beständen; schließlich die Tatsache eines einzigen, aus zwei verschiedenen Substanzen gebildeten Kristalls sei nicht dem Ueberwiegen der kristallisierenden Kraft der einen von beiden zuzuschreiben (eine Erklärung, die mit den Ideen Haüys über das Entstehen der Kristalle wenig im Einklang steht), sondern dem Isomorphismus dieser aus derselben Atomanzahl gebildeten Substanzen: da sie dieselbe ursprüngliche Form haben, können ihre Kriställchen sich aufeinanderlegen und einen einzigen Kristall bilden.

Er bemühte sich, dies zu erklären, indem er einerseits die bekannten Tatsachen sammelte und von neuem der Prüfung unterwarf, und indem er andererseits neue Versuche anstellte, mit dem Zweck, diese Idee zu kontrollieren.

Und in den drei ersten oben angegebenen Abhandlungen gelang es ihm, die Grundzüge dieser neuen, bedeutenden Lehre, die er später immer mehr bestätigte und erweiterte, festzulegen.

In der ersten Abhandlung hebt er sofort unter den bekannten Tatsachen den Isomorphismus des Blei-, des Baryt- und auch des Strontiansulfats hervor¹⁾; er bemerkte, daß die Kalk-, Eisen-, Zink-, Mangan- und Magnesiumkarbonate, die nach den Beobachtungen von Haüy, Weiß und Wollaston alle als primitive kristallinische Form ein identisches oder sehr ähnliches Rhomboeder haben und in jedem beliebigen Verhältnis zusammenkristallisieren können, nach Berzelius genau dieselbe Anzahl von gleich geordneten Atomen enthielten²⁾.

Beim Nachprüfen der oben angeführten Bemerkungen von Leblanc, Bernhardt und Beudant und auch von Wollaston über die Eisen-, Kupfer-, Zinksulfate, die in Mischung einheitliche Kristalle in der Form des einen derselben bilden können, obgleich sie für sich allein in verschiedenen Formen kristallisieren, löste er sofort das Problem, indem er nachwies, daß die Mangan-, Kupfer-, Eisen-, Kobalt-, Zink-, Nickel-, Magnesiumsulfate, nicht alle sieben dieselbe kristallinische Form haben, weil sie nicht mit derselben Anzahl Wasseratome kristallisieren, wenn aber letzterer Bedingung entsprochen wird, sind sie wirklich isomorph. Denn „*nicht nur die sehr seltene primitive Form, sondern auch alle Verschiedenheiten und alle geometrischen Eigenheiten des Mangansulfats stimmen mit denjenigen überein, die Haüy für das Kupfersulfat schilderte*“, und der Sauerstoff des Kristallwassers steht sowohl in dem einen wie in dem anderen zu dem der Basis im Verhältnis von 5 : 1³⁾.

Das Eisen- und das Kobaltsulfat, „*in welchen das Verhältnis zwischen dem Sauerstoff des Kristallwassers und dem der Basis wie 6 : 1 steht, haben beide die von Haüy für das Eisensulfat beschriebene Form; die ursprüngliche Form, die Verschiedenheiten und die Winkel ihrer Ebenen sind genau dieselben*“⁴⁾.

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. Bd. XIV (1820), S. 174.

²⁾ loc. cit. S. 174, 175.

³⁾ loc. cit. S. 177.

⁴⁾ loc. cit. S. 177.

Das Zink-, das Nickel- und das Magnesiumsulfat, in welchen das Verhältniß zwischen dem Sauerstoff des Kristallwassers und dem der Basen 7:1 ist, haben die von Haüy und von Bernhardt für das Magnesiumsulfat geschilderte Form.

Wenn das Kupfer- oder das Zinksulfat, wie Beudant beobachtet und die Kommission der französischen Akademie kontrolliert hat, in Mischung mit dem Ferrosulfat in der Form des letzteren kristallisieren, dann steht in beiden oder in allen drei Salzen der Sauerstoff des Wassers zu dem der Basis im Verhältniß von 6:1¹⁾.

Außerdem wiederholte er nicht nur den Versuch Wollastons, ein Gemisch der zwei Kupfer- und Zinksulfate in der Form des Ferrosulfates kristallisieren zu lassen, sondern er konnte auch in derselben Form ein Gemisch von zwei Sulfaten, sowohl von Kupfer und Magnesium wie von Kupfer und Nickel, ferner von Mangan und Zink und ebenso auch von Mangan und Magnesium, zum Kristallisieren bringen, Stoffe, die gewöhnlich in verschiedener Form mit einer verschiedenen Anzahl Wasseratome kristallisieren, und er bewies, daß all diese Gemische, welche die Form des Ferrosulfats haben, ohne Spuren davon zu enthalten, eine solche Menge Wasser gebunden haben, daß dessen Sauerstoff das Sechsfache von dem der Basen, wie im Ferrosulfat, beträgt.

Ihr Gemisch stellt also nur die Bedingungen her, unter welchen zwei oder mehr Salze dieselbe Anzahl Atome von Kristallwasser annehmen und infolgedessen isomorph werden, während sie isoliert eine verschiedene kristallinische Form haben, da sie eine verschiedene Menge Wasser aufnehmen.

Um die Identität der kristallinischen Form dieser sieben Salze zu bestätigen, sowohl im wasserfreien Zustand als auch im selben Wasserverhältniß verbunden, trachtete er, mit jedem derselben dreifache Salze (nämlich Doppelsalze) darzustellen, um zu ersehen, ob die Identität der Form sich bewährt hätte, und es gelang ihm, alle sieben Sulfate mit dem Ammoniumsulfat und sechs (d. h. alle, Mangan ausgenommen) mit Kaliumsulfat zu verbinden; er fand, daß diese dreizehn Salze eine analoge Zusammensetzung und identische kristallinische Form haben, d. h. die Form, welche von Haüy für das Nickelsulfat beschrieben wurde²⁾.

¹⁾ loc. cit. S. 180.

²⁾ loc. cit. S. 181, 182.

Dies war eines der ersten Beispiele für den Beweis des Isomorphismus von Kaliumsulfat mit dem Ammoniumsulfat.

Die sieben Basen, also Eisenoxyde, Kobaltoxyde, Manganoxyde niedrigster Wertigkeitsstufe, höchstwertige Kupferoxyde, Zink-, Nickel- und Magnesiumoxyde, denen Berzelius schon dieselbe Anzahl Elementaratome (MO_2) zugewiesen hatte, geben isomorphe Sulfate und Doppelsulfate (natürlich wenn sie eine gleiche Anzahl Wasseratome enthalten).

Von diesen geben das Eisen-, Mangan-, Zink- und Magnesiumoxyd auch isomorphe Karbonate. Es ist also wahrscheinlich, daß, wenn man diese freien Basen kristallisiert erhalten könnte, sie sich als isomorph erweisen würden¹⁾.

Da er kein solches Oxyd in erkennbar kristallinischer Form herstellen konnte, bewies er indirekt die Richtigkeit seiner Annahme durch das höchstwertige Eisenoxyd, die Tonerde und das Manganoxyd, in denen allen Berzelius drei Sauerstoffatome für ein Metallatom angenommen hatte.

Er bemerkte sofort den Isomorphismus der Verbindungen dieser Oxyde und der Magnesia, des Ferrooxyds und der anderen oben angeführten Basen, des magnetischen Eisenoxyds, des Spinells und des Gahnits, des gewöhnlichen Alauns und des Ferrialauns und schließlich den Isomorphismus der Tonerde und des in der Natur kristallisiert vorkommenden freien Eisenoxyds.

Nicht lange nachher vervollständigte er diesen Gegenstand, indem er durch eigene und fremde Bemerkungen die Aehnlichkeit der Zusammensetzung und den Isomorphismus sowohl der Mangan-Chromalaune als die des Kaliums und Ammoniums nachwies²⁾.

Um den Beweis des Isomorphismus der Substanzen, die eine gleiche Anzahl analoger, gleich angeordneter Atome enthalten, auf fester Grundlage zu erheben, studierte er die kristallinischen Formen sowie die Zusammensetzung der Phosphate und der Arseniate. „Die Untersuchungen von Berzelius,“ sagte er, „haben nachgewiesen, daß die Säuren des Phosphors und des Arsens eine analoge Zusammensetzung haben und daß sie in ihren Verbindungen dasselbe Gesetz befolgen, das doch von demjenigen entfernt ist, nach welchem alle bekannten Oxyde sich zu verbinden scheinen. Infolge der merkwürdigen Identität (im Sinne der Atomanzahl) der chemischen Zusammensetzung

¹⁾ loc. cit. S. 183, 184.

²⁾ Ann. de Chimie et de Physique (1821) Bd. XIX, S. 382.

dieser Salze schien es mir angezeigt, sie zur Untersuchung meiner Idee anzuwenden.“

In der ersten Mitteilung berichtete er ohne Zögern das allgemeine Ergebnis dieses Studiums; daß nämlich das Phosphat und das Arseniat derselben Basis, in demselben Sättigungszustand, gewöhnlich dieselbe Anzahl Wasseratome enthalten und isomorph sind, „nicht nur die ursprüngliche Form (es sind seine Worte), vielmehr auch alle Sonderarten sind so sehr in der Größe und der Seitenanzahl und im Werte ihrer Winkel einander ähnlich, daß es ganz unmöglich ist sogar an den Kennzeichen, die zufällig zu sein scheinen, darin einen Unterschied zu finden. Das eine ahmt die Form des anderen nach, wie das graue Kobalt die Form des Schwefeleisens, das Eisenkarbonat die des Kalkkarbonats“¹⁾.

Bevor er diese Bemerkungen über die Phosphate und die Arseniate in ihren Einzelheiten veröffentlichte, hielt es Mitscherlich für angezeigt, diese, sowie jene über die schon besprochenen Sulfate, mit den so genauen analytischen Methoden des schwedischen Chemikers im Laboratorium von Berzelius selbst wieder zu kontrollieren. „Die von mir mitgeteilten Tatsachen,“ sagte er, „haben eine solche Bestätigung erhalten, daß ich daran nichts zu ändern habe“²⁾. In der zweiten, in Stockholm 1821 erschienenen Mitteilung zeigte er den vollkommenen Isomorphismus des Kaliumbiarseniats mit dem Diphosphat derselben Basis (in beiden steht der Sauerstoff in der Säure, in der Basis und im Wasser, im Verhältnis von 5 : 1 : 2)³⁾; des Ammoniumbiarseniats mit dem Diphosphat⁴⁾; des neutralen Natriumarseniats mit dem neutralen Natriumphosphat (in welchen beiden er den Sauerstoff der Säure, der Basis und des Wassers im Verhältnis 5 : 2 : 12 fand)⁵⁾; des Doppelarseniats von Kalium und Natrium mit dem entsprechenden Phosphat⁶⁾; des Doppelarseniats von Natrium und Ammoniak mit dem Doppelphosphat derselben Basen⁷⁾; des neutralen Bleiarseniats mit dem Bleiphosphat.

Beim Vergleich des neutralen Ammoniumarseniats mit dem ent-

¹⁾ loc. cit. (1820) Bd. XIV, S. 173.

²⁾ loc. cit. S. 185.

³⁾ loc. cit. (1821) Bd. XIX, S. 364, 373.

⁴⁾ loc. cit. S. 373, 376.

⁵⁾ loc. cit. S. 387, 396.

⁶⁾ loc. cit. S. 396. Später bemerkte er, daß diese Doppelsalze ein Gemisch waren.

⁷⁾ loc. cit.

sprechenden Phosphat bemerkte er einen sehr kleinen Unterschied in den Winkeln der ursprünglichen Form der beiden Salze.

Sofort brachte er diese Tatsache der kleinen, schon von Biot und Beudant bemerkten Unterschiede zwischen den Winkeln der Rhomboeder des Kalk- und des Magnesiumkarbonats in Beziehung mit den von ihm selbst bemerkten Unterschieden zwischen Baryt-, Strontian- und Bleisulfat und mit den kleinen Unterschieden zwischen dem Bleikarbonat, dem Strontiumkarbonat und dem Aragonit.

Er sagte also, daß die kristallinische Form besonders von der Anzahl und der Anordnung der Atome abhängt, daß aber ihre chemische Natur auch einen geringen Einfluß darauf hat, einen Einfluß, der sich durch diese kleinen Winkelunterschiede der sehr ähnlichen ursprünglichen Formen offenbart; doch dürfen trotz dieser kleinen Unterschiede die Substanzen isomorph genannt werden. Bei der Entdeckung des Isomorphismus trat also zutage, was mit der Entdeckung aller großen Gesetze einhergeht: anfangs beachtet man nur die Wirkung der vorherrschenden Ursache und man zeigt das Gesetz als sehr einfach an; durch eingehendere Untersuchungen kommen dann die Abweichungen zum Vorschein, d. h. der Einfluß der untergeordneten und nebensächlichen Ursachen tritt mehr hervor.

Einige Jahre später vervollständigte er dieses Argument durch den Nachweis, daß die Kristalle derselben Substanz, die nicht dem regulären System angehören, sich bei Erhitzung ungleich, je nach den Richtungen ausdehnen, wodurch sich ihre Winkel etwas ändern, und daß diese Unterschiede in den Winkeln derselben Substanz bei verschiedenen Temperaturen ungefähr sich in denselben Grenzen halten wie diejenigen, die zwischen den Winkeln der isomorphen Substanzen bei gleicher Temperatur bestehen.

Beim Studium der Phosphate und der Arseniate kam er auf die Entdeckung des Dimorphismus als die Ursache, die den Isomorphismus verbergen kann.

Er stellte das Natriumbiarseniat und das entsprechende Diphosphat dar, in denen der Sauerstoff der Säure, der Basis und des Wassers im Verhältnis 5 : 1 : 4 stand.

Gegen seine Erwartung *sind die kristallinischen Formen dieser beiden Salze mit demselben Sättigungsgrad und derselben Wasserproportion voneinander ganz verschieden und abweichend bezüglich der Zahl und der relativen Stellung der Flächen sowie des Wertes der Winkel.*

„Während ich mich bemühte,“ sagt er weiter, „einen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung dieser zwei Salze zu finden, ge-

lang es mir manches Mal, indem ich das Natriumphosphat kristallisieren ließ, es in der kristallinen Form des Diarseniats zu gewinnen.“

Das Diphosphat kann also in zwei verschiedenen Formen kristallisieren, da es die gleiche Zusammensetzung hat, nämlich dimorph ist; in einer Form allein, und zwar der selteneren, zeigt es seinen Isomorphismus mit dem Biarseniat.

Es fiel ihm sofort ein, daß diese Tatsache auf diejenige der zwei verschiedenen Formen des Kalkkarbonats Licht warf, worüber so viel diskutiert worden war; da es aber schwer ist, Mineralien frei von Verunreinigungen zu gewinnen, deren Gegenwart man die verschiedene Form des Aragonits zuschrieb, so wollte er diesen Gegenstand mit den künstlich kristallisierten Körpern weiter studieren, und es gelang ihm, den Dimorphismus eines einfachen Körpers, des Schwefels, im vollkommen reinen Zustand zu zeigen, der beliebig in der einen oder in der anderen kristallinen Reihe kristallisieren kann.

Dies bildet den Gegenstand der dritten Abhandlung über das Verhältniß zwischen den chemischen Proportionen und der kristallinen Form, die den Titel trägt: Ueber die Körper, die zwei verschiedene kristallinische Formen annehmen, welche Abhandlung in den Annales de chimie et de physique im Jahre 1823 (Bd. 24, S. 264) veröffentlicht wurde und mit folgenden Worten schließt:

„Ich werde heute nicht weiter über diese Tatsache (den Dimorphismus des Schwefels) nachdenken, die sich auf eine Untersuchung von Berzelius über das gewöhnliche und über das weiße Schwefel-eisen bezieht. Die Mineralogen haben das saure Eisensulfid, das wie der Schwefel zwei verschiedene kristallinische Formen annimmt, mit zwei Namen bezeichnet. Dieselbe Erscheinung bemerken wir im Aragonit und im Kalkkarbonat, und ich hoffe, daß die Erklärung, die ich in meiner zweiten Abhandlung gegeben habe, mit größerem Vertrauen aufgenommen werden wird, da man nun am kristallisierenden Schwefel in der Lage ist, sich von der Wahrheit der Tatsache selbst besser zu überzeugen.“

So konnte Mitscherlich in wenigen Jahren das Gesetz des Isomorphismus nachweisen und die Hindernisse beseitigen, die sich seiner Kontrolle und seiner Anwendung entgegensetzten.

Hier angelangt, fand er die meisten von Berzelius in treffender Weise erratenen Analogien zwischen den verschiedenen Metalloxyden durch seine Studien bestätigt.

Denn der Isomorphismus einer Form des Kalkkarbonats mit den Baryt-, Strontian- und Bleioxydkarbonaten, ferner der Isomorphismus der anderen Form mit den Ferroxyd-, Manganoxyd-, Zinkoxyd- und Magnesiumkarbonaten bestätigte, daß die Oxyde beider Reihen eine gleiche Anzahl Metall- und Sauerstoffatome enthalten; mit Recht nahm er an, daß die Karbonate aller dieser Oxyde die zwei kristallinischen Formen des Kalkkarbonats annehmen können, d. h. daß sie wie dieses isodimorph sind, daß sie aber aus unbekanntem Gründen bisher entweder nur in der einen oder der anderen der beiden Formen vorgekommen sind.

Der Isomorphismus der Sulfate des Eisenoxyduls, des Zinkoxyds, des Manganoxyduls und der Magnesia mit den Sulfaten des Kupferoxyds, des Nickeloxys, des Kobaltoxyduls, wenn sie allein oder vermischt mit gleichen Wasserproportionen kristallisieren, und der Isomorphismus der Doppelsulfate von Kalium- und Ammoniumsulfat bestätigten weiterhin, daß auch die Oxyde zweiten Grades dieselbe Anzahl Metall- und Sauerstoffatome enthalten. Wenn die Baryt-, Strontian- und Bleioxydsulfate untereinander, nicht aber mit den Sulfaten der anderen Oxyde isomorph sind, welche die Doppelsulfate bilden, wenn das Kalksulfat, Gips, weder mit den ersten noch mit den zweiten isomorph ist, so kommt dies daher, daß die ersten wasserfrei sind und das letzte eine Wassermenge enthält, die in den anderen Sulfaten nicht vorgekommen war.

So wurden die folgenden Metalloxyde in eine einzige Gruppe gefaßt: Eisenoxydul, Manganoxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Nickeloxyd, Zinkoxyd, Magnesiumoxyd, Kalkoxyd, Barytoxyd, Strontiumoxyd, Bleioxyd, denen allen Berzelius damals ein Metallatom und zwei Sauerstoffatome zugeschrieben hatte.

Außerhalb dieser Gruppe verblieben schon seit damals das Kalium-, das Natrium- und das Silberoxyd, denen Berzelius eine den vorhergehenden ähnliche Zusammensetzung zuschrieb, aus dem einzigen Grund, weil sie starke Basen waren.

Andererseits haben wir bereits gesagt, wie die Analogie der Konstitution des Eisenoxyduls mit dem Mangan-, Chrom- und Aluminiumoxyd vollständig bestätigt wurde, denen drei Sauerstoffatome auf ein einziges Metallatom zugeschrieben worden waren.

Außerdem traten die den zwei Oxydgruppen zugewiesenen Formeln in engere Beziehungen zueinander durch die zwei Eisenoxyde und die zwei basischen Manganoxye, wovon das eine der einen Gruppe, das andere der anderen Gruppe zugehörte. Seit damals genügte es, die

Formel eines einzigen dieser beiden Oxyde nachzuweisen, damit die Formeln aller anderen und folglich auch die aus den analytischen Angaben für jedes Metall abgeleiteten Atomgewichte bewiesen wären; bei notwendiger Aenderung der Formel eines Oxyds allein mußte man diejenigen aller anderen, der einen und der anderen Gruppe entsprechend ändern. Als man also annehmen mußte, daß die mit drei Sauerstoffatomen im Chromoxyd verbundene Metallmenge nicht ein einziges, sondern zwei Atome darstellte, daß also die Formel eines solchen Oxyds nicht CrO_3 , sondern Cr_2O_3 sei, mußte man auch die Formeln der anderen isomorphen Oxyde, nämlich die der Tonerde, des Mangan- und des Eisenoxyds in Al_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 statt AlO_3 , MnO_3 , FeO_3 umändern, und infolgedessen die von Berzelius bisher angenommenen Atomgewichte durch zwei dividieren.

Dann mußte man auch im Eisen- und Manganoxydul eine gleiche Anzahl Metall- und Sauerstoffatome, am einfachsten 1 und 1, annehmen, und deshalb gab man ihnen die Formeln FeO und MnO ; man wurde dann dazu geführt, allen Oxyden derselben Gruppe, nämlich dem Kupferoxyd, dem Nickeloxyd, dem Kobaltoxyd, dem Zinkoxyd, dem Magnesiumoxyd, dem Kalziumoxyd, dem Baryt-, dem Strontium- und dem Bleioxyd eine ähnliche Konstitution zuzuschreiben.

Man sagte damals, daß alle starken Basen durch MO anstatt MO_2 darzustellen wären, und diese Formel wurde, mangels von Gegen Gründen, auch auf Silber-, Kalium- und Natriumoxyd angewandt, die keinen Isomorphismus mit der Kalkgruppe zeigten. Dem Kupferoxydul (Suboxyd) mußte man die Formel Cu_2O zuschreiben, da das Kupferoxyd CuO war. Den zwei Quecksilberoxyden gab man gleichfalls die Formeln Hg_2O und HgO , nicht weil der Isomorphismus das eine oder das andere Oxyd mit anderen von bekannter Konstitution in Zusammenhang gebracht hätte, sondern weil die Gründe hinfällig geworden waren, aus denen heraus dem Quecksilberoxyd, der stärkeren Basis von den beiden Oxyden, die Formel MO_2 zuzuerkennen gewesen wäre.

So wurden die Chemiker durch das Studium der Oxyde eines einzigen Metalls zu jenem System von Atomgewichten der Metalle und zu Formeln ihrer Oxyde zurückgeführt, die von den Anhängern Daltons und Wollastons und von Petit und Dulong vorgezogen worden waren.

Dies erfolgte besonders durch die Fortsetzung der Studien von Mitscherlich selbst über die Beziehung zwischen den kristallinischen Formen und der Zusammensetzung der Körper. Er glaubte anfangs

an die Festigkeit der Argumente von Berzelius, denen zufolge den zwei Eisenoxyden, den entsprechenden Manganoxyden und den beiden Kobaltoxyden die Formeln MO_2 und MO_3 zukämen. Ich werde hier seine eigenen Worte aus seiner ersten Abhandlung anführen:

„Die chemischen Untersuchungen über die Oxydationsgrade des Eisens, des Mangans und des Kobalts setzen außer Zweifel, daß das Metall mit zwei Proportionen oder Atomen Sauerstoff im Protoxyd verbunden ist, weil im Superoxyd drei vorhanden sind“¹⁾.

Nachdem er aber durch sorgfältige Versuche nachgewiesen hatte, daß die Sulfate und die Arseniate derselben oder der isomorphen Basen in der kristallinischen Form und in der Zusammensetzung einander ähnlich sind, so wie die Phosphate und Arseniate, entdeckte er auch, daß die Chromate mit den entsprechenden Sulfaten isomorph sind. Man mußte also in der Chromsäure ein Metallatom und drei Sauerstoffatome annehmen, d. h. ihr die der Schwefel- und Selensäure SO_3 und SeO_3 ähnliche Formel CrO_3 geben.

Da nun Berzelius dem Chromoxyd die dem Eisenoxyd FeO_3 , ähnliche Formel CrO_3 zuerkannt hatte, mußte er der Säure die Formel CrO_6 geben; da es einmal nachgewiesen war, daß, wenn die Konstitution der Schwefelsäure SO_3 wäre, die der Chromsäure CrO_3 sein mußte, und daß infolgedessen das Atomgewicht des Chroms die Hälfte des von Berzelius angenommenen war, so mußte die Zusammensetzung des Chromoxyds durch die Formel Cr_2O_3 ausgedrückt werden; dies bewirkte jene oben angegebene Wechselverkettung in den Formeln der Oxyde. Unmittelbar darauf sammelte Mitscherlich neue Beweise zur Stütze dieser Aenderungen, indem er die Zusammensetzung und die kristallinischen Formen der Manganate studierte.

Die Manganate fand er mit den entsprechenden Chromaten, Sulfaten und Seleniaten isomorph; demzufolge mußte die Mangansäure, wie sie in den Salzen angenommen wurde, die Formel MnO_3 haben, und demnach das entsprechende, dem Eisenoxyd isomorphe Oxyd mit Mn_2O_3 und das dem Eisenoxydul, dem Kalkoxyd usw. isomorphe Manganoxydul mit MnO zu formulieren sein.

Ein anderes höchst wichtiges Ergebnis erzielte Mitscherlich beim Studium der Mangansäuren. Er deckte den Isomorphismus einiger Permanganate mit den entsprechenden Perchloraten auf, was von Wöhler vollständig bestätigt wurde, welcher nachwies, daß sie vermischt kristallisieren können. Mit Rücksicht auf die Formel SO_3 der

¹⁾ Ann. de Chimie et de Physique (1820) Bd. XIV, S. 174.

Schwefelsäure, muß die der Mangansäure MnO_3 sein; man wurde also dadurch gezwungen, die Zusammensetzung der Permangansäure, wie man sich dieselbe in den Salzen vorstellte, mit der Formel Mn_2O_7 auszudrücken, und folglich die der Perchlorsäure mit der Formel Cl_2O_7 , wie Berzelius aus den Gasvolumen abgeleitet hatte. Der Isomorphismus der Manganate mit den Sulfaten und jener der Permanganate mit den Perchloraten war wechselseitig bewiesen, und er setzte in einem einzigen System die den Säuren des Schwefels und des Selens zugeschriebenen Formeln mit denen des Chlors und des Jods, sowie die Metalloxyde der zwei angeführten Gruppen und die Atomgewichte der wichtigsten Metalloide und Metalle miteinander in Beziehung. Man konnte nun sagen, daß wenn die Atomgewichte des Schwefels und des Sauerstoffs diejenigen waren, die den Formeln H_2O , H_2S , SO_2 , SO_3 entsprachen, dann die Atomgewichte des Chlors und des Jods den Formeln H_2Cl_2 , Cl_2O , Cl_2O_3 , Cl_2O_5 , Cl_2O_7 entsprachen, daß nämlich, im Falle die in den Atomen der schwefligen und der Schwefelsäure, der selenigen und der Selensäure enthaltene Schwefel- oder Selenmenge ein einziges Atom ausmachte, die in den Oxyssäuren der Halogene enthaltene Menge zwei Atome (Doppelatom) darstellte; wenn demzufolge in den entsprechenden Oxyden und Sulfiden jedes Sauerstoffatom einem Schwefelatom entsprach, so war in den entsprechenden Oxyden und Chloriden jedes Sauerstoffatom zwei Chloratomen gleichwertig. Man bestätigte also durch den Isomorphismus das Vorhandensein der sog. Doppelatome wenigstens bei den Halogenen.

Mitscherlich ermaß sofort die hohe Wichtigkeit dieser Verkettung der verschiedenen Teile des Anwendungssystems der Atomtheorie und schloß seine Abhandlung „Ueber die Mangansäure, die Permangansäure, die Perchlorsäure und die von diesen Säuren gebildeten Salze“¹⁾, mit folgenden Worten:

„Der Isomorphismus der Permanganate und der Perchlorate hat eine große Wichtigkeit für das Verhältnis zwischen der kristallinischen Form und der chemischen Zusammensetzung, weil die meisten Metalle nun mit den gasförmigen Körpern verglichen werden können. Da das Mangan in seiner niedrigsten Oxydationsstufe mit dem Kalk isomorph ist, und da das Kupferoxyd, das Eisenprotoxyd usw., das Manganoxyd mit dem Eisen-, Chrom- und Aluminiumoxyd isomorph sind, ebenso wie die Mangansäure mit der Chromsäure, die Schwefel- mit der Selensäure und wie die Permangansäure mit der Perchlorsäure, so

¹⁾ Ann. de Chimie et de Physique (1832) Bd. II, S. 113, 130.

kann man die angeführten Metalle, den Schwefel und das Selen mit dem Sauerstoff, dem Chlor und dem Jod vergleichen.“

Da damals noch die Erwartung herrschte, daß die gasförmigen Dichten der einfachen Körper ihre Atomgewichte direkt angeben könnten, glaubte Mitscherlich in jenem Augenblick, man könnte auf diese Weise das Fehlen der Gasdichten der Metalle ersetzen. Dies alles war die Vervollständigung seines Plans, als er die Studien über die Beziehungen zwischen den kristallinischen Formen und der atomistischen Zusammensetzung begann, da er bei der Entdeckung des Isomorphiegesetzes sofort gesagt hatte, daß seine Anwendung viele Zweifel über die relative Atomanzahl in den Verbindungen beheben würde.

Wie vorauszusehen, nahm Berzelius die Ergebnisse der Studien von Mitscherlich, die größtenteils in seinem Laboratorium und unter seiner Mitwirkung kontrolliert worden waren, mit großem Enthusiasmus auf; sie bestätigten viele Analogien, die er erraten hatte, und verwirklichten seinen Wunsch, dieselben in sicherer und beständiger Weise kritisch beurteilen zu können.

Die Modifikationen an den Atomgewichten der Metalle und an den Formeln der Oxyde, zu welchen die Studien von Mitscherlich führten, waren genau dieselben, die er aus anderen Betrachtungen heraus machte. Ich habe schon gesagt, daß sein Vertrauen zu seinem ersten System der Atomgewichte der Metalle, das auf der Deutung der Konstitution der zwei Eisenoxyde FeO_2 und FeO_3 und der zwei Kupferoxyde CuO und CO_2 aufgebaut war, vom Gesetz von Petit und Dulong über die spezifischen Wärmen stark erschüttert worden war; dieses Gesetz führte dazu, den Eisenoxyden die Formeln FeO und Fe_2O_3 und den Kupferoxyden Cu_2O und CuO zu geben, und er hatte außerdem versprochen, diese Modifikationen anzunehmen, wenn sie von anderen chemischen Tatsachen bestätigt würden.

Denn die erste Wahl der Formeln FeO_2 und FeO_3 , ferner CuO und CuO_2 datierte aus jenen Jahren her, als er Verbindungen von zwei Atomen eines Radikals mit einem, drei oder fünf Sauerstoffatomen nicht angenommen hatte; die Abneigung gegen die Formeln Fe_2O_3 , Cu_2O mußte immer geringer werden, nachdem er die Formeln der Oxydsäuren des Stickstoffs, des Arsens, des Phosphors und des Chlors angenommen hatte.

Die Formeln Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Mn_2O_3 und Cr_2O_3 , welche drei Sauerstoffatome in den zusammengesetzten Atomen dieser mit anderen Oxyden gleich Säuren sich verbindenden Oxyde anzeigten, entsprachen

weiter der bevorzugten Regel von dem Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der Säuren und dem der Basen.

Man kann also mit Recht sagen, daß das System der den Formeln der starken Basen als MO_2 entsprechenden Atomgewichte im Geiste von Berzelius nur aus Trägheit fortlebte, da es mit keiner seiner wissenschaftlichen Ueberzeugungen verknüpft war. Durch das Gesetz der spezifischen Wärmen von Petit und Dulong wurde diese Trägheit erschüttert, und kaum kam das Argument der Zusammensetzung der Chromate hinzu, in welchen der Sauerstoff der Säure dreimal soviel als der der Basis, wie in den Sulfaten, betrug, da entschloß sich Berzelius die bis dahin angewandten Formeln der Oxyde aufzugeben und diejenigen anzunehmen, die dem Eisenoxyd und seinen Isomorphen zwei Metallatome und drei Sauerstoffatome, und die dem Eisenoxydul, dem Kupferoxyd oder allen Oxyden derselben Gruppe und weiter allen starken Basen ein Metallatom auf ein Sauerstoffatom zuschrieben. Dies teilte er im Bericht der Fortschritte der Chemie im Jahre 1828 mit folgenden Worten mit¹⁾:

„Bei einer Umarbeitung meines Lehrbuchs der Chemie für eine neue deutsche Auflage, die in Berlin besorgt wird, habe ich eine Revision aller der Umstände versucht, die als Leitfaden zur Beurteilung des relativen Gewichtes der Atome der einfachen Körper dienen können. Es ist nicht genug, daß wir mit einiger Sicherheit die relativen Mengen, in denen die Körper diese oder jene Verbindung miteinander hervorbringen, kennen, sondern wir müssen noch weiter gehen. Wir müssen entdecken, was in der Reihe von multiplen Proportionen die Einheit eines jeden Körpers, oder was in der Korpuskulartheorie sein Atom ist. — Die wenigen Chemiker, die sich mit Aufstellungen in diesem Gegenstande beschäftigten, haben angenommen, daß sich bei Verbindung der Körper vorzugsweise ein Atom mit einem Atom vereinigt; und also immer, wenn sich ein brennbarer Körper mit Sauerstoff nur in einem einzigen Verhältnis verbunden hat, so muß dies ein Atom Radikal und ein Atom Sauerstoff sein.“

Ich habe schon bei Abhandlung dieses Gegenstandes im dritten Teile des Lehrbuchs (Lärbock i Chemien, Stockholm 1818, S. 100) gezeigt, daß man nicht annehmen könne, daß dies mit einiger Sicherheit zu einem zuverlässigen Resultat führe, und daß das hiernach abgeleitete Resultat nicht selten unrichtig ausfallen müsse, ohne daß man eine Unsicherheit zu vermuten Ursache habe, und daß es Verhältnisse gibt,

¹⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften von J. Berzelius. Tübingen 1828, S. 67.

in denen sich, besonders oxydierte, Körper miteinander vereinigen, die von der Anzahl von z. B. Sauerstoffatomen in Oxyden und Säuren bestimmt zu werden scheinen, und die in Erwägung gezogen werden müssen. Durch Beobachtung dieser Umstände ist es mir, wie ich hoffe, geglückt, mit sehr wenigen Ausnahmen, mit einiger Zuverlässigkeit die Anzahl von Sauerstoffatomen in den oxydierten unorganischen Körpern aufzufinden. Dagegen entstand immer eine Unsicherheit hinsichtlich der Anzahl von Atomen des brennbaren Körpers. Bei Vergleichung der Verhältnisse, nach denen sie Verbindungen eingehen, war es möglich, so nahe zu kommen, daß man mit einiger Sicherheit bestimmen konnte, die gefundene Vereinigungsproportion enthalte entweder ein oder zwei Atome brennbares Radikal, welches von beiden aber, ließ sich nicht mit einiger Sicherheit entscheiden (Essai sur la théorie des proportions chimiques etc., Paris 1819, S. XIII). Von diesen beiden Fällen mußte, zur Bildung von Formeln und Zahlen, einer gewählt werden, und ich nahm den am einfachsten scheinenden, nämlich ein Atom. — Seitdem indessen sind mehrere Umstände entdeckt worden, die als Leitfaden bei dieser Beurteilung dienen können, und auf die ich sorgfältig acht hatte, um das Entscheidende, was sie mit sich brachten, zu vergleichen und zu prüfen; solche Umstände sind: 1. Das von Dulong und Petit bemerkte Verhältnis zwischen dem Atomgewicht und der spezifischen Wärme (Jahresbericht 1822, S. 19), wo bei Körpern, deren spezifische Wärme sie bestimmt hatten, das von mir angegebene Atomgewicht, mit der spezifischen Wärme multipliziert, entweder dieselbe Summe, oder die doppelte Summe und bisweilen auch einen Bruch gab; aus welchen Untersuchungen dann zu folgen schien, daß mehrere der für ein Atom angegebenen Gewichte eigentlich das Gewicht von zwei Atomen waren. — 2. Mitscherlichs bekannte Entdeckung, daß Körper, die aus einer gleichen Anzahl von auf gleiche Weise verbundenen einfachen Atomen zusammengesetzt sind, eine gleiche Kristallform annehmen, wodurch man die atomistische Zusammensetzung, wenn sie für einen einzigen Körper in einer von Mitscherlichs isomorphen Reihen erwiesen ist, für alle die anderen als bekannt annehmen konnte, und 3. Vergleichen zwischen den Oxydationsreihen des Stickstoffs und Chlors auf der einen Seite und des Mangans und Chroms auf der anderen, von denen es sehr wahrscheinlich wurde, daß die Oxydationsreihe beider Klassen dieselbe sei, daß aber beim Mangan das erste Glied und beim Chrom die beiden ersten Glieder fehlten. — Es ist z. B. vom Chromoxydul bekannt, daß es 3 Atome Sauerstoff enthält. Die Chromsäure enthält auf eine

gleiche Menge Chrom doppelt soviel Sauerstoff als das Oxydul und müßte folglich 6 Atome Sauerstoff enthalten; aber in ihren neutralen Salzen sättigt sie eine Quantität Basis, deren Sauerstoff ein Drittel von dem der Säure ist, was bei allen Säuren mit 3 Atomen Sauerstoff der Fall ist. Um diesen Punkt mit dem multiplen Verhältnis zwischen dem Sauerstoffgehalt des Oxyduls und der Säure in Einklang zu bringen, bleibt derjenige Fall als der wahrscheinlichste, daß die Säure aus 3 Atomen Sauerstoff und 1 Atom Chrom und das Oxydul aus 3 Atomen Sauerstoff und 2 Atomen Chrom besteht. Mit dem Chromoxydul sind Manganoxyd, Eisenoxyd und Tonerde isomorph, folglich müssen auch in diesen, von denen wir schon wußten, daß sie 3 Atome Sauerstoff enthalten, 2 Atome Radikal enthalten sein. Wenn aber das Eisenoxyd aus $2\text{Fe} + 3\text{O}$ besteht, so muß das Eisenoxydul aus $\text{Fe} + \text{O}$ und die ganze Reihe der mit diesem isomorphen Oxyde aus einem Atom Radikal und einem Atom Sauerstoff bestehen. Vergleicht man dies nun mit Dulong's und Petits Versuchen über das Verhältnis der spezifischen Wärme zum Atomgewicht, so bekommt man (mit Ausnahme von Kobalt und Silber, die auf verwickelte Verhältnisse deuten) ganz dasselbe Resultat. Infolge dieser Schlüsse hielt ich es für notwendig, das Atomgewicht eines großen Theiles der Körper auf die Hälfte herabsetzen zu müssen, wodurch die meisten stärkeren Salzbasen zu der einfacheren Zusammensetzung von einem Atom Radikal mit einem Atom Säure reduziert werden. — So sind sie gewiß auch von mehreren betrachtet worden, solange man nicht mehr als entweder einen oder zwei Oxydationsgrade kannte, in denen sich der Sauerstoff $= 1:2$ oder $= 1:3$ verhielt. Es ist gewiß ein Glück, das Rechte zu finden, aber seinen eigentlichen Wert bekommt es erst dann, wenn man beweisen kann, daß es das Rechte ist. Leider steht indessen in dieser Hinsicht die Gewißheit unseres Wissens noch auf einem solchen Fuß, daß wir uns noch zu den größeren Wahrscheinlichkeiten halten müssen. — Durch diese Aenderung in den Atomgewichten der einfachen Körper entsteht auch eine Aenderung in dem der zusammengesetzten, welche gleichwohl in den meisten Fällen nur von der Art ist, daß die in den von mir herausgegebenen Tabellen angegebenen Atomgewichte das Gewicht von 2 Atomen ausmachen, weshalb man in der Zusammensetzungsformel nur die Aenderung zu machen braucht, daß man den Buchstaben, welcher das elektropositivste Element ausdrückt, als den Ausdruck für 2 Atome betrachtet. Hinsichtlich der Proportionsberechnungen, für welche diese Tabellen herausgegeben sind, haben diese Veränderungen keinen Einfluß auf die Richtigkeit der berechneten Zahl.

Vor Einführung dieser veränderten Ansichten in das Lehrbuch habe ich sie in einem der wissenschaftlichen Journale Deutschlands (Poggendorffs Annalen VII, S. 397, S. 177) bekannt gemacht, auf das ich deshalb, sowie auf den nun erschienenen dritten Teil der deutschen Auflage des Lehrbuchs für das weitere verweisen kann; ich will hier nur ein Verzeichnis der Atomgewichte der brennbaren Körper und ihrer Oxyde nebst der atomistischen Konstitution der letzteren hinzufügen.

Hierbei zeigt sich nun hinsichtlich der Formeln die Notwendigkeit eines Zeichens für ein Doppelatom, d. h. für den Fall, wo ein Oxyd aus zwei Atomen Radikal und einem Atom Sauerstoff zusammengesetzt ist. Das Einfachste wäre wohl, den Buchstaben zu verdoppeln, dies läßt sich aber in den Formeln öfters nicht so leicht lesen, weshalb ich es vorgezogen habe, durch das unterste Drittel des Buchstabens, welcher ein Atom bedeutet, einen Strich zu ziehen, wenn er zwei Atome bedeuten soll, z. B. $\text{HO} = \text{H}^2\text{O}$, Wasser, $\text{NH}^3 = \text{N}^2\text{H}^6$, Ammoniak usw. In der folgenden tabellarischen Aufstellung enthält die erste Kolumne die Formel, die dritte Kolumne das Atomgewicht, verglichen mit dem Gewichte des Sauerstoffs als Einheit, und die vierte das Atomgewicht, wenn das des Wasserstoffs als Einheit genommen ist. Man kann daraus sehen, auf welche Art die Analysen, die man jetzt gegründeterweise als die genauesten betrachten kann, mit der Idee übereinstimmen, daß alle Atomgewichte gerade Multipeln von dem des Wasserstoffs seien.“

Sodann folgt die neue Tafel der Atomgewichte.

Der Isomorphismus der Chromate und der Manganate mit den Sulfaten und Seleniaten, sowie der Perchlorate mit den Permanganaten kam also zur rechten Zeit, um der neuen Tafel der Atomgewichte eine feste Stütze zu geben, und er vergrößerte das Vertrauen des schwedischen Chemikers zur Atomtheorie und zu der Entdeckung von Petit und Dulong und besonders zu derjenigen von Mitscherlich.

Das System der von Berzelius nach 1828 angenommenen Atomgewichte der Elemente und der Formeln der Verbindungen, das doch immer auf dem von ihm für unerschütterlich gehaltenen Grunde des additiv-elektrochemischen Dualismus fußte, wollte alle chemischen Analogien mit den vom Isomorphismus und den spezifischen Wärmen gelieferten Angaben zusammenstellen.

Und die aus den zwei letzten Reihen von Tatsachen gewonnenen Betrachtungen nahmen nach und nach und fast unmerkbar die Stelle der von den Gasdichten der Elemente abgeleiteten Annahmen ein,

welch letztere nach den Untersuchungen von Dumas und Mitscherlich auch bei Berzelius das anfänglich volle Vertrauen einbüßten.

Dieser im Jahre 1828 entworfene Plan wurde aber erst nach den denkwürdigen Arbeiten von Regnault über die spezifischen Wärmen ausgeführt.

Bis dahin verblieben unter den verschiedenen Teilen des Systems der Atomgewichte und der Formeln des schwedischen Chemikers mehrere Lücken, gewisse Inkonsequenzen und einige Verwirrungen bestehen. Ich werde hier die wichtigsten angeben.

1. Unter den von Berzelius nach dem Jahre 1828 angewandten Atomgewichten der 13 einfachen Körper, von denen Dulong und Petit die spezifischen Wärmen angegeben hatten, um jenes Gesetz nachzuweisen, entsprachen nur 8: nämlich nur der Schwefel, das Blei, das Zink, das Nickel, das Eisen, das Gold und das Zinn diesem Gesetz; das Platin gab ein merklich höheres Produkt; gar nicht genügten diesem Gesetz: das Kobalt und das Tellur, deren Atomgewichte von Berzelius aus den stärksten Grundsätzen des Isomorphismus und aus unzweifelhaften chemischen Analogien abgeleitet worden waren, das Silber, dem er das Doppelte des aus der spezifischen Wärme abgeleiteten Wertes allein deswegen zugewiesen hatte, um seinem Oxyd die Formel AgO wie allen anderen starken Basen zu geben, und schließlich das Wismut, dessen spezifische Wärme Berzelius zu einem der Formeln des ersten Oxyds Bi_2O_3 entsprechenden Atomgewicht geführt hatte, das er aber nachher aufgab, um die Zusammensetzung eines neuen von Stromeyer beschriebenen und analysierten Oxyds in einfacher Weise auszudrücken.

Auch das Antimon, dessen spezifische Wärme Petit und Dulong in ihren ersten Untersuchungen bestimmt hatten, entfernte sich ziemlich vom Gesetz; nach den Mitteilungen von Berzelius traf dies auch auf das Arsen zu, dessen spezifische Wärme von den zwei französischen Physikern bestimmt, aber nicht veröffentlicht worden war.

2. Außerdem standen die für das Silber-, Kalium- und Natriumoxyd angenommenen Formeln AgO , KO , NaO in Gegensatz nicht nur zu der spezifischen Wärme des Silbers, sondern auch zu dem Isomorphismus.

Denn Mitscherlich, der in seinen zahlreichen Arbeiten fast das ganze weite Gebiet durchmessen hatte, das seine Entdeckung der Chemie eröffnete, war keinem Fall von Isomorphismus zwischen den Verbindungen oder Derivaten der Oxyde des Silbers, des Kaliums und Natriums mit denen der entsprechenden Kalzium-, Zink-, Kupferoxyde usw. begegnet, obgleich sie nach dem System von Berzelius

aus derselben Atomanzahl bestehen sollten. Schon in seiner ersten Arbeit hatte Mitscherlich diesen Unterschied zwischen jenen Oxyden¹⁾ bemerkt.

Er bestätigte und verallgemeinerte vielmehr den Isomorphismus zwischen den Silberverbindungen und den entsprechenden Natriumverbindungen, den Heeren bei den Hyposulfaten entdeckt hatte, indem er so den Weg zur Erklärung wies, warum die einen und die anderen mit einigen Verbindungen des Kaliums und des Ammoniums selten isomorph sind, sowohl infolge ihrer Neigung, mit verschiedener Anzahl von Wasseratomen zu kristallisieren, als auch infolge von Dimorphismus. Aber unter den von Mitscherlich gesammelten Tatsachen befand sich keine Angabe, die den Unterschied zwischen der Konstitution der Oxyde des Silbers und der Alkalimetalle sowie des Kalks und des Baryts aufklärte; die Tatsachen, worauf sich das Gesetz von Petit und Dulong aufbaute, waren so wenig zahlreich und die Ausnahmen des Kobalts und des Tellurs so einleuchtend, daß dieses Gesetz, trotzdem es von Berzelius günstig aufgenommen worden war, bei diesem dennoch nicht so überwog, um den aus seiner Anwendung abgeleiteten Angaben eine größere Wirkung zuschreiben zu können als denjenigen, die aus der Analogie im chemischen Verhalten zwischen den Alkalien, dem Silberoxyd und den anderen starken Basen flossen; deshalb fuhr er fort, sowohl den einen als den anderen dieselbe Anzahl Metall- und Sauerstoffatome zuzuschreiben.

3. Die dem Wismutoxyd zugeschriebene Formel BiO , die der von Aug. Stromeyer mitgetheilten Zusammensetzung eines neuen Oxydes zukam, widersprach nicht nur dem Gesetz der spezifischen Wärmen, sondern auch chemischen Analogien, da sie das Wismutoxyd dem Bleioxyd und den anderen starken Basen näherte, mit denen es gar keine Aehnlichkeit hatte, und dagegen vom Antimonoxyd entfernte, mit dem es eine gewisse Analogie zeigte, noch bevor dieselbe durch Tatsachen des Isomorphismus bestätigt war; später, nachdem der Isomorphismus des Antimonsulfids mit dem Wismutsulfid von Philipps nachgewiesen worden war, brachte die Formel BiO in das Berzeliusche System einen schrillen Mißton.

4. Daß die Radikale der wasserfreien Oxysäuren des Chlors und folglich auch des Broms und des Jods zwei Atome (d. h. ein Doppelatom) bildeten, war durch den Isomorphismus der Permanganate mit den Perchloraten bewiesen; es war außerdem nachgewiesen, daß die

¹⁾ Ann. de Chimie et de Physique (1820) Bd. XIV, S. 186.

Arsen- und Phosphorsäuren ähnliche Formeln haben sollten, aber daß die Radikale dieser wasserfreien Säuren und derjenigen des Stickstoffs als zwei Atome anzusehen wären, war noch durch keinen Umstand, weder aus dem Isomorphismus noch aus den spezifischen Wärmen nachgewiesen; die spezifische Wärme des Arsens wurde von Petit und Dulong nicht veröffentlicht und entsprach nach Berzelius nicht dem Gesetz; einen gewissermaßen indirekten Beweis hätte die spezifische Wärme des Antimons durch die Analogien liefern können, die sich schon damals zwischen den Verbindungen dieses Metalls mit denjenigen des Arsens erkennen ließen; doch schien die aus der spezifischen Wärme des Antimons erhaltene Zahl Petit und Dulong so wenig im Einklang mit ihrem Gesetz, daß sie dieselbe nicht in die Tafel aufnahmen, die dieses Gesetz bewies.

Der Nachteil dieses Mangels an Beweisen aus diesen beiden neuen Prinzipien, dem Isomorphismus und den spezifischen Wärmen, für die Unterstützung der dem Phosphor und dem Arsen zugeschriebenen Atomgewichte trat deutlicher hervor, nachdem Dumas und Mitscherlich, bei der Bestimmung der Dichten des Arsens und des Phosphors im gasförmigen Zustand, dieselben gegen jede Erwartung doppelt so hoch fanden, als den Atomgewichten von Berzelius entsprach. Mit Recht sagte damals Dumas: Wenn die Hypothese von einer gleichen Atomanzahl in gleichen Gasvolumen der einfachen Körper richtig ist, dann müssen die Atomgewichte des Arsens und des Phosphors doppelt so hoch sein, als wie der schwedische Chemiker annahm; es müssen nämlich die Radikale der Säuren dieser zwei Elemente einfache Atome sein und darum sind ihre Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff PO_3 , PO_5 und PH_6 , und im Gegensatz dazu die entsprechenden Verbindungen des Stickstoffs auch weiterhin N_2O_3 , N_2O_5 , N_2H_6 zu schreiben.

Berzelius wollte die Verbindungen des Phosphors und des Arsens von denen des Stickstoffs nicht trennen und fuhr fort, wie ich oben sagte (S. 76), ihre in den Säuren enthaltenen Mengen als Doppelatome zu betrachten, indem er von einem ziemlich willkürlichen Gesetz ausging, daß nämlich jede wasserfreie Säure mit 5 Sauerstoffatomen, etwa wie die Unterschwefelsäure S_2O_5 , 2 Atome Radikal enthalte, und indem er die Hypothese von der Proportionalität der Gasdichten mit den Atomgewichten nur auf jene Elemente beschränkte, die unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckbedingungen gasförmig sind, was eigentlich wenig logisch ist.

Die Studien von Regnault über die spezifischen Wärmen vermochten durch einige Modifikationen an den Berzeliusschen Atom-

gewichten einige der angeführten Anomalien hinfällig zu machen, und indem sie die verschiedenen Teile des Systems dieser Atomgewichte besser miteinander verbanden, führten sie zu dem wichtigen Resultat, daß die aus den spezifischen Wärmen der einfachen und der zusammengesetzten Körper, in bezug auf die Atomgewichte der ersten und auf die relative Atomanzahl der zweiten gezogenen Schlußfolgerungen mit denjenigen übereinstimmen, die diesbezüglich aus dem Isomorphismus hergeleitet sind, ausgenommen beim Bor, beim Silizium und beim Kohlenstoff.

Diese Uebereinstimmung wurde durch den Fortschritt der Wissenschaft immer mehr bestätigt.

Indem man Berzelius' Anwendungssystem der Atomtheorie auf die Chemie auf diesem Wege weiter entwickelte, gelangte man zu jenen Atomgewichten der Elemente, die heute von den meisten Chemikern angenommen sind, und man wurde zu jenen Formeln von Verbindungen geführt, aus welchen man nur die vom Vorurteil des additiv-elektrochemischen Systems herrührenden Teile beseitigen mußte, um die Formeln zu erhalten, die nun von den Anhängern des sog. unitarischen Systems gebraucht sind.

Auch der Isomorphismus und die spezifischen Wärmen haben Argumente zugunsten dieser Veränderungen und folglich gegen den additiven Dualismus geliefert, wie ich in der Folge meiner Auseinandersetzung ins rechte Licht zu setzen hoffe.

Durch mehrere Jahre hindurch kam nichts Besonderes zu dem hinzu, was Petit und Dulong über die spezifischen Wärmen veröffentlicht hatten; erst im Jahre 1831 machte Neumann mit seinen „Untersuchungen über die spezifischen Wärmen der Mineralien“ einen Schritt weiter, indem er die Aufmerksamkeit auf die spezifischen Wärmen der Verbindungen lenkte, worauf die französischen Chemiker erst hingedeutet hatten. An dem rhomboedrischen Kalkstein, dem Aragonit, dem Pyrit und dem Markasit zeigte er, daß die dimorphen Körper in den zwei Zuständen dieselbe Wärmekapazität haben; aus dem Studium der spezifischen Wärmen von 8 Karbonaten, 4 Sulfaten, 4 Sulfiden (MeS), 5 Oxyden (MeO) und 3 Sesquioxyden (M_2O_3) ergab sich ihm das wichtige, nach ihm benannte Gesetz, daß *„in den Körpern von analoger chemischer Zusammensetzung die spezifischen Wärmen in indirektem Verhältnis der stöchiometrischen Mengen stehen (d. h. der Gewichte der zusammengesetzten Atome), oder was dasselbe ist, daß die stöchiometrischen Mengen (die zusammengesetzten Atome) der Körper von analoger chemischer Zusammensetzung dieselbe spezifische Kapazität für die Wärme haben.“*

Andere Versuche machten Avogadro und R. Hermann, um Beziehungen zwischen den spezifischen Wärmen der zusammengesetzten Körper und denen ihrer Bestandteile zu finden. Aber sowohl ihre experimentellen Ergebnisse wie ihre theoretischen Betrachtungen zogen die Aufmerksamkeit wenig auf sich und hatten keinen bemerkenswerten Einfluß auf den Gang der Wissenschaft.

Regnault setzte die Arbeiten von Petit und Dulong und von Neumann direkt fort; im Jahre 1840 begann er jene Reihe von wichtigen Abhandlungen zu veröffentlichen, die die Theorie der spezifischen Wärmen in jeder Hinsicht wirklich fortbildeten und einen merklichen Einfluß auf die Entwicklung der Atomtheorie in der Chemie ausübten.

Die erste Abhandlung von Regnault¹⁾ enthielt die Tafel der spezifischen Wärmen vieler einfacher Körper im festen Zustande, in drei Abteilungen A, B, C.

Die Abteilung A umfaßte die einfachen Körper, die im Zustande völliger Reinheit studiert worden waren und deren spezifische Wärmen man als genau betrachten sollte. Die Abteilung B enthielt die spezifischen Wärmen der Kohlenstoffmetalle, des Kohlenstoffs und des Phosphors, die der Verfasser nicht als endgültig ansah. Die Abteilung C zeigte die spezifischen Wärmen der einfachen, mit vielen fremden Stoffen verunreinigten Körper. Schließlich kam die spezifische Wärme des flüssigen Quecksilbers hinzu und der Verfasser versprach die des Broms bald hinzuzufügen.

Ich stelle hier diese Tafeln zusammen:

Einfache feste Körper.

Namen der einfachen Körper	Spezifische Wärme. Mittelwert aus vielen Versuchen	Atomgewichte von Berzelius O = 100	Atomgewichte von Regnault O = 100	Produkte der Atomgewichte mit den entsprechenden spezifischen Wärmen
Abteilung A.				
Eisen	0,11379	339,21	339,21	38,597
Zink	0,09555	403,23	403,23	38,526
Kupfer	0,09515	395,70	395,70	37,849
Kadmium	0,05669	696,77	696,77	39,502

¹⁾ Ann. de Chimie et de Physique (1840) Bd. LXXIII, S. 5. Der Akademie der Wissenschaften am 13. April 1840 vorgetragen.

Namen der einfachen Körper	Spezifische Wärme. Mittelwert aus vielen Versuchen	Atomgewichte von Berzelius O = 100	Atomgewichte von Regnault O = 100	Produkte der Atomgewichte mit den entsprechenden spezifischen Wärmen
Silber	0,05701	1351,61	675,80	38,527
Arsen	0,08140	470,04	470,04	38,261
Blei	0,03140	1294,50	1294,50	40,647
Wismut	0,03084	886,92	1330,37	45,034
Antimon	0,05077	806,45	806,45	40,944
Zinn	0,05623	735,29	735,29	41,345
Nickel	0,10863	369,68	369,68	40,160
Kobalt	0,10696	368,99	368,99	39,468
Platin	0,03243	1233,50	1233,50	39,993
Palladium	0,05927	665,90	665,90	39,468
Gold	0,03244	1243,01	1243,01	40,328
Schwefel	0,20259	201,17	201,17	40,754
Selen	0,0837	494,58	494,58	41,403
Tellur	0,05155	801,76	801,76	41,549
Jod	0,05412	789,75	789,75	42,703

Abteilung B.

Uran	0,06190	2711,36	677,84	41,960
Wolfram	0,3636	1183,00	1183,00	43,002
Molybdän	0,07218	598,52	598,52	43,163
Nickelkohlenstoff	0,11192	369,68	369,68	41,376
Kohlenstoffreicherer Nickel	0,11631	369,68	369,68	42,999
Stahl Hausmann	0,11848	369,68	339,21	40,172
Weißes Gußeisen	0,12993	369,68	339,21	44,038
Kohle	0,24111	76,44	152,88	36,873
Phosphor von 10° bis 30°	0,1887	76,44	196,14	37,024
Phosphor von 0°	0,25250	76,44	196,14	37,024
Phosphor bis 100°	0,25034	76,44	196,14	37,024

Abteilung C.

Iridium	0,3683	1233,50	1233,50	45,428
Stark kohlenstoffhaltiges Mangan	0,14411	345,89	345,89	49,848

Einfache flüssige Substanz.

Quecksilber	0,03332	1265,82	1265,82	42,149
-----------------------	---------	---------	---------	--------

Durch die Abteilung A der Tafel wurde das Gesetz von Petit und Dulong, d. h. die fast völlige Gleichheit der die Produkte der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. XX.

spezifischen Wärmen mit den entsprechenden Atomgewichten darstellenden Zahlen bestätigt.

„Man sieht, sagte Regnault selbst¹⁾, daß diese Zahlen von 38 bis 42 schwanken, d. h. um viel größere Differenzen, als aus Beobachtungsfehlern herrühren kann. Das Gesetz der Atome gilt also nicht in absoluter Weise; aber wenn man bedenkt, daß die Atomgewichte der in der Tafel angeführten Substanzen von 200 bis 1400 schwanken, während die Produkte der Atomgewichte mit den spezifischen Wärmen sich zwischen 38 und 42 begrenzt halten, so wird man überzeugt sein, daß das Gesetz von Petit und Dulong wenn auch nicht als absolut, so doch wenigstens als sehr wahrscheinlich angenommen werden kann. Dieses Gesetz würde wahrscheinlich die Ergebnisse der Versuche streng zum Ausdrucke bringen, wenn man die spezifische Wärme eines jeden Körpers auf einem gewissen Punkte seines thermometrischen Maßstabs bestimmen und sie von allen äußeren Einflüssen unabhängig machen könnte.“ Und er zählt weiter diese Ursachen auf, wie z. B. die Schmelzwärme, die latente Ausdehnungswärme, wie man sagen könnte, und den mechanischen Zustand des festen Körpers. Auch aus der Abteilung B kann man Argumente zugunsten des Gesetzes der spezifischen Wärmen der Atome ziehen, wenn man sich auf die Metalle beschränkt; denn die spezifischen Wärmen der kohlenstoffhaltigen Metalle sind größer als die der reinen Metalle, aber es ist leicht zu erkennen, von welcher annähernden Menge sie korrigiert werden sollen, wenn man die Zahlen des Eisens, des Nickels und des kohlenstoffhaltigen Kobalts mit den Zahlen derselben reinen Metalle vergleicht.

Was in den Ergebnissen dieser ersten Mitteilung wichtiger erscheint, ist die Beseitigung der beim Kobalt und beim Tellur bis dahin angenommenen Anomalie, die gewiß experimentellen Fehlern von Petit und Dulong zuzuschreiben war; ist ferner die aus den spezifischen Wärmen noch beweiskräftiger als von Avogadro²⁾ hergeleitete Bestätigung der von Berzelius gewählten Atomgewichte des Jods und

¹⁾ loc. cit. S. 66.

²⁾ Avogadro hatte sich etwa 1833 vorgenommen, die Anwendung des Gesetzes von Petit und Dulong auszudehnen, indem er die spezifischen Wärmen einiger einfacher, von diesen beiden Physikern nicht untersuchter Körper feststellte und indem er die Atomgewichte auf Grund dieser Versuchsergebnisse zu bestimmen suchte. Diese Ergebnisse waren im allgemeinen ungenau. Für das Jod erhielt er die Wärmekapazität 0,089, die von der von Regnault später gefundenen Zahl 0,05412 merklich abweicht. Die Zahl 0,089, mit dem von Berzelius dem Jod zugeschriebenen Atomgewicht 789,75 multipliziert, gibt das Produkt 70 anstatt 42.

des Arsens und bis zu einem gewissen Grade auch des Phosphors, und folglich die Bestätigung der den Oxysäuren des Arsens und des Phosphors zugeschriebenen Formeln As_2O_3 , As_2O_5 , P_2O_3 , P_2O_5 , die bis dahin auf keinen Beweis gestützt waren; ist endlich die Erhärtung der Formeln J_2O_5 , Cl_2O_5 , Cl_2O_7 usw. der Oxysäuren der halogenhaltigen Körper mit 2 Radikalatomen, Formeln, die schon durch den Isomorphismus der Perchlorate und der Permanganate bestätigt worden waren.

Die Bestätigung des Atomgewichts des Antimons und die Rückkehr zu dem von Petit und Dulong angegebenen Atomgewichtswerte des Wismuts verketteten die Verbindungen dieser zwei Metalle untereinander und mit denen des Arsens besser und erbrachten einerseits den endgültigen Beweis für die Existenz der Doppelatome und andererseits für die Uebereinstimmung der aus den spezifischen Wärmen, dem Isomorphismus und den chemischen Analogien gezogenen Schlußfolgerungen.

Ich gebe hier die Worte Regnaults bezüglich des Atomgewichts des Wismuts wieder:

„Berzelius hat lange mit den anderen Chemikern die Zahl 1330 als das Atomgewicht des Wismuts angenommen, was dem Protoxyd dieses Metalls die Formel Bi_2O_3 zuwies und es neben das Antimonperoxyd stellte; aber nach der von Stromeyer gemachten Entdeckung des Wismutperoxyds hielt er es für notwendig, das bisher angenommene Atomgewicht zu ändern und an dessen Stelle die Zahl 887 zu setzen, weil die von jenem Chemiker ausgeführte Analyse des Wismutperoxyds keine einfachen Verhältnisse mit dem früheren Atomgewicht bildete, während man durch das neue die Reihe BiO und $\text{BiO}^{3/2}$ erhält. Das Wismutsuboxyd würde danach dem Bleioxyd entsprechen; doch widerspricht diese Annahme allen Analogien. Das Wismutsulfid ist mit dem Bleisulfid keineswegs isomorph; es bildet nach Philipps dagegen eine dem Antimonsulfid ähnliche kristallinische Form. Die Versuche von Jaquelin über einige Wismutverbindungen lassen die Aehnlichkeit der Zusammensetzung des Stromeyerschen Oxyds mit der antimonigen Säure und den Isomorphismus des Wismutchlorids mit dem Antimontrichlorid als wahrscheinlich annehmen. Nach dem bisher Gesagten kann meiner Meinung nach über die Notwendigkeit, zum alten Atomgewicht des Wismuts zurückzukehren, kein Zweifel herrschen.“

Die andere wichtige Schlußfolgerung, die Regnault aus den spezifischen Wärmen zog, betraf das Atomgewicht des Silbers und die Formel seines Oxyds: indem er die von Petit und Dulong bestimmte

spezifische Wärme des Silbers und das von ihnen diesem Metall zugeschriebene Atomgewicht bestätigte, zeigte nun Regnault, daß dieses Atomgewicht durch die chemischen Analogien und den Isomorphismus bekräftigt wurde. Ich führe hier seine eigenen Worte an:

„Das Atomgewicht des Silbers beträgt nur die Hälfte des von Berzelius angenommenen Wertes. . . .

Das von Berzelius für das Silber aufgestellte Atomgewicht 1351 erfordert, daß das Silberoxyd die Formel RO habe und daß es dem Bleiprotoxyd und dem schwarzen Kupferoxyd entspreche. Nun wissen die Mineralogen nach den schönen Beobachtungen der Herren Gustav und Heinrich Rose ganz genau, daß das Silbersulfid mit dem Kupferoxydulsulfid (dem niedrigeren Sulfid) Cu_2S als isomorph zu betrachten ist, und daß es das letztere unter allen Verhältnissen in den Fahlerzen und in den Bourniten substituieren kann. Das Silberoxydul würde also dem Kupferoxydul und dem Quecksilberoxydul entsprechen, und das für das Silber allgemein angewandte Atomgewicht wird durch zwei dividiert werden müssen.“

In der zweiten, der französischen Akademie der Wissenschaften am 11. Januar 1841 vorgetragenen Abhandlung „Ueber die spezifische Wärme der zusammengesetzten festen und flüssigen Körper“¹⁾ wird dieser Umstand vollkommen bestätigt und auf das Kalium und das Natrium ausgedehnt. In dieser wichtigen Abhandlung gelang es ihm, durch eine reiche Anzahl von sorgfältigen Versuchen, die in der folgenden Tafel zusammengestellt sind, das Gesetz von Neumann zu bestätigen, daß nämlich *„in den zusammengesetzten Körpern von derselben atomistischen Zusammensetzung (gleiche Atomanzahl) und von ähnlicher chemischer Zusammensetzung die spezifischen Wärmen im umgekehrten Verhältnis der Atomgewichte stehen, d. h. die Atome haben eine gleiche Wärmekapazität“*.

Dieses Gesetz begreift als Einzelfall das Gesetz von Petit und Dulong über die einfachen Körper in sich, und wird vom experimentellen Teil innerhalb derselben Grenzen wie bei den letzteren bestätigt²⁾.

Er entdeckte außerdem, daß in den Legierungen *die spezifische Wärme, in einem genügenden Abstände von ihrem Schmelzpunkt, sich genau als der mittlere Wert der spezifischen Wärmen der verbundenen Metalle ergibt*, daß nämlich die zusammengesetzten Atome der Legierungen eine Wärmekapazität haben, die der Summe der Wärmekapazitäten der zusammengesetzten Atome gleich ist, und daß einige

¹⁾ Ann. de Chimie et de Physique (1841), 3. Reihe, Bd. I, S. 120.

²⁾ loc. cit. S. 183.

Verbindungen, wie die Chloride und die Jodide, sich einem ähnlichen Verhältnis näherten.

In der folgenden Tafel sind die wichtigsten experimentellen Ergebnisse der Regnaultschen Abhandlung angegeben, während die Legierungen und viele für unseren Zweck nebensächliche Verbindungen beiseite gelassen sind.

Tafel der spezifischen Wärmen von Verbindungen.

Namen der Substanzen	Spezifische Wärme: Mittelwerte aus vielen Versuchen	Zusammengesetzte Atomgewichte, d. h. Molekulargewichte O = 100	Produkte der spezifischen Wärmen mit den Molekulargewichten, d. h. mit den spezifischen Molekulargewichten (Atom-)Wärmen
Oxyde RO			
Gepulvertes Bleioxyd	0,05118	1394,5	71,34
Dasselbe geschmolzen	0,05089	1394,5	70,94
Quecksilberoxyd	0,05179	1365,8	70,74
Manganoxydul	0,15701	445,9	70,01
Kupferoxyd	0,14201	495,7	70,39
Nickeloxyd	0,16234	469,6	76,21
Dasselbe kalziniert	0,15885	469,6	74,60
			Mittel 72,03
Magnesia	0,24394	258,4	63,03
Zinkoxyd	0,12480	503,2	62,77
Oxyde R ₂ O ₃			
Eisenoxydhydrat	0,16695	978,4	163,35
Kolkothar, wenig kalziniert	0,17569	978,4	171,90
Dasselbe mehr kalziniert	0,17167	978,4	168,00
Dasselbe noch mehr kalziniert	0,16814	978,4	164,44
Arsenige Säure	0,12786	1240,1	158,56
Wismutoxyd	0,06053	2960,7	179,22
Antimonoxyd	0,09009	1912,9	172,34
Chromoxyd	0,17960	1003,6	180,01
			Mittel 169,73
Aluminiumoxyd (Korund)	0,19762	642,4	126,87
Saphir	0,21732	642,4	139,61
Oxyde RO ₂			
Zinnsäure	0,09326	935,3	87,23
Künstliche Titansäure	0,17164	503,7	86,45
Dasselbe (Rutil)	0,17032	503,7	85,79
			Mittel 86,49

Namen der Substanzen	Spezifische Wärme: Mittelwerte aus vielen Versuchen	Zusammengesetzte Atomgewichte, d. h. Molekulargewichte O = 100	Produkte der spezifischen Wärmen mit den Molekulargewichten, d. h. mit den spezifischen Molekular-(Atom-)Wärmen
Antimonige Säure	0,09535	1006,5	95,92
	Oxyde RO_3		
Wolframsäure	0,07983	1483,2	118,38
Molybdänsäure	0,13240	898,5	118,96
	Sulfide R_2S		
Eisensulfid	0,13570	540,4	73,33
Nickelsulfid	0,12813	570,8	73,15
Kobaltsulfid	0,12512	570,0	71,34
Zinksulfid	0,12303	604,4	74,35
Bleisulfid	0,05086	1495,6	76,00
Quecksilbersulfid	0,05117	1467,0	75,06
Zinnsulfür	0,08365	936,5	78,34
			Mittel 74,51
	Sulfide R_2S_3		
Antimonsulfid	0,08403	2216,4	186,21
Wismutsulfid	0,06002	3264,2	195,90
			Mittel 191,06
	Sulfide R_2S		
Kupfersulfür	0,12118	992,0	120,21
Silbersulfid	0,07460	1553,0	115,86
	Chloride R_2Cl_2		
Natriumchlorid	0,21401	733,5	156,97
Kaliumchlorid	0,17295	932,5	161,19
Quecksilberchlorür	0,05205	2974,2	154,80
Kupferchlorür	0,13827	1234,0	156,83
Silberchlorid	0,09109	1794,2	163,42
			Mittel 158,64
	Bromide R_2Br_2		
Kaliumbromid	0,11322	1468,2	166,21
Silberbromid	0,07391	2330,0	173,31
			Mittel 169,76
Natriumbromid	0,13842	1269,2	175,65

Namen der Substanzen	Spezifische Wärme: Mittelwerte aus vielen Versuchen	Zusammengesetzte Atomgewichte, d. h. Molekulargewichte O = 100	Produkte der spezifischen Wärmen mit den Molekulargewichten, d. h. mit den spezifischen Molekular-(Atom-)Wärmen
Jodide R_2J_2			
Kaliumjodid	0,08191	2068,2	169,38
Natriumjodid	0,08684	1869,2	162,30
Quecksilberjodür	0,03949	4109,3	162,34
Silberjodid	0,06159	2929,9	180,45
Kupferjodür	0,06869	2369,7	162,81
			Mittel 167,45
Chloride RCl_2			
Baryumchlorid	0,08957	1299,5	116,44
Strontiumchlorid	0,11990	989,9	118,70
Kalziumchlorid	0,16420	698,6	114,72
Magnesiumchlorid	0,19460	601,0	118,54
Bleichlorid	0,06641	1737,1	115,35
Quecksilberchlorid	0,06889	1708,4	117,78
Zinnchlorür	0,10161	1177,9	119,59
			Mittel 117,03
Bromide RBr_2			
Bleibromid	0,05326	2272,8	121,00
Jodide RJ_2			
Bleijodid	0,04267	2872,8	122,54
Quecksilberjodid	0,04197	2844,1	119,36
			Mittel 120,95
Nitrate $N_2O_5 + R_2O$			
Kaliumnitrat	0,23875	1266,9	302,49
Natriumnitrat	0,27821	1067,9	297,13
Silbernitrat	0,14352	2128,6	305,55
			Mittel 301,72
Nitrate $N_2O_5 + RO$			
Baryumnitrat	0,15228	1633,9	248,83
Chlorate $Cl_2O_5 + R_2O$			
Kaliumchlorat	0,20956	1532,4	321,04
Pyrophosphate $P_2O_5 + 2R_2O$			
Kaliumpyrophosphat	0,19102	2072,1	395,79
Natriumpyrophosphat	0,22833	1674,1	382,22
			Mittel 389,01

Namen der Substanzen	Spezifische Wärme: Mittelwerte aus vielen Versuchen	Zusammengesetzte Atomgewichte, d. h. Molekulargewichte O = 100	Produkte der spezifischen Wärmen mit den Molekulargewichten, d. h. mit den spezifischen Molekular-(Atom-)Wärmen
Pyrophosphate $R_2O_5 + 2RO$			
Bleipyrophosphat	0,08208	3681,3	302,14
Sulfate $SO_3 + R_2O$			
Kaliumsulfat	0,19010	1091,1	207,40
Natriumsulfat	0,23115	892,1	206,21
			Mittel 206,80
Sulfate $SO_3 + RO$			
Baryumsulfat	0,11285	1458,1	164,54
Strontiumsulfat	0,14279	1148,5	164,01
Bleisulfat	0,08723	1895,7	165,89
Kalziumsulfat	0,19656	857,2	168,49
Magnesiumsulfat	0,22159	759,5	168,30
			Mittel 166,15
Karbonate $CO_2 + R_2O$			
Kaliumkarbonat	0,21623	865,0	187,04
Natriumkarbonat	0,27275	666,0	181,65
			Mittel 184,35
Karbonate $CO_2 + RO$			
Kalziumkarbonat	0,20858	631,0	131,61
Aragonit	0,20850	631,0	131,56
Weißer kristallinischer Marmor	0,21585	631,0	136,20
Derselbe grau	0,20989	631,0	132,45
Weißer Kreide	0,21485	631,0	135,57
Baryumkarbonat	0,11038	1231,9	135,99
Strontiumkarbonat	0,14483	922,3	133,58
Eisenoxydulkarbonat	0,19345	714,2	138,16
			Mittel 134,40

Bei der Diskussion seiner Versuchsergebnisse bemerkt Regnault mehrmals, daß der Unterschied zwischen den Atomwärmen der ähnlichen Verbindungen im allgemeinen von derselben Ordnung ist wie bei den einfachen Körpern, daß aber die Magnesium- und Zinkoxyde sowie die Tonerde als Korund und Saphir eine Ausnahme bilden. Die zwei Magnesium- und Zinkoxyde bestätigen die durch den Isomorphismus ihrer Verbindungen angezeigte Analogie auch durch die

Gleichheit der Atomwärme 63, unterscheiden sich aber von allen anderen Oxyden von gleicher Formel, deren Atomwärme 72 ist. Die Atomwärme der Tonerde ist viel kleiner als die der anderen Sesquioxyde.

Er versucht diese Anomalien durch die Verminderung der Wärmekapazität bei dichterem Aggregatzustande zu erklären und glaubt, daß die Anomalien verschwinden würden, wenn die Oxyde in gleichen Aggregatzuständen verglichen werden; er glaubt außerdem, daß *zwei ähnliche Formeln dem Gesetz um so besser entsprechen werden, je vollständiger ihr Isomorphismus sein wird.*

Verschiedene in dieser Abhandlung enthaltene Angaben schienen darauf hinzudeuten, daß die Silberverbindungen ähnliche Formeln wie die Kupferoxydul- und Quecksilberoxydulderivate haben. So sind das Kupferoxydulsulfid Cu_2S und das Silberoxydulsulfid Ag_2S nicht nur isomorph, sondern haben auch sehr wenig differierende Atomwärmen; das Chlorid des Silbers stellt sich außerdem an die Seite des Kupfer- und des Quecksilberoxydulchlorids, und in diese Gruppe fallen auch die Kalium- und Natriumchloride; allen diesen Chloriden gab er deshalb ähnliche Formeln, nämlich Cu_2Cl_2 , Hg_2Cl_2 , Ag_2Cl_2 , K_2Cl_2 , Na_2Cl_2 . Im allgemeinen bilden die Kalium-, Natrium- und Silbersalze entweder gesonderte Gruppen oder schließen sich den entsprechenden Kupfer- und Quecksilberoxydulverbindungen an. Regnaults eigene Worte über diesen wichtigen Gegenstand mögen hier folgen:

„Die Reihe A stellt uns die Chloride der Formel R_2Cl_2 vor. Man wird vielleicht staunen, in dieser Reihe die Kalium- und Natriumchloride zu finden, die man gewöhnlich als Chloride RCl_2 betrachtet, aber man wird in der Reihe der Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride und in derjenigen der Salze bemerken, daß die Produkte des Kaliums und des Natriums immer nach dem Verhältnis ihrer spezifischen Wärmen mit den Produkten des Silberoxyds, des Quecksilberoxyduls und des Kupferoxyduls klassifiziert werden.

Diese zwei letzteren Oxyde bestehen nach Ansicht aller Chemiker aus 2 Metallatomen und 1 Sauerstoffatom. Was das Silber anbelangt, so führt die spezifische Wärme des isolierten Metalls dazu, das von Berzelius angenommene Atomgewicht durch zwei zu dividieren. Die Atomwärme des Silbersulfids fand man = 115,8, welcher Wert von dem Mittelwerte der Sulfide RS sehr stark abweicht; eine ganz ähnliche Bemerkung kann man über die anderen Silberverbindungen machen. Dies sind neue Beweise für die Bekräftigung der Notwendigkeit, das Atomgewicht des Silbers durch zwei zu dividieren. Zu der-

selben Folgerung führt der so vollkommene Isomorphismus des Silbersulfids mit dem Kupferoxydulsulfid (Kupfersulfür) Cu_2S , da sich dieselben unter allen Verhältnissen in vielen Mineralien substituieren. Es bleibt nach all dem also kein Zweifel, daß das Silberoxyd mit dem Quecksilber- und Kupferoxydul gruppiert werden muß, und daß man somit anzunehmen hat, es sei aus zwei Radikalatomen und einem Sauerstoffatom gebildet.

Die in dieser Abhandlung über die spezifischen Wärmen der Alkaliverbindungen enthaltenen Versuche lassen uns das Kali und das Natron gleich als Oxyde mit zwei Metallatomen und einem Sauerstoffatom betrachten, und führen also dazu, die für die Alkalimetalle allgemein angenommenen Atomgewichte durch zwei zu dividieren.

Gewiß werden die Chemiker diese aus den spezifischen Wärmen gezogene Folgerung schwerlich anerkennen und werden andere Beweise abwarten, bevor sie eine so wichtige Aenderung der chemischen Formeln einführen. Doch würde es nicht schwer fallen, eine große Anzahl solcher Tatsachen zugunsten der angeführten Meinung ohne weiteres anzugeben. Denn: man weiß, daß die Oxyde RO , wie Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, Mangansuboxyd, Zinkoxyd usw. sich unter allen Verhältnissen wechselseitig vertreten können; doch gibt es bisher kein sicheres Beispiel für die Vertretung eines solchen Oxyds durch ein Alkalioxyd. Man kennt Doppelsalze in bestimmten Verhältnissen, die von den Salzen der Oxyde RO mit den Alkalisalzen gebildet sind, doch werden diese Oxyde RO nicht durch die Alkalien in veränderlichen Verhältnissen vertreten, welche Vertretung das eigentliche Merkmal des chemischen Isomorphismus ist.

Wir kennen viele Alaune, in welchen die Tonerde durch ein anderes Oxyd der Formel R_2O_3 , wie das Eisensuperoxyd, das Chromoxyd, das Manganesquioxyd vertreten wird. Wir kennen andere, in denen das Kalium durch das Natrium, das Lithium und das Ammonium vertreten ist; doch kennen wir keine einzige, in der das Alkalisulfat durch das Sulfat eines Oxyds RO , z. B. durch Magnesiumsulfat, Zink-, Mangansulfat oder Eisenoxydulsulfat substituiert wäre.

Das Silbersulfat und -seleniat sind nach Mitscherlich mit dem wasserfreien Natriumsulfat und -seleniat vollständig isomorph.

Ich hoffte die von diesem Gesichtspunkte aus interessanten spezifischen Wärmen des isolierten Kaliums und Natriums mit dieser Arbeit zu verbinden, doch bin ich bisher von Schwierigkeiten in der Ausführung aufgehalten worden, die von der Beschaffenheit dieser Metalle abhängen, doch hoffte ich diese Hemmnisse zu überwinden.“

Dieses Versprechen wurde treulich gehalten, und seine Voraus-
sagung erfuhr eine auffallende Bestätigung.

In derselben Abhandlung berichtet Regnault über die neuen
Versuche betreffs der spezifischen Wärme des Kohlenstoffs in seinen
verschiedenen Zuständen (Knochenkohle, Holzkohle, Anthrazit, Graphit,
Diamant); ich führe hier mit seinen eigenen Worten seine Schluß-
folgerung an:

*„Der Kohlenstoff bietet uns also das Beispiel einer Substanz,
deren Wärmekapazität innerhalb sehr weiter Grenzen veränderlich
ist; diese Kapazität erweist sich als um so geringer, je dichter der
Aggregatzustand ist“¹⁾.*

Zu einem ähnlichen Schluß waren De la Rive und Marcet
gekommen, als sie die spezifischen Wärmen des Diamants, der Holz-
kohle und einiger anderen einfachen Körper bestimmt hatten. Be-
treffs der Anwendung des Gesetzes von Petit und Dulong auf den
Kohlenstoff hielt Regnault in dieser zweiten Abhandlung an der
in der ersten Arbeit ausgesprochenen Meinung fest, daß man näm-
lich das Atomgewicht des Kohlenstoffs verdoppeln sollte; er sagte
nämlich folgendes:

*„Der Kohlenstoff macht eine vollständige Ausnahme von den
einfachen Körpern; er entspricht dem allgemeinen Gesetz über die
Verhältnisse zwischen den spezifischen Gewichten und den Atom-
gewichten nicht. Ich sehe zur Erklärung dieser Anomalie keinen
anderen Weg als die Annahme, daß der Kohlenstoff, wie er in den
Verbindungen vorhanden ist, eine andere spezifische Wärme hat wie
im freien Kohlenstoff. Es ist dies ein Punkt, den ich mir vornehme
gründlich zu studieren, wenn ich mich mit den gasförmigen kohlen-
stoffhaltigen Verbindungen beschäftigen werde.“*

Er führte später neue Versuche über die spezifische Wärme des
festen Kohlenstoffs aus, es gelang ihm aber nicht, durch das Studium
der Gase, wie er gehofft hatte, neues Licht auf diesen Gegenstand
zu werfen.

Da die zwei Abhandlungen von Regnault, von denen ich bisher
gesprochen habe, im Grunde genommen nur die Fortsetzung und die
Erweiterung der Arbeiten von Petit und Dulong und von Neu-
mann sind, welche Berzelius alle mit solchem Interesse aufgenommen
hatte, so mußten sie die Aufmerksamkeit von Berzelius auf sich
ziehen, der bis in seine letzten Lebensjahre keine wichtige Tatsache

¹⁾ Ann. de Chimie et de Physique (1841), 3. Reihe, Bd. I, S. 205.

in der Chemie außer acht ließ. Er hielt denn auch diese zwei Abhandlungen des französischen Physikers und Chemikers in hohem Ansehen, diskutierte seine Ergebnisse und Schlußfolgerungen, indem er sich auch der anderen, von De la Rive und Marcet über diesen Gegenstand veröffentlichten Tatsachen bediente.

Unter den von Regnault vorgeschlagenen Aenderungen an den Atomgewichten der einfachen Körper wies er die für das Uran zurück; es ist nun unnütz, die zwei entgegengesetzten Ansichten gegenüberzustellen, da Peligot später bewies, daß das angebliche metallische Uran das Oxyd des eigentlichen Metalls war; Berzelius lehnte auch die in der ersten Abhandlung für den Kohlenstoff vorgeschlagene Korrektion ab, indem er sich zuerst auf die Ergebnisse von De la Rive und Marcet über die großen Veränderungen der Wärmekapazität dieses Elements in den verschiedenen Zuständen und dann auf die Ergebnisse von Regnault selbst berief, um dem in den ersten Versuchen aus der spezifischen Wärme erhaltenen Werte jede Bedeutung abzusprechen; nicht einmal die Argumente, die zwecks Wiederannahme des Atomgewichts für das Wismut angeführt wurden — der Formel seines ersten Oxyds Bi_2O_3 entsprechend — hielt er für genügend, indem er die endgültige Lösung der Frage, von der sorgfältigen Prüfung der Zusammensetzung dessen verschiedener Oxyde abhängig machte; diese Prüfung beseitigte später jeden Zweifel und bestätigte die aus der spezifischen Wärme, der Analogie und dem Isomorphismus der Wismutverbindungen mit den Antimonverbindungen gezogene Schlußfolgerung.

Nicht einmal die in der ersten Abhandlung von Regnault angeführten Gründe, um das Atomgewicht des Silbers durch zwei zu dividieren und das basische Oxyd mit Ag_2O darzustellen, schienen ihm genügend. Er hielt dem ¹⁾ das Vorhandensein eines anderen niederen Oxyds entgegen, dessen Formel Ag_4O hätte sein sollen, „was“, wie er sagte, „eine ungewöhnliche Ausnahme von dem Verhältnis zwischen den Atomen sein würde.“

Am wirksamsten gegen die Annahme Regnaults schien ihm aber der Grund, den er mit folgenden Worten aussprach: „Das Silberoxyd ist außerdem eine starke Basis, in Wasser etwas löslich, und erteilt der geröteten Lackmustinktur die blaue Farbe wieder und würde also auch dann eine Ausnahme bilden, wenn sie aus 2 Atomen Radikal und 1 Sauerstoffatom bestehen würde.“

¹⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, der Akademie von Stockholm am 31. März 1841 vorgetragen.

Als aber Regnault in der zweiten Abhandlung darlegte, daß das Kalium und das Natrium, stärkere Basen als das Silberoxyd, auch aus 2 Atomen Radikal und 1 Sauerstoffatom bestehen müssen, führte Berzelius das Gesetz über die Konstitution der starken Basen, das er dem Silberoxyd entgegengesetzt hatte, gegen diese Annahme nicht mehr an; er zeigte sich jedoch geneigt, die an den Atomgewichten der Alkalimetalle vorgeschlagene Abänderung anzunehmen. Dies sind seine Worte: „Regnault hat aus seinen Versuchen über die spezifischen Wärmen der Alkalisalze gefolgert, daß das Kali und das Natron aus 1 Sauerstoffatom und 2 Radikalatomen bestehen. Diese Schlußfolgerung verdient Beachtung, sie findet eine Stütze in der Eigenschaft der Alkalimetalle, sich mit 5 Schwefelatomen zu verbinden, welche Atomanzahl des elektronegativen Elements im allgemeinen 2 Atome des elektropositiven Elementes voraussetzt. Das Kalzium dagegen kann sich nicht mit mehr als 4 Schwefelatomen verbinden. Außerdem ist das Kali mit dem Ammoniumoxyd isomorph und letzteres enthält 2 Atome Ammonium“¹⁾.

Regnault, der den Widerstand gegen die Aenderung der Formeln immer mehr schwinden sah, und der sich dem Gebiet der spezifischen Wärmen mit gleicher Sorgfalt und gleichem Fleiß wie Mitscherlich dem Studium des Isomorphismus widmete und gewidmet hatte, Regnault trachtete den Gedanken zu beweisen und immer mehr zu entwickeln, welchen er mit fast denselben Worten in all seinen hierauf bezüglichen Abhandlungen wiederholte: daß nämlich *das Gesetz von Petit und Dulong nicht im strengen, ihm von diesen berühmten Physikern erteilten Sinn angenommen werden soll, sondern als annäherndes Gesetz, das bei vielen wissenschaftlichen Betrachtungen nutzbringend angewendet werden kann; es ist nicht zweifelhaft, daß es, wenn es auf die einfachen, im gleichen physikalischen Zustand untersuchten Körper angewandt wird, von großer Nützlichkeit in der Chemie sein kann, als Leitfaden in der Wahl der Atomgewichte der einfachen Körper, wenn die chemischen Betrachtungen die Wahl zwischen verschiedenen gleich wahrscheinlichen²⁾ Gewichten offen lassen; die Schwankungen der Produkte der spezifischen Wärmen mit den Atomgewichten der Elemente zwischen 36 und 41 rühren daher, daß die Wärme-*

¹⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, am 31. März 1842 vorgelesen.

²⁾ Abhandlung über die spezifische Wärme einiger einfachen Körper und über die isomerischen Modifikationen des Selens. Ann. de Chimie et de Physique (1856), 3. Reihe, Bd. XLVI, S. 257.

kapazität der Körper, wie sie in unseren Versuchen bestimmt wird, nicht nur die spezifische Atomwärme, also die zur Erhöhung der Wärme des Atoms um einen Grad erforderliche Wärmemenge, sondern auch die Wärmemenge begreift, die bei Ausdehnung des Körpers und bei den Molekularveränderungen (die seine allmähliche Erweichung begleiten und die Veränderungen seiner Kristallgruppen herbeiführen) verschwindet; so daß diese Nebenwirkungen schließlic Wärmemengen in Anspruch nehmen, die gar nicht im umgekehrten Verhältnis zu den Atomgewichten stehen und die überdies für jedes einzelne derselben verschieden sind, je nach den Temperaturgrenzen, innerhalb welcher sie beobachtet werden.“

Zu diesem Zweck stellte er einerseits Versuche in der Richtung an, um diese Ursachen der Schwankungen in den Produkten der spezifischen Wärmen mit den Atomgewichten ausfindig zu machen, indem er die Wärmekapazität derselben Substanz bei verschiedenen Temperaturen und Aggregatzuständen bestimmte; andererseits bemühte er sich, diese Ursachen so weit als möglich zu beseitigen, und indem er die festen einfachen Körper unter den ähnlichsten Bedingungen miteinander verglich, zeigte er, daß sie sich dem Gesetz von Petit und Dulong immer mehr näherten. Da er z. B. bemerkt hatte, daß das flüssige Quecksilber dem Gesetz von Petit und Dulong entsprach, wies er darauf hin, daß zwischen der Wärmekapazität dieser Substanz im flüssigen und im festen Zustand nur ein kleiner Unterschied bestehe, und daß sie in diesem letzteren Zustand und bei Temperaturen, die vom Schmelzpunkt entfernt wären, dem Gesetz noch besser entspreche; außerdem zeigte er, daß die spezifische Wärme des festen Broms, weitab vom Schmelzpunkt, das diesem von Berzelius zugeschriebene Atomgewicht bestätigte, während das flüssige Brom sich anders verhielt¹⁾.

Die Versuche mit anderen einfachen festen Körpern, die er sich ziemlich rein verschaffen konnte, führten zu demselben Ergebnis; nur Kohlenstoff, Bor und Silizium machten eine deutliche Ausnahme von dem Gesetz. Bevor er sich mit diesem Resultat abfand, versuchte Regnault alles mögliche, um die Atomgewichte dieser Elemente so zu ändern, daß sie wenigstens in einem allotropischen Zustand dem Gesetz entsprächen.

So glaubte er 1849, daß der Kohlenstoff in der Modifikation, in welcher er am feinsten verteilt wäre (nämlich

¹⁾ Ann. de Chimie et de Physique (1849), 3. Reihe, Bd. XXVI, S. 268.

als Ruß), die seinem wirklichen Atomgewicht entsprechende spezifische Wärme haben sollte: „Nun entspricht die Wärmekapazität in jener Kohle, die aus der durch Wärme bewirkten Zersetzung der organischen Stoffe stammt, dem Atomgewicht 150, nämlich dem Doppelten von 75, welche Zahl von den meisten Chemikern angenommen wird.“ *Annales de Chim. et de Phys.* III. Reihe, Bd. 26 (1849), S. 263.

Dies war eine Umkehr zu der Idee, die er schon in seiner ersten Abhandlung vom Jahre 1840 ausgesprochen hatte, durch welche die Formeln des Kohlenoxyds, der Oxalsäure und der Kohlensäure CO_2 , CO_3 , CO_4 wurden. Zur Unterstützung dieser Verdoppelung des Atomgewichts des Kohlenstoffs führte er folgenden Grund an, der ihm entscheidend schien.

„Wir kennen,“ sagte er, „eine sehr beträchtliche Anzahl von Substanzen aus dem organischen Reich, deren Zusammensetzung mit Sicherheit bestimmt ist; ihre Formeln weisen alle diese merkwürdige Eigenheit auf, daß die Anzahl der Kohlenstoffatome eine gerade Zahl ist. Nun ist dieser Umstand natürlich, wenn das von den Chemikern angenommene Atomgewicht die Hälfte des wirklichen ist. Nur zwei Verbindungen des Kohlenstoffs bilden eine Ausnahme, und es sind diejenigen, die dazu gedient haben, das alte Atomgewicht dieses Körpers festzustellen, nämlich das Kohlenoxyd und die Kohlensäure. Wir haben aber keinen Grund dafür, die Formel des Kohlenoxyds CO anstatt C_2O_2 ($\text{C} = 75$) zu schreiben. Was die Kohlensäure anbelangt, so schreiben die Chemiker ihre Formel CO_2 , weil sie die öfters vorkommenden Karbonate, wie die Kalzium-, die Baryumkarbonate usw., als neutrale, und dagegen die eine doppelte Menge Kohlensäure enthaltenden Alkalikarbonate als Bikarbonate ansehen. Die Anomalie würde verschwinden, wenn man dagegen diese letzteren Salze als neutral betrachten würde, wie viele Chemiker bis heutzutage es machten. Die gewöhnlichen Karbonate würden basische Karbonate oder Unterkarbonate werden.“

Der Umstand aber, daß die Anzahl der Kohlenstoffatome in den organischen Substanzen immer eine gerade war, hing nicht von der Ungenauigkeit des Atomgewichts des Kohlenstoffs ab, sondern davon, daß infolge des dualistischen Vorurteils die Gewichte der zusammengesetzten Atome (Moleküle) und infolgedessen die Gesamtanzahl der darin enthaltenen Elementaratome verdoppelt worden waren, ebenso wie die Molekulargewichte der Salpetersäure (Wassernitrat) $\text{N}_2\text{H}_2\text{O}_6$, der Chlorsäure (Wasserchlorat) $\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}_6$ und andere Wasserstoff- und Metallsalze eine Verdoppelung erlitten hatten.

Wir werden sehen, daß dieser Irrtum bezüglich der Gewichte der Moleküle, von dem Mangel an Methoden und Leitfäden für die Kontrolle dieser Gewichte verursacht war; von derselben Ursache stammte jene Unsicherheit Regnaults darüber, ob die Molekulargewichte des Kohlenoxyds und der Kohlensäure durch die Formeln CO , CO_2 oder durch die doppelten C_2O_2 , C_2O_4 ($\text{C} = 75$) ausgedrückt werden sollten.

Als die Methoden für die Molekulargewichte zur Einführung und Anwendung kamen, wurde nachgewiesen, daß, wenn man die Atomgewichte der Elemente von Berzelius ($\text{O} = 100$, $\text{H} = 6,25$, $\text{C} = 75$, d. h. $\text{O} = 16$, $\text{H} = 1$, $\text{C} = 12$) annahm, die den meisten organischen Substanzen zugewiesenen Formeln doppelt so groß waren als in Wirklichkeit, während die Formeln CO und CO_2 sich als genau erwiesen. Der Grund, worauf Regnault sich stützte, um das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu verdoppeln¹⁾, fiel damals vollständig weg; bevor aber die Formeln der organischen Substanzen korrigiert waren, nahm kein Chemiker jenen Vorschlag an, da keiner von ihnen es wagte, die Molekulargewichte und die den zwei einfacheren Kohlenstoffverbindungen zugeschriebenen Formeln CO , CO_2 zu ändern.

Man meinte also immer, wie heute unzweifelhaft ist, daß die Wärmekapazität des freien Kohlenstoffs in keinem allotropischen Zustand dem Gesetz von Petit und Dulong entspricht.

Bezüglich des Siliziums blieben die Chemiker lange im Zweifel darüber, ob es, gemäß der Formel SiO_3 für den Kiesel, den Wert 266, oder mit Rücksicht auf Kieselformel SiO_2 , die Zahl 177,8, oder endlich bei Annahme von SiO , 88,9 als Atomgewicht haben sollte; nun gibt es aber kein solches Atomgewicht, das mit der spezifischen

¹⁾ Es war ein sonderbarer Irrtum von Gerhardt, die spezifische Wärme des Kohlenstoffs zugunsten der von ihm eingeführten Reform anzuführen. Wenn man bei den Atomgewichten von Berzelius verblieb, beschränkte sich diese Reform darauf, die Gewichte der Moleküle und folglich die Formeln der meisten organischen Substanzen durch 2 zu dividieren; das Atomgewicht des Kohlenstoffs (75 wenn $\text{O} = 100$; 12 wenn $\text{O} = 16$ und $\text{H} = 1$ war) war also nicht verändert.

Ausgehend von den Atomgewichten, den sog. Äquivalenten Gmelins, bei denen $\text{H} = 1$, $\text{O} = 8$, $\text{C} = 6$ ist, muß man das Atomgewicht des Kohlenstoffs verdoppeln, da man auch dasjenige des Sauerstoffs verdoppeln mußte, doch wurde das Gesetz der spezifischen Wärmen nicht auf die Atomgewichte Gmelins, sondern auf die von Berzelius angewandt, und die Verdoppelung der Werte von C und O war eine Rückkehr zu den letzteren. Uebrigens war der Gebrauch der spezifischen Wärme des Kohlenstoffs ein Mißton im System von Gerhardt, da er sich von dem Gehalt desselben in den Metallen keine Rechenschaft ablegte.

Wärme des Siliziums 0,176 multipliziert, ein zwischen 36 und 41 liegendes Produkt liefert, wie dies die anderen einfachen Körper thun. „Damit das Silizium [sagte damals Regnault¹⁾] dem Gesetz der spezifischen Wärmen der einfachen Körper Genüge leiste hinsichtlich seines für die Wärmekapazität gefundenen Wertes, sollte man die Formel der Kieselsäure Si_2O_5 schreiben, ähnlich der Salpeter-, Phosphor- und Arsensäure. Das Atomgewicht des Siliziums würde dann 222,3 und das Produkt dieses Gewichts mit der spezifischen Wärme 39,12 werden, welcher Wert mit dem von den anderen einfachen Körpern gegebenen Produkten übereinstimmt.

Wenn wir uns mit scheinbaren Analogien begnügen, fällt es nicht schwer, solche zwischen dem Silizium, dem Phosphor und dem Arsen zu finden. Da z. B. die Kieselsäure als polybasische Säure ebenso wie die Phosphor- und Arsensäure drei Salzarten bilden kann, würde es leicht fallen, das Vorhandensein dieser großen Anzahl von Silikaten zu erklären . . .

Die Kieselsäure bildet ebenso wie die Phosphorsäure mit dem Alkohol und dem Holzgeist drei Kieselsäureester, während die monobasischen Säuren nur einen einzigen zusammengesetzten Ester aufweisen.

Wöhler hat unlängst einen Siliziumwasserstoff bekannt gegeben, der an der Luft brennbar ist und mit dem Phosphorwasserstoff die größte Analogie hat. Das von demselben Chemiker entdeckte Siliziumsuboxyd würde der phosphorigen Säure entsprechen, das Siliziumchlorid dem Phosphorchlorid usw.“

Regnault selbst bemerkte aber, daß diese Analogien scheinbar und illusorisch waren und daß die Formel Si_2O_5 den chemischen Tatsachen widersprach; gleich darauf fügte er hinzu:

„Es ist aber schwer, die numerischen Ergebnisse, die die Analyse vielen Siliziumverbindungen zuschreibt, mit der Formel Si_2O_5 der Kieselsäure in Uebereinstimmung zu bringen.

Es ist außerdem möglich, daß das Silizium hinsichtlich seiner Wärmekapazität ähnliche Anomalien zeigt, wie ich sie beim Kohlenstoff in seinen verschiedenen Zuständen erkannt habe. Die spezifische Wärme des kristallisierten oder geschmolzenen Siliziums würde nicht dieselbe sein, wie sie dem in den Verbindungen vorkommenden Silizium eigen ist.“

Die Chemiker konnten die Formel Si_2O_5 gar nicht zulassen; dagegen führte, wie wir schon S. 55 gesagt haben, der Isomorphis-

¹⁾ Ann. de Chimie et de Physique (1861), 3. Reihe, Bd. LXIII, S. 31.
Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. XX.

mus der Siliziumverbindungen mit den Zinn- und Titanverbindungen dazu, für den Kiesel die Formel SiO_2 und folglich 177,8 ($O = 100$) als Atomgewicht des Siliziums vorzuziehen. Als man dann die Theorie von der gleichen Anzahl Moleküle in gleichen Gasvolumen, unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen, d. h. die Theorie der den Molekulargewichten proportionalen Gasdichten annahm und anwandte, blieb kein Zweifel mehr, daß die obige Zahl als das Atomgewicht des Siliziums zu gelten habe, da dies die im Molekül des Siliziumchlorids, -fluorids, -jodids und -bromids, SiCl_4 , SiF_4 , SiJ_4 , SiBr_4 , enthaltene Menge war; in keinem seiner allotropischen Zustände entsprach die Wärmekapazität des Siliziums dem Gesetz von Petit und Dulong, da es immer ein kleineres Produkt als 39 gab. Ebenso unmöglich war es, das Atomgewicht des Bors so zu modifizieren, daß es mit den chemischen Tatsachen und mit der von Regnault gefundenen Wärmekapazität $= 0,250$ übereinstimmte. Wenn man der Borsäure die Formel BO_3 gibt, also das Atomgewicht des Bors $= 136,1$ ($O = 100$) setzt, ist das Produkt der spezifischen Wärme mit dem Atomgewicht $136,1 \times 0,250 = 34,1$, eine Zahl, die von 39, dem Minimum der anderen einfachen Körper, weit entfernt ist.

Aber die Abweichung von dieser Konstanz der Produkte wurde am stärksten, als vermittels der Anwendung der Dampfdichten auf die Kontrolle der Molekulargewichte festgestellt wurde, daß die Formel des Borchlorids BCl_3 und folglich diejenige der wasserfreien Säure B_2O_3 war, als man nämlich dem Bor ein Atomgewicht zuschreiben mußte, das die Hälfte des von Regnault gewählten ausmachte.

Die fehlgeschlagenen Versuche Regnaults, das Bor, den Kohlenstoff und das Silizium in jene Regel von der Gleichheit der spezifischen Atomwärmen mit einzubeziehen, erfuhren nach ihrer Bekanntgabe eine wachsende Bestätigung, wodurch es immer mehr wahrscheinlich wurde, daß diese drei einfachen Körper offenbar eine Ausnahme von dem Gesetz von Petit und Dulong bildeten.

Diese Ausnahme schrieb mancher Chemiker in unbestimmter Weise der gesteigerten Wirkung derselben Ursache zu, die auch das Gesetz für die es befolgenden einfachen Körper nur annähernd gelten ließ; die meisten ließen sie außer acht, betrachteten sie als eine vereinzelte Tatsache und fuhren fort, sich in den anderen Fällen der spezifischen Wärmen und der Gesetze von Petit und Dulong und von Neumann zu bedienen, um zwischen verschiedenen, gleich wahrscheinlichen Atomgewichten und Formeln zu wählen.

So stand die Angelegenheit, als Kopp im Jahre 1865 versuchte,

die Ausnahmen in ein allgemeineres Gesetz der spezifischen Wärmen von einfachen und zusammengesetzten Körpern einzuordnen, in ein Gesetz, das die von den anderen Elementen aufgewiesene, fast vollkommene Gleichheit der Atomwärmen als Einzelfall in sich schloß. Es ist hier weder Ort noch Zeit, diese neuen Arbeiten zu prüfen. Erwähnen will ich bloß, daß sie keinerlei Einfluß auf die Anwendungsweise der spezifischen Wärmen seitens der Chemiker zur Folge hatten und ebensowenig bei daraus gezogenen Schlußfolgerungen von Bedeutung waren; ich nehme die rasche Uebersicht der folgenden Studien von Regnault, besonders in bezug auf die Alkalimetalle, wieder auf.

Sowie er sich Kalium und Natrium in reinem Zustand verschaffen und die experimentellen Schwierigkeiten überwinden konnte, bestimmte er seinem Versprechen gemäß deren spezifische Wärmen (1849 vom Kalium und 1856 vom Natrium — *Annales de Chimie et de Physique*, III. Abteilung, Bd. 26, 46); die erhaltenen Zahlen bestätigten vollauf die Folgerung, die er aus den spezifischen Wärmen ihrer Verbindungen gezogen hatte, daß nämlich ihre basischen Oxyde mit K_2O , Na_2O zu formulieren seien. Die Feststellung der spezifischen Wärme des Magnesiums bestätigte nun anderseits ebenso die Formel MgO für das Oxyd dieses Metalles, dieselbe Formel, wie sie aus der spezifischen Wärme dieser Verbindung abgeleitet worden war. Die bis auf unsere Zeit sich erstreckenden weiteren Studien über die Alkalimetalle und über deren Verbindungen, erleichtert durch die Entdeckung der neuen Metalle, bis heute von dem Interesse Regnaults begleitet, haben die wunderbare Uebereinstimmung der Folgerungen bestätigt, die er aus den Wärmekapazitäten der einfachen, aus denen der zusammengesetzten Körper und aus den sämtlichen Tatsachen des Isomorphismus für die Feststellung der Formeln der Bestandteile und für die Atomgewichte der Metalle gezogen hatte¹⁾. Die Anhänger von Berzelius, dessen

¹⁾ Ich werde hier einige von den zahlreichen Tatsachen anführen, die immer mehr die aus den spezifischen Wärmen des Kaliums, des Natriums, des Silbers und ihrer Verbindungen gezogenen Schlußfolgerungen Regnaults bestätigten, die ferner diese letzteren auf das Lithium und die Alkalimetalle (Thallium, Rubidium, Cäsium) Anwendung finden ließen und die endlich jeden Zweifel über die vollkommene Uebereinstimmung in diesem Teile der Chemie, nämlich der analogen Schlußfolgerungen aus allen Daten der spezifischen Wärmen und des Isomorphismus, beseitigten.

Zur Bestätigung des Isomorphismus der Silbersalze mit denjenigen des Natriums, den Heeren bei den Hyposulfaten beobachtet und Mitscherlich bei den Sulfaten und Seleniaten nachgewiesen hatte, fand H. Rose, daß das

System der Atomgewichtsbestimmung nicht so sehr auf den relativen Gasvolumen als vielmehr auf dem Isomorphismus und den damit übereinstimmenden Kriterien beruhte, konnten diese Folgerungen nicht lange zurückweisen; sie nahmen darum als Hauptteil und zur Krönung ihres Atomgewichtssystems die von Regnault an den Atomgewichten des Silbers, des Kaliums, des Natriums und des Lithiums angebrachten Modifikationen an.

Den wasserfreien basischen Oxyden der Alkalimetalle und des Silbers schrieben sie also 2 Metallatome auf 1 Sauerstoffatom, R_2O , und den entsprechenden Chloriden 2 Metallatome auf 2 Chloratome, R_2Cl_2 , zu; dagegen ließ man den Kalzium-, Baryum-, Strontium-, Magnesium- und Zinkoxyden noch weiter ein einziges Metallatom auf 1 Sauerstoffatom, RO , und den entsprechenden Chloriden ein einziges Metallatom auf 2 Chloratome, RCl_2 , zukommen. Zwei Atome der ersteren Metalle waren einem einzigen Atom der letzteren gleich, da sie sich mit der gleichen Menge Sauerstoff oder Chlor verbanden; anderseits waren 2 Chloratome, Cl_2 , 2 Bromatome, Br_2 , usw. einem einzigen Sauerstoffatom gleich.

Infolge des additionell-dualistischen Systems und aus denselben

Silbernitrat bei variierenden Proportionen des Natriumnitrats in der rhomboedrischen Form des letzteren kristallisierte.

Um die Lücken beim Nachweis vom Isomorphismus der Kalium- und Natriumverbindungen auszufüllen (deren Isomorphismus eine Zeitlang nur aus der Substitution dieser zwei Metalle in einigen Mineralien, wie Albit und Orthoklas, festgestellt war), so bewies Frankenheim, daß das Kaliumnitrat unter gewissen Bedingungen in der rhomboedrischen Form des Natriumnitrats kristallisieren kann (Pogg. Ann. 1837, Bd. XLIII, S. 4); ferner zeigte Rose (Pogg. Ann. Bd. CVI, S. 320), daß das Silbernitrat, das in Mischung mit Natriumnitrat die rhomboedrische Form annimmt, mit dem Kaliumnitrat vermischt, in der prismatischen Form des letzteren auftritt. In kurzer Zeit wurde dann nachgewiesen, daß die drei Nitrate des Kaliums, Natriums und des Silbers ihrerseits mit dem Kalziumkarbonat isodimorph sind, bis zu dem Punkte, in dem die Kristalle des isländischen Spats oder eines anderen rhomboedrischen Karbonats, wie die des Aragonits oder eines anderen isomorphen Körpers, in den Lösungen des einen oder des anderen Nitrats überhandnehmen können.

Im Jahre 1856 (Ann. de Chim. et de Phys. 3. Serie, Bd. II, S. 276) folgerte Regnault aus der spezifischen Wärme des Lithiumchlorids, daß dieses Metall an die Seite des Kaliums, des Natriums und des Silbers zu stellen wäre; 1857 bestätigte dies Troost (Ann. de Chim. et de Phys. 3. Serie, Bd. LI, S. 135), indem er den Isomorphismus des Lithiumchlorids (in regelmäßigen Oktaedern) und des Lithiumnitrats (in Rhomboedern) mit den entsprechenden Natriumsalzen aufdeckte; 1861 vervollständigte Regnault diese Beweiskette für das Atomgewicht des Lithiums und für die Formel Li_2O seines Oxyds, indem er seiner

Gründen, aus denen die Formeln von Berzelius immer eine gerade Anzahl von Wasserstoff-, Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor-, Stickstoff-, Phosphor- und Arsenatomen, nämlich Doppelatome, enthielten, wiesen auch nach Einführung der Modifikation von Regnault die Formeln der Alkalimetalle und des Silbers immer eine gerade Atomanzahl auf. Denn alle Salze mußten ein- und mehrmals das ganze Atom des Oxyds K_2O , Na_2O , Ag_2O usw. mit dem ganzen Atom der Säure verbunden enthalten; die Chloride, Bromide, Jodide mußten die Formeln K_2Cl_2 , Na_2Cl_2 , Ag_2Cl_2 usw. haben, da dem Gesetz zu entsprechen war, wonach die 2 Chlor-, Brom-, Jod- und Fluoratome, die zusammen einem einzigen Sauerstoffatom gleich waren, nicht voneinander getrennt werden durften. Die zwei Atome der Alkalimetalle galten als Doppelatome wie die des Wasserstoffs, der Halogene, des Stickstoffs, des Phosphors und des Arsens, und es empfahl sich, sowohl die einen wie die anderen durch ein quergestrichenes Symbol, anstatt der Symbole mit dem Koeffizienten 2, zu bezeichnen. Alle diese Doppelatome wurden aber von Gmelin und seinen Anhängern als einfache chemische Atome betrachtet, die durch einige physikalische Eigenschaften (Gasvolumen, spezifische Wärme

Voraussetzung gemäß die spezifische Wärme des metallischen Lithiums gleich 0,9408 fand, welche, mit dem der Formel Li_2O entsprechenden Atomgewicht 43,75 multipliziert, das Produkt 41,260 gibt.

Unmittelbar nach der Entdeckung des Thalliums, im Jahre 1863, fand Regnault aus der spezifischen Wärme 0,008355 die Formel jenes Metalloxydes mit Tl_2O ; nicht lange darauf zeigte es sich, daß das Thallium in den Alaunen und in den anderen Verbindungen mit dem Kalium und Natrium isomorph sei.

Beim Rubidium und beim Cäsium läßt der Isomorphismus des Rubidium- und des Cäsiumnitrats mit dem Kalium- und dem Natriumnitrat (im hexagonalen Kristallsystem) einerseits, der Alaune und der Doppelsulfate des Cäsiums und des Rubidiums mit den entsprechenden Kaliumsalzen und den Sulfaten der Magnesiumreihe andererseits, läßt es ferner der Isomorphismus des Rubidiumsulfats und -chromats mit dem Kaliumchromat und -sulfat, des Hyposulfits, des neutralen und des sauren Rubidiumoxalats mit denen des Kaliums, des Natriumrubidiumtartrats mit dem Kaliumnatriumtartrat usw. unzweifelhaft erscheinen, daß diese zwei neuen Metalle dem Kalium und dem Natrium ähnlich sind. Es wird dies sicherlich Bestätigung finden, wenn man ihre spezifischen Wärmen und diejenigen ihrer Verbindungen mit genügender Genauigkeit wird bestimmen können, ebenso wie beim Kalzium durch die Bestimmung der spezifischen Wärme bestätigt worden ist, daß die Formel seines Oxyds CaO wie beim Baryum, Magnesium, Zink usw. sein muß (Gazzetta Chimica Bd. I, S. 63).

Es ist zu hoffen, daß vermittels des neuen Bunsenschen Kalorimeters die vorhandenen Lücken in der Bestimmungsreihe der spezifischen Wärmen der einfachen Körper ausgefüllt werden können.

und Kristallform der Verbindungen) 2 Atomen von anderen Elementen gleichkamen. Was kann der Querstrich auf dem Symbol dieser Doppelatome anderes bezeichnen als diese physikalische Gleichwertigkeit? sagte Gmelin, doch wir können deshalb nicht sagen, daß es zwei Atome sind; denn wir müssen die Menge eines Elements Atom nennen, die in den zusammengesetzten Atomen immer ganz eintritt, und es liegt kein Grund vor, als Atomgewicht kleinere Mengen als diese anzunehmen.

Durch diesen einfachen Einwand gelang es Gmelin nach dem Jahre 1840 die meisten jungen Chemiker dazu zu bewegen, das System der Atomgewichte des schwedischen Chemikers zu verlassen, gerade dann, als dieses System infolge der Uebereinstimmung zwischen den aus den spezifischen Wärmen und aus dem Isomorphismus gezogenen Folgerungen sich vollständiger und vollkommener gestaltete, und als diese zwei neuen Gesichtspunkte an die Stelle der relativen Gasvolumina der Elemente traten, zu denen das Vertrauen nach den Versuchen von Dumas und Mitscherlich, über die Dichten einiger Dämpfe geschwunden war.

Das von Gmelin eingeführte System von Atomgewichten, das von anderen das der Aequivalente genannt wurde, war in seinen Hauptzügen dasselbe wie das von Dalton, von Thomson, von Wollaston, von Proust, d. h. es unterschied sich von dem von Berzelius und Regnault nur darin, daß es die Wasserstoff-, Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor-, Stickstoff-, Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Kalium-, Natrium-, Lithium- und Silbermengen als einfache Atome betrachtete, während sie bei jenen als zwei Atome galten. Wenn man das Sauerstoffatom als Einheit der Atomgewichte annahm, waren im System von Gmelin die Atomgewichte der oben genannten Elemente doppelt so groß wie die in der Tafel von Berzelius und Regnault aufgeführten Werte; aber die Atomgewichte (auch Molekulargewichte genannt) der Verbindungen waren, wie ich schon bemerkt habe, in den zwei Systemen voneinander nicht verschieden, weil der Unterschied nur darin bestand, daß dieselbe Menge im einen Falle als eine Verbindung von zwei Atomen, im anderen Falle als ein einfaches Elementaratom betrachtet wurde. Wenn man außerdem in beiden Tafeln das Gewicht eines Wasserstoffatoms zur Atomgewichtseinheit nahm, so waren, da im System von Gmelin das Atomgewicht des Wasserstoffs und somit die Atomgewichtseinheit doppelt so groß erschien wie bei Berzelius, alle Atomgewichte der Elemente durch

Zahlen dargestellt, die die Hälfte derjenigen von Berzelius ausmachten; ausgenommen die Atomgewichte des Chlors, Broms, Jods, Fluors, Stickstoffs, Phosphors, Arsens, Silbers, Kaliums, Natriums, Lithiums, die durch dieselben Zahlen von Berzelius ausgedrückt wurden, die aber einen doppelten Wert hatten, weil die Einheit, auf die sie sich bezogen, doppelt so groß war. Ich will in folgender Tafel wenige Beispiele davon geben.

Namen der Elemente	Symbole	Atomgewichte im System von Berzelius und Regnault		Atomgewichte im System von Gmelin (Aequivalente)	
		O = 100	H = 1	O = 100	H = 1
Wasserstoff	H	6,25	1	12,50	1
Sauerstoff	O	100	16	100	8
Schwefel	S	200	32	200	16
Kohlenstoff	C	75	12	75	6
Silizium	Si ¹⁾	175	28	175	14
Chlor	Cl	221,875	35,5	443,75	35,5
Stickstoff	N	87,5	14	175	14
Phosphor	P	193,75	31	387,5	31
Arsen	As	468,75	75	937,50	75
Kalzium	Ca	250	40	250	20
Baryum	Ba	856,25	137	856,25	68,5
Magnesium	Mg	150	24	150	12
Zink	Zn	407,50	65,2	408,50	32,6
Eisen	Fe	350	56	350	28
Kupfer	Cu	396,25	63,5	396,25	31,7
Quecksilber	Hg	1250	200	1250	100
Kalium	K	244,375	39,1	488,75	39,1
Natrium	Na	143,75	23	287,50	23
Silber	Ag	675	108	1350	108
Lithium	Li	43,75	7	87,50	7

Nach dem Gesagten ist es gewiß nicht nötig, lange Zeit auf die Erklärung zu verwenden, wie die Formeln von Berzelius und Regnault in diejenigen von Gmelin und umgekehrt übersetzt werden können.

Man dividire die im ersten System angegebene Atomanzahl des Wasserstoffs, Chlors, Broms, Jods, Fluors, Stickstoffs, Phosphors, Arsens,

¹⁾ Wenn man für die Kieselsäure mit Gmelin die Formel SiO_2 , und folglich für das Siliziumchlorid die Formel SiCl_2 im System von Gmelin, SiCl_4 im System von Berzelius anwendet.

Kaliums, Natriums, Lithiums, Silbers usw. durch 2, und man wird die dem zweiten System entsprechende Atomanzahl bekommen; umgekehrt multipliziert man mit 2 die Symbolkoeffizienten der angeführten Elemente in dem zweiten System, und man wird die des ersten erhalten. Wenn man dann im System von Berzelius die quergestrichenen Symbole $\text{H} = \text{H}_2$, $\text{Cl} = \text{Cl}_2$, $\text{Br} = \text{Br}_2$, $\text{J} = \text{J}_2$, $\text{N} = \text{N}_2$, $\text{P} = \text{P}_2$ usw. anwendet, so braucht man nur, um die Formeln dieses Systems in diejenigen von Gmelin, d. h. in die der sog. Aequivalente umzuwandeln, die Querstriche der Symbole wegzulassen, und hat sie dagegen nur wieder anzubringen, wenn man zu den ersten zurückkehren will.

Ich will hier beispielsweise einige Formeln der beiden Systeme vergleichend anführen und werde diejenigen des heutzutage in Anwendung stehenden sog. unitarischen Systems beifügen, um vorläufig empirisch zu zeigen, daß diese letzteren nichts anderes sind, als die Formeln von Berzelius und Regnault, sowie man die dualistische Anordnung der Elemente beseitigt, und sowie man durch 2 dividiert, wenn die Atomanzahlen jedes einzelnen Elements sämtlich gerade sind.

Ich nehme an, daß man von den Formeln der Aequivalente ausgehend dieselben zuerst in diejenigen von Berzelius und Regnault, dann in jene des unitarischen Systems verwandeln will.

Formeln mit den Atomgewichten von Gmelin (Aequivalente)	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault		Summe der Anzahl der nach Berzelius in den Molekülen enthaltenen Elementaratome (ohne die Hypothese ihrer dualistischen Anordnung zu betrachten)	Formeln nach dem sog. unitarischen System, oder die vorhergehenden Formeln durch 2 dividiert, wenn die Zahlen aller Elementaratome gerade sind
	mit den quergestrichenen Symbolen einiger Elemente, die Doppelatome vorstellend	mit den die einzelnen Atome vorstellenden Symbolen		
	Wasser			
HO	HO	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
	Schwefelwasserstoff			
HS	HS	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S
	Salzsäure			
HCl	HCl	H ₂ Cl ₂	H ₂ Cl ₂	HCl
	Bromwasserstoffsäure			
HBr	HBr	H ₂ Br ₂	H ₂ Br ₂	HBr
	Jodwasserstoffsäure			
HJ	HJ	H ₂ J ₂	H ₂ J ₂	HJ
	Ammoniak			
NH ₃	NH ₃	N ₂ H ₆	N ₂ H ₆	NH ₃

Formeln mit den Atomgewichten von Gmelin (Aequivalente)	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault		Summe der Anzahl der nach Berzelius in den Molekülen enthaltenen Elementaratome (ohne die Hypothese ihrer dualistischen Anordnung zu betrachten)	Formeln nach dem sog. unitarischen System, oder die vorbergehenden Formeln durch 2 dividirt, wenn die Zahlen aller Elementaratome gerade sind
	mit den quer-gestrichenen Symbolen einiger Elemente, die Doppelatome vorstellend	mit den die einzelnen Atome vorstellenden Symbolen		
Phosphorwasserstoff				
PH ₃	PH ₃	P ₂ H ₆	P ₂ H ₆	PH ₃
Phosphortrichlorid				
PCl ₃	PCl ₃	P ₂ Cl ₆	P ₂ Cl ₆	PCl ₃
Phosphorpentachlorid				
PCl ₅	PCl ₅	P ₂ Cl ₁₀	P ₂ Cl ₁₀	PCl ₅
Kupferoxyd				
CuO	CuO	CuO	CuO	CuO
Kupferoxydul				
Cu ₂ O	Cu ₂ O	Cu ₂ O	Cu ₂ O	Cu ₂ O
Kupfersulfid				
CuS	CuS	CuS	CuS	CuS
Kupfersulfür				
Cu ₂ S	Cu ₂ S	Cu ₂ S	Cu ₂ S	Cu ₂ S
Kupferchlorid				
CuCl	Cu Cl	CuCl ₂	CuCl ₂	CuCl ₂
Kupferchlorür				
Cu ₂ Cl	Cu ₂ Cl	Cu ₂ Cl ₂	Cu ₂ Cl ₂	CuCl
Quecksilberoxyd				
HgO	HgO	HgO	HgO	HgO
Quecksilberoxydul				
Hg ₂ O	Hg ₂ O	Hg ₂ O	Hg ₂ O	Hg ₂ O
Quecksilberchlorid				
HgCl	Hg Cl	HgCl ₂	HgCl ₂	HgCl ₂
Quecksilberchlorür				
Hg ₂ Cl	Hg ₂ Cl	Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ Cl ₂	HgCl
Wasserfreies Kalziumoxyd				
CaO	CaO	CaO	CaO	CaO
Kalziumsulfid				
CaS	CaS	CaS	CaS	CaS

Formeln mit den Atomgewichten von Gmelin (Aequivalente)	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault		Summe der Anzahl der nach Berzelius in den Molekülen enthaltenen Elementaratome (ohne die Hypothese ihrer dualistischen Anordnung zu betrachten)	Formeln nach dem sog. unitarischen System, oder die vorhergehenden Formeln durch 2 dividiert, wenn die Zahlen aller Elementaratome gerade sind
	mit den quergestrichenen Symbolen einiger Elemente, die Doppelatome vorstellend	mit den die einzelnen Atome vorstellenden Symbolen		
Kalziumchlorid				
CaCl	Ca $\overline{\text{Cl}}$	CaCl ₂	CaCl ₂	CaCl ₂
Wasserfreies Kaliumoxyd				
KO	K ₂ O ¹⁾	K ₂ O	K ₂ O	K ₂ O
Wasserfreies Natriumoxyd				
NaO	Na ₂ O	Na ₂ O	Na ₂ O	Na ₂ O
Kaliumsulfid				
KS	K ₂ S	K ₂ S	K ₂ S	K ₂ S
Natriumsulfid				
NaS	Na ₂ S	Na ₂ S	Na ₂ S	Na ₂ S
Kaliumchlorid				
KCl	K ₂ $\overline{\text{Cl}}$	K ₂ Cl ₂	K ₂ Cl ₂	KCl
Natriumchlorid				
NaCl	Na ₂ $\overline{\text{Cl}}$	Na ₂ Cl ₂	Na ₂ Cl ₂	NaCl
Silberoxyd				
AgO	Ag ₂ O	Ag ₂ O	Ag ₂ O	Ag ₂ O
Silbersulfid				
AgS	Ag ₂ S	Ag ₂ S	Ag ₂ S	Ag ₂ S
Silberchlorid				
AgCl	Ag ₂ $\overline{\text{Cl}}$	Ag ₂ Cl ₂	Ag ₂ Cl ₂	AgCl
Kalziumhydroxyd				
CaOHO	CaOHO	CaOH ₂ O	CaH ₂ O ₂	CaH ₂ O ₂
Kaliumhydroxyd				
KOHO	K ₂ OHO	K ₂ OH ₂ O	K ₂ H ₂ O ₂	KHO
Natriumhydroxyd				
NaOHO	Na ₂ OHO	Na ₂ OH ₂ O	Na ₂ H ₂ O ₂	NaHO
Unterchlorigsäures Anhydrid (wasserfreie Unterchlorigsäure)				
ClO	$\overline{\text{ClO}}$	Cl ₂ O	Cl ₂ O	Cl ₂ O

¹⁾ Da die quergestrichenen Symbole K, Na, Ag fehlen und von Berzelius nicht angewandt wurden, werden wir in dieser Reihe K₂, Na₂, Ag₂ setzen, um die Doppelatome zu bezeichnen.

Formeln mit den Atomgewichten von Gmelin (Aequivalente)	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault		Summe der Anzahl der nach Berzelius in den Molekülen enthaltenen Elementaratome (ohne die Hypothese ihrer dualistischen Anordnung zu betrachten)	Formeln nach dem sog. unitarischen System, oder die vorhergehenden Formeln durch 2 dividiert, wenn die Zahlen aller Elementaratome gerade sind
	mit den quer- gestrichenen Symbolen einiger Elemente, die Doppelatome vor- stellend	mit den die einzelnen Atome vorstellenden Symbolen		
Chlorigsaurer Anhydrid (wasserfreie Chlorigsäure)				
ClO_3	ClO_3	Cl_2O_3	Cl_2O_3	Cl_2O_3
Chlorsaurer Anhydrid (wasserfreie Chlorsäure)				
ClO_5	ClO_5	Cl_2O_5	Cl_2O_5	Cl_2O_5
Ueberchlorsaurer Anhydrid (wasserfreie Ueberchlorsäure)				
ClO_7	ClO_7	Cl_2O_7	Cl_2O_7	Cl_2O_7
Unterchlorige Säure (Wasserstoffhypochlorit)				
ClOHO	ClOHO	$\text{Cl}_2\text{OH}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}_2$	ClHO
Chlorige Säure (Wasserstoffchlorit)				
ClO_3HO	ClO_3HO	$\text{Cl}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}_4$	ClHO_2
Chlorsäure (Wasserstoffchlorat)				
ClO_5HO	ClO_5HO	$\text{Cl}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}_6$	ClHO_3
Ueberchlorsäure (Wasserstoffperchlorat)				
ClO_7HO	ClO_7HO	$\text{Cl}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}_8$	ClHO_4
Kaliumperchlorat				
ClO_7KO	$\text{ClO}_7\text{K}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2\text{O}_7\text{K}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2\text{K}_2\text{O}_8$	ClKO_4
Manganoxydul				
MnO	MnO	MnO	MnO	MnO
Mangansaures Anhydrid (wie man es annimmt)				
MnO_3	MnO_3	MnO_3	MnO_3	MnO_3
Uebermangansaures Anhydrid				
Mn_2O_7	Mn_2O_7	Mn_2O_7	Mn_2O_7	Mn_2O_7
Kaliummanganat				
MnO_3KO	$\text{MnO}_3\text{K}_2\text{O}$	$\text{MnO}_3\text{K}_2\text{O}$	MnK_2O_4	MnK_2O_4
Kaliumpermanganat				
$\text{Mn}_2\text{O}_7\text{KO}$	$\text{Mn}_2\text{O}_7\text{K}_2\text{O}$	$\text{Mn}_2\text{O}_7\text{K}_2\text{O}$	$\text{Mn}_2\text{K}_2\text{O}_8$	MnKO_4
Schwefelsäureanhydrid				
SO_3	SO_3	SO_3	SO_3	SO_3
Schwefelsäure (Wasserstoffsulfat)				
SO_3HO	SO_3HO	$\text{SO}_3\text{H}_2\text{O}$	SH_2O_4	SH_2O_4

Formeln mit den Atomgewichten von Gmelin (Aequivalente)	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault		Summe der Anzahl der nach Berzelius in den Molekülen enthaltenen Elementaratome (ohne die Hypothese ihrer dualistischen Anordnung zu betrachten)	Formeln nach dem sog. unitarischen System, oder die vorhergehenden Formeln durch 2 dividiert, wenn die Zahlen aller Elementaratome gerade sind
	mit den querstrichenen Symbolen einiger Elemente, die Doppelatome vorstellend	mit den die einzelnen Atome vorstellenden Symbolen		
Kaliumsulfat				
SO ₃ KO	SO ₃ K ₂ O	SO ₃ K ₂ O	SK ₂ O ₄	SK ₂ O ₄
Baryumsulfat				
SO ₃ BaO	SO ₃ BaO	SO ₃ BaO	SBaO ₄	SBaO ₄
Stickstoffoxydul				
NO	NO	N ₂ O	N ₂ O	N ₂ O
Stickstoffoxyd				
NO ₂	NO ₂	N ₂ O ₂	N ₂ O ₂	NO
Salpetrigsäures Anhydrid				
NO ₃	NO ₃	N ₂ O ₃	N ₂ O ₃	N ₂ O ₃
Untersalpetersäures Anhydrid				
NO ₄	NO ₄	N ₂ O ₄	N ₂ O ₄	NO ₂ (?)
Salpetersäures Anhydrid (wasserfreie Salpetersäure)				
NO ₅	NO ₅	N ₂ O ₅	N ₂ O ₅	N ₂ O ₅
Salpetrige Säure (Wasserstoffnitrit)				
NO ₃ HO	NO ₃ HO	N ₂ O ₃ H ₂ O	N ₂ H ₂ O ₄	NHO ₂
Salpetersäure (Wasserstoffnitrat)				
NO ₅ HO	NO ₅ HO	N ₂ O ₅ H ₂ O	N ₂ H ₂ O ₆	NHO ₃
Kaliumnitrat				
NO ₅ KO	NO ₅ K ₂ O	N ₂ O ₅ K ₂ O	N ₂ K ₂ O ₆	NKO ₃
Silbernitrat				
NO ₅ AgO	NO ₅ Ag ₂ O	N ₂ O ₅ Ag ₂ O	N ₂ Ag ₂ O ₆	NAgO ₃
Kalziumnitrat				
NO ₅ CaO	NO ₅ CaO	N ₂ O ₅ CaO	N ₂ CaO ₆	N ₂ CaO ₆
Baryumnitrat				
NO ₅ BaO	NO ₅ BaO	N ₂ O ₅ BaO	N ₂ BaO ₆	N ₂ BaO ₆
Phosphorigsäures Anhydrid (wasserfreie Phosphorigsäure)				
PO ₃	PO ₃	P ₂ O ₃	P ₂ O ₃	P ₂ O ₃
Phosphorsäures Anhydrid (wasserfreie Phosphorsäure)				
PO ₅	PO ₅	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅

Formeln mit den Atomgewichten von Gmelin (Aequivalente)	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault		Summe der Anzahl der nach Berzelius in den Molekülen enthaltenen Elementar-atome (ohne die Hypothese ihrer dualistischen Anordnung zu betrachten)	Formeln nach dem sog. unitarischen System, oder die vorhergehenden Formeln durch 2 dividiert, wenn die Zahlen aller Elementar-atome gerade sind
	mit den quer-gestrichenen Symbolen einiger Elemente, die Doppelatome vorstellend	mit den die einzelnen Atome vorstellenden Symbolen		
Phosphorige Säure (Wasserstoffphosphit)				
$\text{PO}_3 \cdot 3\text{HO}$	$\text{PO}_3 \cdot 3\text{HO}$	$\text{P}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{H}_6\text{O}_6$	PH_3O_3
Phosphorsäure (Wasserstoffphosphat)				
$\text{PO}_5 \cdot 3\text{HO}$	$\text{PO}_5 \cdot 3\text{HO}$	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{H}_6\text{O}_8$	PH_3O_4
Metaphosphorsäure (Wasserstoffmetaphosphat)				
PO_5HO	PO_5HO	$\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_6$	PHO_3
Pyrophosphorsäure (Wasserstoffpyrophosphat)				
$\text{PO}_5 \cdot 2\text{HO}$	$\text{PO}_5 \cdot 2\text{HO}$	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{H}_4\text{O}_7$	$\text{P}_2\text{H}_4\text{O}_7$
Trikaliumphosphat				
$\text{PO}_5 \cdot 3\text{KO}$	$\text{PO}_5 \cdot 3\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{K}_6\text{O}_8$	PK_3O_4
Dikaliumphosphat				
$\text{PO}_5 \cdot 2\text{KO}, \text{HO}$	$\text{PO}_5 \cdot 2\text{K}_2\text{O}, \text{HO}$	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{K}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{K}_4\text{H}_2\text{O}_8$	PK_2HO_4
Saures Kaliumphosphat				
$\text{PO}_5 \cdot \text{KO}, 2\text{HO}$	$\text{PO}_5 \cdot \text{K}_2\text{O}, 2\text{HO}$	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{K}_2\text{H}_4\text{O}_8$	PKH_2O_4
Kalziumphosphat				
$\text{PO}_5 \cdot 3\text{CaO}$	$\text{PO}_5 \cdot 3\text{CaO}$	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{CaO}$	$\text{P}_2\text{Ca}_3\text{O}_8$	$\text{P}_2\text{Ca}_3\text{O}_8$
Saures Kalziumphosphat				
$\text{PO}_5 \cdot 2\text{CaO}, \text{HO}$	$\text{PO}_5 \cdot 2\text{CaO}, \text{HO}$	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{CaO}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{Ca}_2\text{H}_2\text{O}_8$	PCaHO_4

Im System von Gmelin hatten die Atomgewichte nicht mehr die gleiche spezifische Wärme; die Atome des Jods, des Phosphors, des Arsens, des Silbers, des Natriums und des Kaliums erhielten eine doppelt so große Wärmekapazität wie die anderen Atome, da ihre Atomgewichte doppelt so groß geworden waren. Außerdem waren Verbindungen von unzweifelhaftem Isomorphismus durch eine verschiedene Atomanzahl ausgedrückt; so erschienen das Kaliumpermanganat und -perchlorat, die im System von Berzelius und Regnault die Formeln $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{K}_2\text{O}$, bzw. $\text{Cl}_2\text{O}_7\text{K}_2\text{O}$ hatten, im System von Gmelin mit den Formeln $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{KO}$, resp. ClO_7KO .

Ueberdies waren keine Gründe ersichtlich, weshalb die unterein-

ander isomorphen Silber- und Natriumsalze keinerlei Isomorphie mit den Salzen des Kalziums, Baryums, Magnesiums, Eisens, Bleis usw. aufwiesen, und weswegen das im System von Gmelin mit der Formel AgS bezeichnete Silbersulfid mit dem in beiden Systemen durch die Formel Cu_2S ausgedrückten Kupfersulfür isomorph wäre.

Aus diesen Gründen hielten sich einige ältere Chemiker, besonders Anorganiker und Mineralogen, an das von Regnault ergänzte System der Atomgewichte von Berzelius.

Heinrich Rose, der darunter an erster Stelle war, brachte alle für das letztere und gegen das Gmelinsche System sprechenden Gründe in einer um 1857 in Poggendorfs Annalen veröffentlichten Mitteilung (Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff, Bd. 100, S. 270) vor.

Aber die Anhänger Gmelins hielten den Anhängern Berzelius' immer jenes einfache Argument entgegen, daß man keine kleineren Atome annehmen dürfte, als in den chemischen Angaben zum Ausdrucke kam; sie sagten: *„In euern Formeln habt ihr immer H_2 , Cl_2 , Br_2 , J_2 , Fl_2 , N_2 , P_2 , As_2 , Ag_2 , Na_2 , K_2 , oder ganze Vielfache dieser Mengen, so daß ihr diese Atompaare durch einfache, quergestrichene Symbole ausdrücken wollt; was will dies anders bedeuten, als daß diese Mengen die eigentlichen chemischen Atome sind? Warum vermutet ihr, daß diese Mengen zwei vereinigte Atome seien? Weil sie im gasförmigen Zustand 2 Volumina vorstellen? Aber die Hypothese einer gleichen Anzahl von Elementaratomen ist im Hinblick auf die Gasdichten des Schwefels, des Arsens und des Phosphors unannehmbar geworden. Um das Gesetz der spezifischen Wärmen und des Isomorphismus aufrecht zu erhalten? Diese Gesetze sind jedoch vorher nachzuweisen und zu diesem Zwecke muß man von den in der Chemie angegebenen Atomen, d. h. von jenen Mengen der Elemente, die in den zusammengesetzten Atomen (Molekülen) immer ganz eintreten, ausgehen; nun wißt ihr, daß die im zusammengesetzten Atom der Perchlorsäure vorhandene Chlormenge die kleinste in Verbindungen vorkommende Menge dieses Elements, also ein Atom vorstellt, während die Manganmenge der Permangansäure gewiß 2 Atome ausmacht, da es Verbindungen gibt, die die Hälfte davon enthalten; dies beweist, daß ein Chloratom mit 2 Manganatomen isomorph sein kann, und daß der Ausdruck des Gesetzes vom Isomorphismus modifiziert werden muß. Ebenso muß das Gesetz von Petit und Dulong anders ausgedrückt werden; ein chemisches Atom Phosphor oder Arsen oder Jod oder Silber usw., d. h. jene Menge, die in den Formeln der Verbindungen immer ganz vorkommt,*

hat eine doppelte Wärmekapazität, als das Atom vom Zink, Eisen, Kadmium usw. usw.“

Tatsächlich wäre diese Denkweise einwandfrei gewesen, wenn es sich unzweifelhaft hätte nachweisen lassen, daß die im System von Berzelius durch H_2 , Cl_2 , Br_2 , J_2 , Fl_2 , N_2 , P_2 , As_2 , K_2 , Na_2 , Ag_2 ausgedrückten Mengen in den Molekülen immer ungespalten waren.

War dies aber im System von Berzelius wirklich nachgewiesen? Gewiß nicht . . .

Aus dem, was ich S. 79, 80 gesagt habe, geht deutlich hervor, daß er selbst seine Ansicht über diesen Punkt nicht als wirkliches Gesetz formuliert hatte; wenn er die Formeln der Verbindungen immer durch eine gerade Anzahl Wasserstoff-, Halogen- und Stickstoffatome auszudrücken pflegte, so war dies eher eine nach und nach angenommene und eingeführte Gewohnheit, weil er den relativen Volumen der Gasverbindungen keinen Wert beimaß und, wie ich schon S. 69 gesagt habe, weil er keinen Weg suchte, um die Gewichte der zusammengesetzten Atome zu kontrollieren; es war dies zudem besonders eine sowohl direkte als indirekte Folge seines dualistisch-additionell-elektrochemischen Vorurteils.

Er zog für die Halogenwasserstoffsäuren die Formeln H_2Cl_2 , H_2Br_2 , H_2J_2 vor, nur um die mit einem Oxydatom MO , M_2O reagierenden Mengen anzuzeigen, ohne dabei zu erwägen, ob diese Mengen zwei Moleküle der Verbindung oder nur eines ausdrückten; und worauf hätte er sich bei der Lösung einer solchen Frage stützen können, wenn er die relativen Gasvolumina der Verbindungen gar nicht berücksichtigte? Wenn er dagegen die Regel angenommen hätte, daß wenigstens die Verbindungen derselben Reihe eine gleiche Molekelanzahl in gleichen Gasvolumen enthalten, dann hätte er in den Halogenwasserstoffverbindungen die Hälfte des Wasserstoffs von dem des Wassers und des Schwefelwasserstoffs annehmen müssen, und er wäre deshalb, indem er den letzteren die Formeln H_2O , H_2S zuschrieb, in der Zwangslage gewesen, den ersteren die Formeln HCl , HBr , HJ zu geben, womit die Doppelatome des Wasserstoffs und der Halogene auf einmal verschwunden wären.

Durch Anwendung derselben Regel wäre auch jenes Mißverständnis beseitigt worden, aus welchem die Annahme der von Berzelius durch die Formel $N_2H_6 = NH_3$ ausgedrückten Menge als einfaches Molekül des Ammoniaks floß; den Arsen- und Phosphorchloriden hätte man die Formeln $AsCl_3$, PCl_3 , und nicht die zwecklosen Verdoppelungen As_2Cl_6 , P_2Cl_6 zugeschrieben, die von den Anhängern von Berzelius vorgezogen wurden.

Warum schrieben jene die Formeln der Kupfer-, Kalium-, Natrium-, Silberchloride mit Cu_2Cl_2 , K_2Cl_2 , Na_2Cl_2 , Ag_2Cl_2 ? Es lag hierzu keine andere Veranlassung vor, als das willkürliche Gesetz von den Doppelatomen der Halogene. Wenn man der Salzsäure die Formel HCl gegeben hätte, wären für jene Chloride unzweifelhaft die einfacheren Formeln CuCl , KCl , NaCl , AgCl vorgezogen worden.

Den Gesetzen der spezifischen Wärmen der einfachen und der zusammengesetzten Körper und denen des Isomorphismus wird von beiden Formeln in gleichem Maße Genüge getan.

Denn die aus diesen Gesetzen abgeleiteten Argumente geben nur die relativen Werte der Atomgewichte der Elemente und folglich das Verhältnis zwischen der Anzahl der Elementaratome wieder; sie sagen aus, daß jene Chloride auf jedes Metallatom ein Chloratom enthalten und weiter, daß ihre Moleküle alle eine gleiche Atomanzahl der Bestandteile enthalten müssen; sie lassen aber die Frage offen, ob in allen 2 Elementaratome vorhanden sind (NaCl , AgCl usw.) oder 4 (Na_2Cl_2 , Ag_2Cl_2 usw.) oder auch mehr, kurzum, es bleibt fraglich, ob die Gewichte der Moleküle die Summe des Gewichts eines Metallatoms mit einem Chloratom oder Vielfache dieser Summen sind. Wenn nur alle diese Chloride ähnliche Formeln haben, so wird ihr Isomorphismus immer erklärt sein; wenn man nur das Verhältnis zwischen der Anzahl der Atome der Bestandteile und folglich den Wert des Atomgewichts jedes einzelnen Elements beibehält, so wird dem Gesetz von Petit und Dulong entsprochen; überdies wird dem Gesetz von Neumann Genüge getan, wenn man dasselbe wie beim Chlorid befolgt, wenn man nämlich für alle entweder die einfacheren Formeln oder die doppelten oder die dreifachen usw. wählt. Denn so werden die Verhältnisse zwischen den Gewichten der zusammengesetzten Atome (Moleküle) gegenseitig gewahrt, und folglich werden die Produkte dieser Gewichte mit den spezifischen Wärmen immer gleiche Resultate geben. Ebenso wenig kann man aus dem Isomorphismus und den spezifischen Wärmen der Elemente und der Verbindungen entscheiden, ob z. B. das Kaliumperchlorat und -permanganat die Formeln $\text{Cl}_2\text{O}_7\text{K}_2\text{O} = \text{Cl}_2\text{K}_2\text{O}_8$, $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{K}_2\text{O} = \text{Mn}_2\text{K}_2\text{O}_8$, oder die Hälften davon, nämlich ClKO_4 , MnKO_4 haben; ob den Kalium-, Natrium-, Silbernitrat die Formeln $\text{N}_2\text{O}_5\text{K}_2\text{O} = \text{N}_2\text{K}_2\text{O}_6$, $\text{N}_2\text{O}_5\text{Na}_2\text{O} = \text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6$, $\text{N}_2\text{O}_5\text{Ag}_2\text{O} = \text{N}_2\text{Ag}_2\text{O}_6$, oder die Hälften NKO_3 , NNaO_3 , NAgO_3 zukommen; ob die Kalium-, Natrium-, Silberarseniate oder -phosphate durch die Formeln As_2O_5 , $2\text{K}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{K}_4\text{H}_2\text{O}_8$, P_2O_5 , $2\text{K}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} = \text{P}_2\text{K}_4\text{H}_2\text{O}_8$, As_2O_5 , $2\text{K}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} =$

$\text{As}_2\text{K}_4\text{H}_2\text{O}_8$, P_2O_5 , $2\text{Na}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} = \text{P}_2\text{Na}_4\text{H}_2\text{O}_8$, As_2O_5 , $3\text{K}_2\text{O} = \text{As}_2\text{K}_6\text{O}_8$,
 P_2O_5 , $3\text{K}_2\text{O} = \text{P}_2\text{K}_6\text{O}_8$, As_2O_5 , $3\text{Na}_2\text{O} = \text{As}_2\text{Na}_6\text{O}_8$, P_2O_5 , $3\text{Na}_2\text{O} = \text{P}_2\text{Na}_6\text{O}_8$,
 As_2O_5 , $3\text{Ag}_2\text{O} = \text{As}_2\text{Ag}_6\text{O}_8$, P_2O_5 , $3\text{Ag}_2\text{O} = \text{P}_2\text{Ag}_6\text{O}_8$, oder durch die
Hälften AsK_2HO_4 , PK_2HO_4 , AsNa_2HO_4 , PNa_2HO_4 , AsK_3O_4 , PK_3O_4 ,
 AsNa_3O_4 , PNa_3O_4 , AsAg_3O_4 , PAg_3O_4 darzustellen sind; einerlei, ob
man die einfachen oder die doppelten Formeln anwendet, wenn man
nur die Gewichte der Elementaratome unverändert beibehält, so wird
der Bedingung entsprochen, daß die isomorphen Verbindungen eine
gleiche Atomanzahl enthalten; die Molekulargewichte der analogen,
aus einer gleichen Atomanzahl gebildeten Verbindungen, geben mit
den entsprechenden spezifischen Wärmen multipliziert, immer fast
gleiche Produkte, da die Molekulargewichte alle durch dieselbe Zahl
dividiert oder damit multipliziert werden. Der Grund, weswegen in
allen Oxydsalzen des Kaliums, Natriums, Silbers, Lithiums und auch
in den Merkuro- und Kuprooxydsalzen und in denen des Wasserstoffs
(d. h. in den gewöhnlichen Säuren) immer 2 Metall- oder Wasser-
stoffatome oder ganze Vielfache von 2 (4, 6, 8) vorkamen; der Grund,
weshalb in allen Salzen der Säuren des Chlors, des Broms, des Jods, des
Stickstoffs, des Phosphors und des Arsens 2 Atome solcher Elemente, oder
ganze Vielfache von 2 auftraten; der Grund aus dem heraus man die
Doppelatome in Vorschlag brachte, d. h. Atompaaire dieser Elemente, die
in den Verbindungen immer ungetrennt vorkamen und durch die quer-
gestrichenen Symbole $\underline{\text{H}} = \text{H}_2$, $\underline{\text{Cl}} = \text{Cl}_2$, $\underline{\text{Br}} = \text{Br}_2$, $\underline{\text{P}} = \text{P}_2$, $\underline{\text{N}} = \text{N}_2$ usw.
ausgedrückt wurden: alle diese Gründe rührten von nichts anderem her als
von dem Vorurteil, daß ein Atom einer wasserfreien Säure in Verbindung
mit einem oder mehreren Atomen Wassers oder eines anderen metalli-
schen Oxyds ein einziges Salzatom, ein zusammengesetztes Atom zweiter
Ordnung bildete, in welchem die zusammengesetzten Atome erster Ord-
nung, d. h. die von den entgegengesetzten elektrischen Zuständen ange-
zogenen wasserfreien Säure- und Basisatome in ähnlicher Weise ent-
halten waren, wie die Elemente in den Verbindungen erster Ordnung; mit
einem Worte, diese Gründe stammten von der Meinung, oder, wie man
sagen will, von der Hypothese des additiv-elektrochemischen Dualis-
mus her. Aber diese Meinung war nichts anderes als ein tief eingewurzeltes
Vorurteil bei Berzelius, der tief erschüttert und erschrocken war, als er die
Haltbarkeit dieser Meinung in Zweifel gesetzt sah. Weder er noch seine
Anhänger versuchten jemals einen Beweis dieses Dogmas; denn da sie die
chemischen Angaben immer durch die Brille dieses Vorurteils betrachteten und
jene mit festem Glauben an dieses beschrieben und benannt hatten, erschien diese Vor-

aussetzung ihnen als eine ursprüngliche Tatsache, die sich so augenfällig und direkt äußerte wie die chemischen Reaktionen selbst.

Doch gab es nichts Willkürlicheres als z. B. zu sagen, daß, wenn ein Molekül (ich benutze vorläufig im gleichen Sinne das Wort Molekül oder zusammengesetztes Atom) von wasserfreier Salpetersäure N_2O_5 auf ein Wassermolekül H_2O einwirkt, ein einziges Molekül $N_2O_5 \cdot H_2O = N_2H_2O_6$ Verbindung entsteht. Die Versuche zeigen, daß aus den zwei Substanzen eine einzige entsteht, nichts besagt aber, ob in jedem Molekül der Verbindung die Summe der in den zwei reagierenden Molekülen vorhandenen Atome oder statt dessen die Hälfte dieser Summe enthalten sei. Dasselbe gilt für den ähnlichen Fall aller anderen wasserfreien Säuren mit 2 Atomen Radikal (ich benutze das Wort Radikal im Sinne von Berzelius) und folglich allgemein, wenn die Summe der Anzahl der Elementaratome der wasserfreien Säure und der Basis durch 2 dividiert werden kann. Der Umstand, daß die umgekehrte Reaktion möglich ist, d. h. daß man die wasserfreie Säure und die Basis wieder erhalten kann, spricht weder für noch gegen die einfache oder die doppelte Formel.

Um zu entscheiden, ob die Anzahl der in den Molekülen (zusammengesetzten Atomen) enthaltenen Elementaratome der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, der unterchlorigen, chlorigen Säure, der Chlor-, Perchlor-, Phosphor- und Arsensäure (Wasserstoffsalze) denjenigen entsprechen, die durch die Formeln $N_2H_2O_4$, $N_2H_2O_6$, $Cl_2H_2O_2$, $Cl_2H_2O_4$, $Cl_2H_2O_6$, $Cl_2H_2O_8$, $P_2H_6O_6$, $P_2H_6O_8$, $As_2H_6O_8$ ausgedrückt werden, oder aber den Hälften, d. h. den durch die Formeln NHO_2 , NHO_3 , $ClHO$, $ClHO_2$, $ClHO_3$, $ClHO_4$, PH_3O_3 , PH_3O_4 , AsH_3O_4 ausgedrückten Zahlen, um dies zu entscheiden, dafür gibt es kein anderes Mittel als die Bestimmung der Gewichte dieser Moleküle, unter Bezug auf dieselbe Einheit wie die der Gewichte der Elementaratome. Wenn aus dieser Bestimmung hervorgegangen wäre, daß z. B. das Gewicht des Moleküls der Salpetersäure gleich der Summe der Gewichte der durch die Formel $N_2H_2O_6$ angezeigten Atome war, so hätte man nur in diesem Falle sagen können, daß das Molekül der Säure (des Wasserstoffsalzes) die Summe der Elementaratome der wasserfreien Säure und des Wassers betrage, und man hätte dann auch vermuten können, daß die Moleküle der wasserfreien Säure und des Wassers die unmittelbaren Bestandteile des gewöhnlich als Säure bezeichneten Wasserstoffsalzes seien, und das dualistisch-additionelle System hätte eine Grundlage und eine große Wahrscheinlichkeit gehabt. Aber im System

von Berzelius war kein Anhaltspunkt vorhanden, um die Gewichte der zusammengesetzten Atome (Moleküle) zu bestimmen oder zu kontrollieren.

In der Auffindung und Anwendung dieser Anhaltspunkte besteht die von der Chemie seit Gerhardt und Laurent eingeschlagene neue Richtung. Die ersten Schritte auf diesem Weg führten sofort zum Beweis, daß ein Molekül von vielen wasserfreien Säuren, das sich mit einem Wassermolekül verbindet, nicht ein einzelnes Molekül von Verbindung bildet (Wasserstoffsalt), sondern zwei, in deren jede ein einziges Wasserstoffatom des Wassers, die Hälfte der Summe der Sauerstoffatome der wasserfreien Säure und des Wassers und die Hälfte der anderen, im Molekül der wasserfreien Säure enthaltenen anderen Elemente übergeht. So wurde bald der additionelle Dualismus des schwedischen Chemikers von Grund aus erschüttert, und für die oben angeführten Säuren und andere ähnliche wurden die einfacheren Formeln NHO_2 , NHO_3 , ClHO , ClHO_2 , ClHO_3 , ClHO_4 , PH_3O_3 , PH_3O_4 , AsH_3O_4 usw. vorgezogen, während die empirischen Formeln unverändert blieben, d. h. diejenigen, die nur die Anzahl der Elementaratome, der Schwefelsäure (Wasserstoffsulfat) $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, der Sulfate im allgemeinen, der Sulfite, der Seleniate, der Selenite, Tellurate, Tellurite, Chromate, Manganate, Oxalate, Karbonate und anderer analoger Salze ausdrückten.

Die Wasserstoffsalze, die beide Atome der Elemente der Wassermoleküle enthielten, wurden bibasische Säuren genannt, und es wurde nachgewiesen, daß sie eine Reihe von chemischen Merkmalen aufwiesen, die verschieden waren von denen der monobasischen, d. h. der Säuren mit einem einzigen Wasserstoffatom, NHO_3 , ClHO usw. Außerdem wurde die Existenz der tribasischen Säuren PH_3O_4 , AsH_3O_4 bestätigt; die ihnen vom Dualismus zugeschriebenen Formeln wurden korrigiert, die Existenz von vierbasischen Säuren war ferner vorausgesehen und endlich erfuhr die Auffassung der polybasischen Säuren im allgemeinen eine Aufklärung.

Mit dem Fortschreiten der Wissenschaft haben sich die direkten und indirekten Beweise zugunsten dieses hauptsächlich auf der Bestimmung der Gewichte der Moleküle beruhenden Systems immer mehr gehäuft, und trugen ihm die im Gegensatz zum Dualismus von Berzelius stehende Benennung unitarisch ein. In diesem System wurde außerdem bewiesen, daß, während jene die Gewichte der Wassermoleküle und des Schwefelwasserstoffs ausdrückenden Formeln H_2O , H_2S beibehalten werden mußten, diejenigen der Wasserstoffsäuren HCl ,

HBr, HJ, HFl, die des Ammoniaks, des Phosphorwasserstoffs, des Arsenwasserstoffs NH_3 , PH_3 , AsH_3 , die des Phosphortrichlorids und des Arsentrichlorids PCl_3 , AsCl_3 zu lauten hatten, daß dagegen die von den Anhängern Berzelius' willkürlich angewandten Doppel-formeln keine Geltung haben durften. Nachdem also das Vorurteil des additionellen Dualismus gefallen war, eigneten sich die von Berzelius und Regnault angenommenen und von Rose bekräftigten Atomgewichte der Elemente vortrefflich, um die Zusammensetzung und die Gewichte der Moleküle der Verbindungen auszudrücken; und die letzteren zugeschriebenen Formeln entsprachen nicht nur den neuen, zur Kontrolle der Molekulargewichte eingeführten Methoden, sondern standen auch mit dem Gesetz der spezifischen Wärmen der zusammengesetzten Körper und mit dem des Isomorphismus in Einklang, ebensogut und sogar besser als die Formeln von Berzelius; es fiel jene Regel, daß die Atome des Wasserstoffs, der Halogene, des Stickstoffs, Phosphors und Arsens, des Natriums, Kaliums, Lithiums und Silbers in den Verbindungen nie einzeln, sondern immer paarweise, d. h. in geraden Zahlen eintraten; der Brauch hörte auf, diese Atompaaire durch einfache quergestrichene Symbole auszudrücken, und ebenso fehlte der Beweggrund, aus dem heraus Gmelin die Atomgewichte dieser Elemente verdoppelt hatte.

Ich habe also recht gehabt, wenn ich auf S. 80/81 behauptet habe, daß die Atomgewichte der von Berzelius und Regnault gewählten Elemente, die in ihrer Gesamtheit den Gesetzen der spezifischen Wärmen und des Isomorphismus entsprachen, mit dem additiven Dualismus, d. h. mit den aus dieser Hypothese abgeleiteten Gewichten der zusammengesetzten Atome (Moleküle) nicht übereinstimmen, und nur mit dem heute von den meisten angenommenen unitarischen System in Einklang zu bringen sein werden. Aber die Chemiker erkannten dies erst nach langem und verwickeltem Weg.

Anfangs wurden sie, wie ich schon gesagt habe, durch den Dualismus von Berzelius selbst dazu geführt, dessen elementare Atomgewichte zu verlassen und diejenigen von Gmelin vorzuziehen, d. h. zu denen von Wollaston und Proust zurückzukehren; es sagte ihnen zu, daß in diesem System die Atomgewichte der Halogene mit denen des Sauerstoffs und des Schwefels äquivalent und folglich die Formeln der Chloride, Bromide usw. denjenigen der entsprechenden Oxyde und Sulfide ähnlich wurden, und daß viele Reaktionen viel einfacher zum Ausdruck gelangten, u. a. die Verwandlung der Sulfate und der Chlorate in Sulfide und Chloride und umgekehrt; die von

Wollaston gebrauchte Benennung als Aequivalente tauchte wieder auf, da man so im Ausdruck der Verbindungen von jeder Hypothese befreit zu sein glaubte; die Chemiker betrachteten die Angaben des Isomorphismus, der spezifischen Wärmen im festen Zustand, der relativen Volumen und Dichten von einfachen und zusammengesetzten Körpern im gasförmigen Zustand, als Nebenumstände in der Chemie, und führten sie nur als solche mit den anderen Merkmalen zusammen an; als empirische Gesetze betrachteten sie die Umstände, daß die Aequivalente (Atomgewichte von Proust und Gmelin) der einfachen Körper, mit den entsprechenden spezifischen Wärmen multipliziert, meistens entweder gleiche Produkte oder einfache Multipla davon gaben, und daß die den Aequivalenten proportionalen Gewichte sowohl der einfachen als der zusammengesetzten Körper, im gasförmigen Zustand unter gleichen Bedingungen, entweder gleiche Volumina oder einfache Multipla (2, 3, 4) des vom Aequivalent des Sauerstoffs beanspruchten Volumens einnehmen. In die Fußstapfen Prousts tretend, stellten sie, wie ich schon S. 80/81 angezeigt habe, die Tafel der äquivalenten Volumen oder die Volumina der Atome zusammen, indem sie einfache und zusammengesetzte Körper in einer großen Anzahl von Fällen zusammen aufführten.

Ich will hier aus der anorganischen Chemie einige dieser Aequivalent- oder Atomvolumen als Beispiele bringen:

Namen der Elemente und der zusammen- gesetzten Körper	Symbole der Atome oder Aequivalente oder Mole- kularformel oder zu- sammen- gesetzte Aequivalente	Atom- und Molekulargewichte, d. h. einfache und zusammengesetzte Aequivalent- gewichte		Gasdichte (Dichte des Wasser- stoffs = 1 ange- nommen)	Aequi- valent- volumina oder Atom- und Mole- kular- volumina
		O = 100	H = 1		
Sauerstoff	O	100	8	16	1
Wasserstoff	H	12,5	1	1	2
Chlor	Cl	443,75	35	35,5	2
Brom	Br	1000	80	80	2
Jod	J	1587,5	127	127	2
Stickstoff	N	175	14	14	2
Schwefel	S	200	16	32 ¹⁾	1 ¹⁾

¹⁾ Es ist die von Bineau und Deville festgestellte Dichte des Schwefeldampfes bei 1000° gemeint, da der von Dumas bei ungefähr 500° bestimmte Wert, der das Dreifache vom anderen ausmacht, als Atomvolumen den Bruch $\frac{1}{3}$ geben würde.

Namen der Elemente und der zusammen- gesetzten Körper	Symbole der Atome oder Aequivalente oder Mole- kularformel oder zu- sammen- gesetzte Aequivalente	Atom- und Molekulargewichte, d. h. einfache und zusammengesetzte Aequivalent- gewichte		Gasdichte (Dichte des Wasser- stoffs = 1 ange- nommen)	Aequi- valent- volumina oder Atom- und Mole- kular- volumina
		O = 100	H = 1		
Phosphor	P	887,5	31	62	1
Arsen	As	937,5	75	150	1
Quecksilber	Hg	1250,5	100	100	2
Zink	Zn	408,50	32,6	32,6	2
Kadmium	Cd	700	56	36	2
Wasser	HO	112,5	9	9	2
Schwefelwasserstoff	HS	212,5	17	17	2
Chlorwasserstoff	HCl	456,25	36,5	18,25	4
Bromwasserstoff	HBr	1012,5	81	40,5	4
Jodwasserstoff	HJ	1600,0	128	64	4
Ammoniak	NH ₃	212,5	17	8,50	4
Phosphorwasserstoff	PH ₃	425,0	34	17	4
Phosphortrichlorid	PCl ₃	1718,25	137,5	68,75	4
Arsenwasserstoff	AsCl ₃	2268,75	181,5	90,75	4
Unterchlorigsäures Anhy- drid (wasserfreie unter- chlorige Säure)	ClO	543,75	43,5	43,50	2
Schwefelsäureanhydrid (wasserfreie Schwefel- säure)	SO ₃	500	40	40	2
Kohlensäureanhydrid (koh- lensaures Gas)	CO ₂	275	22	22	2
Quecksilberchlorür (Kalo- mel)	Hg ₂ Cl	2943,75	235,5	117,75 ¹⁾	4
Quecksilberchlorid (Subli- mat)	HgCl	1694,25	135,5	135,5	2
Kohlenoxyd	CO	175	14	14	2
Phosphoroxchlorid	PCl ₃ O ₂	1918,75	153,5	76,75	4
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	475	38	38	2
Eisenchlorid	Fe ₂ Cl ₃	2031,25	162,5	162,5	2

Die Volumina der Atome oder der zusammengesetzten Aequivalente deduzierte man vermittels verschiedener Rechnungsarten: indem man sowohl die Gasvolumina und ihre relativen Gewichte mit dem Volumen oder mit dem Gewicht der Verbindung verglich und folglich ein Volumen im

¹⁾ Es liegt gar kein Beweis für die Annahme vor, daß der Kalomel im Dampfzustand in Quecksilber und Sublimat zersetzt sei, wie man aus gewissen Vorurteilen vorausgesetzt hatte.

gasförmigen Zustand dem Aequivalente jener Körper zuschrieb, die, wie der Kohlenstoff, in diesem Zustand nicht dargestellt worden waren; oder auch in der Weise, daß man die Gasdichten mit den entsprechenden Molekulargewichten direkt verglich. Es ist hier nicht der Ort, auseinanderzusetzen, wie die Wahl der einen oder der anderen Rechnungsart auf der einen Seite durch die auf der Basis der einfachen Verhältnisse zwischen den Volumen fußenden theoretischen Erwägungen bestimmt wurde und anderseits zur Modifizierung dieser Ideen beitrug.

Ich weiß nicht, ob hier die Bemerkung darüber überflüssig sein wird, daß die relativen Volumina, wie die Gewichte der zusammengesetzten Atome, im System von Gmelin und von Berzelius gleich waren, und daß nur die Volumina, wie die Gewichte, der Elementaratome verschieden waren.

Dumas, der die Dichten im gasförmigen Zustand mit dem Zweck zu studieren begonnen hatte, um die Theorie Avogadros und Ampères zu kontrollieren, d. h. die Theorie von der gleichen Anzahl Moleküle (physikalische Atome, zusammengesetzte Atome) in gleichen Volumen der gasförmigen Fluida unter gleichen Bedingungen; Dumas, der schon fruchtbare Keime für die künftige Entwicklung dieser Theorie gelegt hatte, indem er die daraus gezogene Folgerung der Teilbarkeit der Moleküle einiger Elemente mit der Atomtheorie durch den Vorschlag der Unterscheidung von physikalischen Atomen (Molekülen) und chemischen Atomen der Elementarkörper und durch die Anwendung dieser Unterscheidung auf den Wasserstoff, die Halogene, den Sauerstoff, den Stickstoff usw. in Einklang brachte: Dumas führte trotz der im Zustand der Wissenschaften liegenden unüberwindlichen Schwierigkeiten, in bekräftigender Weise, wenn auch nicht mit dauerndem Erfolge die Berücksichtigung der Dichten und der Volumen der Körper im gasförmigen Zustand wenigstens als Hilfsmittel durch, um die Gewichte der zusammengesetzten Atome (Moleküle oder Aequivalente) zu kontrollieren und um zwischen den verschiedenen Gewichten, wenn sie aus chemischen Betrachtungen heraus gleich wahrscheinlich erschienen, eine Wahl treffen zu können. Er bemerkte, daß nach dem damals herrschenden System die Gewichte der zusammengesetzten Atome gewöhnlich zwei oder vier Volumen im gasförmigen Zustand entsprachen, wenn man das Volumen des Sauerstoffatoms als Einheit nahm, er bemerkte ferner, daß Substanzenformeln, die 1, 3, 5 usw. Volumen entsprachen, zu einem großen Teile solcherweise modifiziert

werden konnten, daß sie zwei oder vier Volumen entsprachen; dadurch ließen sich die Umsetzungen besser und mit bedeutend einfacheren Gleichungen darstellen; das war der Grund, warum er in seinen ersten, S. 56 angeführten Abhandlungen, für das Siliziumfluorid und -chlorid die Formeln SiFl_4 , SiCl_4 (mit den Atomen von Berzelius), SiFl_2 , SiCl_2 mit den Atomen Gmelins, vorzog, wobei die letzteren Formeln den Verbindungen des Siliziums Molekulargewichte zuerteilten, die zwei Volumen, also der Hälfte des enthaltenen Chlorvolumens entsprachen.

Diese Regel ist besonders für die organische Chemie gültig und findet hauptsächlich hier ihre Anwendung, gegen die Meinung und sogar gegen den größten Widerwillen Berzelius', der eine Ahnung zu haben schien, daß die Berücksichtigung der Gasvolumen von Verbindungen den Keim der Zerstörung für das auf den additiven Dualismus gestützte Formelsystem in sich barg.

Von den Arbeiten Grahams über die Phosphorsäuren ausgehend, zeigte Liebig, daß auch viele organische Säuren als polybasische Säuren (di- oder tribasische) zu betrachten sind, und daß folglich die auf Grund der monobasischen Auffassung aufgestellten Formeln mit 2 oder 3 zu multiplizieren wären. Dies erweckte Zweifel über die den gewöhnlichsten Säuren zugeschriebenen Formeln, dies trübte jenes volle Vertrauen, das die Chemiker diesen Formeln geschenkt, und dies begann die Verwirrung erkennen zu lassen, die in der Wissenschaft zwischen den Benennungen Äquivalente, Atome, Moleküle herrschte.

Unverzüglich machte sich Gerhardt an die Erweiterung und bessere Aufklärung der Kenntnisse über die polybasischen Säuren, indem er sie durch neue Gesichtspunkte charakterisierte und solche Argumente auch auf viele andere Säuren anwandte, die fälschlich als monobasisch angesehen worden waren und dabei bibasischen Charakter hatten. Diese Säuren waren eben diejenigen, deren Aethyl-, Methylsalze (zusammengesetzte Ester) (da man die Gasdichten solcher freien Säuren, der Wasserstoffsalze nicht feststellen konnte) Formeln hatten, die zwei Volumen entsprachen; wenn man die Gewichte der Moleküle der Säuren und folglich auch die ihrer zusammengesetzten Ester verdoppelte, so entsprachen diese eben vier Gasvolumen, wie die meisten organischen Substanzen.

Spontan tauchte damals der Gedanke auf, die Gewichte der Moleküle (zusammengesetzten Atome) so zu modifizieren, daß unter Zugrundelegung des damals angenommenen Sauerstoffatoms als Einheit alle einem gleichen Volumen, nämlich vier, entsprachen.

Unverändert blieben die Molekulargewichte der Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoffsäure, des Ammoniaks, Schwefelwasserstoffs, Arsenwasserstoffs, Arsentrichlorürs, Phosphorchlorürs usw., die den damals gebrauchten Werten der Atomgewichte von Gmelin gemäß durch die Formeln HCl , HBr , JH , NH_3 , PH_3 , AsH_3 , AsCl_3 , PCl_3 bezeichnet wurden, weil sie vier Volumen entsprachen; dagegen mußte man die Molekulargewichte und infolgedessen die Formeln des Wassers, des Schwefelwasserstoffs, der wasserfreien schwefligen Säure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Unterchlorigsäure, des Kohlenoxyds, die zwei Volumen entsprachen, verdoppeln; sie wurden also (immer nach den Atomgewichten von Gmelin) H_2O_2 , H_2S_2 , S_2O_4 , S_2O_6 , C_2O_4 , Cl_2O_2 geschrieben.

Zugunsten dieser einer gleichen Volumenzahl entsprechenden Molekulargewichte führte Gerhardt den Umstand an, daß diese Mengen in den chemischen, die Umsetzungen darstellenden Gleichungen zum Ausdrucke gelangten.

Er bemerkte sofort, daß in diesem so reformierten Formelsystem wohl oft ein einzelnes Atom oder eine ungerade Anzahl von Atomen Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Arsen, Phosphor, jedoch niemals ein einzelnes Atom oder eine ungerade Anzahl von Sauerstoff-, Schwefel-, Kohlenstoffatomen erschien, vielmehr betrug die Mengen dieser in den Molekülen enthaltenen Elemente immer O_2 , S_2 , C_2 oder ganze Vielfache davon, nämlich O_4 , O_6 usw., C_4 , C_6 usw.

Indem er dann die schon von Gmelin gegebene Definition vom chemischen Atom anwandte und verbesserte, wonach ein Atom die kleinste Menge eines Elements ist, das in den Molekülen seiner Verbindungen immer ganz enthalten sei, und indem er hoffte, daß seine, der gleichen Volumenzahl entsprechenden Formeln wirklich die relativen Molekulargewichte und folglich die relativen Mengen der in solchen Molekülen enthaltenen Elemente ausdrückten, sagte er: „Während die im System von Gmelin den Atomgewichten des Wasserstoffs, des Chlors, Broms, Jods, des Stickstoffs, Phosphors und Arsens zugeschriebenen Werte richtig erscheinen, sind die Atomgewichte des Sauerstoffs, Schwefels, Kohlenstoffs die Hälfte der wirklichen, und deshalb muß man die ersten unverändert beibehalten und die zweiten verdoppeln, nämlich die durch O_2 , C_2 , S_2 ausgedrückten Mengen sind als untrennbar, als einfache Atome zu betrachten.“ Man kehrte so durch diese zwei Gruppen von Elementen zu den relativen Atomgewichten von Berzelius zurück, denn es ist dasselbe, ob man die zweiten verdoppelt und die ersten unverändert bei-

behält oder ob man jene unverändert läßt und letztere durch zwei dividirt.

Es ist leicht zu bemerken, daß wenn man die Volumina der Moleküle der Verbindungen im Dampfzustand auf vier reduzierte, daß dann die Einheit dieser Volumen, der durch O, d. h. der durch die Hälfte des wirklichen Atoms ausgedrückten Sauerstoffmenge gleich war. Wenn man also als Einheit das vermittels der Gmelinschen Symbole mit O₂ ausgedrückte ganze Volumen nimmt, so werden die Volumina der Verbindungen gleich 2. Wenn also in den Berzeliusschen Formeln die durch die entsprechenden Symbole ausgedrückten relativen Werte der elementaren Atomgewichte der Metalloide eben diejenigen waren, zu denen Gerhardt zurückgeführt worden war, so konnte man direkt die Formeln dieses letzteren erhalten, wenn man diejenigen von Berzelius, die vier Volumen entsprachen, durch zwei dividirte, d. h. wenn man alle auf zwei Volumina, das Doppelte des vom Sauerstoffatom eingenommenen Volumens, reduzierte.

Indem man so die Formeln des Wassers H₂O, des Schwefelwasserstoffs H₂S, der wasserfreien Schwefelsäure SO₃, der schwefligen Säure SO₂, der Kohlensäure CO₂, der chlorigen Säure Cl₂O und ähnlicher, zwei Volumen entsprechender Säuren unverändert ließ, mußte man die vier Volumen entsprechenden Formeln von Chlorwasserstoffsäure H₂Cl₂, Bromwasserstoffsäure H₂Br₂, Jodwasserstoffsäure H₂J₂, vom Ammoniak N₂H₆, Phosphorwasserstoff P₂H₆, Arsenwasserstoff As₂H₆, Antimonwasserstoff Sb₂H₆, Phosphorchlorür P₂Cl₆ und vom Arsenchlorür, mußte man die Formeln der einbasischen organischen Säuren und im allgemeinen der anorganischen einbasischen Säuren durch zwei dividieren (wobei man sich auf die relativen Gasvolumina der zusammengesetzten Aether oder auf Analogien stützte, wenn die Gasdichte der Wasserstoffsalze nicht bestimmt werden konnte).

Der Umstand, daß die Atomanzahl jedes einzelnen Elements in denjenigen Formeln von Berzelius, die vier Volumen entsprachen, immer eine gerade Zahl war, beförderte diese Reduktion.

Aus dieser Modifikation der Formeln oder besser der Molekulargewichte gingen jene Folgerungen hervor, die ich oben angeführt habe: daß in den monobasischen Säuren und in ihren Aethylsalzen, Methylsalzen (zusammengesetzten Estern) nicht das ganze Molekül der wasserfreien Säure und das ganze Molekül des Wassers oder des Aethyl- oder Methyloxyds vorhanden war, sondern die Hälfte der Summe der in solchen Molekülen vorkommenden Elemente, aus

deren Verbindung die Säure oder der zusammengesetzte Aether entstehen konnte; daß im Molekül des Alkohols nicht das ganze Molekül des Aethers und das ganze Molekül des Wassers, sondern die Hälfte der Summe der Elemente dieser Moleküle existierte.

Diese aus dem Vergleich der also verbesserten Formeln gezogenen Folgerungen wurden sofort durch die bewunderungswürdigen Arbeiten von Williamson über die Aether, wurden durch diejenigen von Gerhardt selbst über die Anhydride der monobasischen Säuren und über die gemischten Azetone und die gemischten Radikale usw. bestätigt.

Die Regel, daß die Molekulargewichte der Verbindungen ihren Dichten im gasförmigen Zustand proportional sind, daß also gleiche Gasvolumina unter gleichen Bedingungen eine gleiche Atomanzahl enthalten, d. h. die verschiedenen Moleküle oder gleiche Mengen derselben nehmen gleiche Volumina, je nach der gewählten Einheit, zwei oder vier, ein, diese Regel gewann immer mehr festen Boden.

So fast unbewußt auf den Weg Avogadros und Ampères zurückgeführt, auf dem Dumas einige Schritte vorwärts gemacht hatte, nahm Gerhardt die von Dumas aufgeworfene und von Bineau und besonders von Gaudin entwickelte Idee auf, daß die Moleküle der Elemente etwas anderes als ihre Atome wären, daß nämlich die ersteren zwei oder mehrere von den letzteren enthalten könnten, und daß auf jene und nicht auf diese die Regel von der gleichen Anzahl in gleichen Gasvolumen, oder auch der gleichen Volumen einer gleichen Anzahl, anwendbar sei. Es war dies, wie ich schon S. 67 angedeutet habe, eine vollständige Lostrennung von den Anschauungen Berzelius', und es stimmte außerdem mit der Gesamtheit der neuen Ideen überein. Denn da unser Forscher nicht mehr annahm, daß die Moleküle der binären Verbindungen erster Ordnung sich ungespalten aneinanderlagerten, um die Verbindungen zweiter Ordnung zu bilden, lag kein Grund mehr vor zur Annahme, daß in den Verbindungen erster Ordnung die Moleküle der Elemente ungetrennt enthalten wären. Gerhardt nahm also an, daß die Moleküle des Wasserstoffs, des Chlors, Broms, Jods, Stickstoffs und des Sauerstoffs zwei Atome enthielten. Dazu gelangte er eigentlich auf demselben Weg, der ihn zur Verbesserung der Formeln der Verbindungen geführt hatte. Denn indem er die Werte der Gmelinschen Symbole (Aequivalente) anwandte, sagte er, daß die Moleküle dieser einfachen Körper auch vier Volumen einnehmen, daß also, da H, Cl, Br, J zwei Volumen entsprechen, die Gewichte der Moleküle des Wasserstoffs, Chlors, Broms, Jods durch die Symbole H_2 , Cl_2 , Br_2 , J_2 ausgedrückt

werden, und daß das Gewicht des Sauerstoffmoleküls durch O_4 vorgestellt werde, da O einem Volumen entspräche, d. h. die Volumeneinheit darstellte; da aber das Atomgewicht des Sauerstoffs verdoppelt werden muß, so stellt O_4 (nach den von Gmelin dem O zugeschriebenen Werten) zwei Atome vor und wird durch O_2 ausgedrückt werden, indem man den Wert von O verdoppelt. Wie man also sieht, war die Einheit von vier Volumen, das Volumen des vierten Teils des Sauerstoffmoleküls, d. h. des halben Atoms.

Gehen wir von den Formeln von Berzelius und Regnault aus, in welchen die Werte der Symbole nicht verändert sein sollten und in denen die Gewichte der Moleküle durch zwei Volumen zum Ausdruck gelangten, so wurden, da die Symbole H, Cl, Br, J, O alle einem Volumen entsprachen, die Moleküle der angegebenen einfachen Körper direkt durch die Zeichen H_2 , Cl_2 , Br_2 , J_2 , O_2 ausgedrückt.

Wenn man sagt, daß alle Moleküle zwei Volumina einnehmen, wenn die Einheit das Volumen eines halben Moleküls ist (Wert von O nach den Zahlen, aber nicht nach den Ideen von Berzelius), so ist es gewiß dasselbe, ob man sagt, daß sie vier Volumen einnehmen, wenn die Einheit ein Viertel des Moleküls ist (Wert von O im System von Gmelin). Es wäre vielleicht einfacher gewesen, schon seit damals das Volumen eines ganzen Sauerstoffmoleküls anzunehmen, denn dann hätten alle Moleküle einem Volumen entsprochen; wenn man dann auch das Volumen der Atome des Wasserstoffs unbedingt hätte bezeichnen wollen, so hätte man sagen können, daß es die Hälfte war, da das Atom die Hälfte des Moleküls ausmachte.

Diese Ueberlegung fällt mir soeben ein infolge der Schwierigkeiten, die die Studenten der Chemie hatten und noch immer haben, um die Werte dieser Zahlen, die als Volumina der Atome, der Moleküle oder der Aequivalente bezeichnet werden, zu begreifen.

Nach dem Gesagten würde es scheinen, daß Gerhardt von der Richtigkeit der Theorie Avogadros und Ampères überzeugt hätte sein sollen und alle ihre Folgerungen hätte annehmen müssen.

Doch sagte er sich bei der ersten, ihrer Anwendung sich entgegenstellenden Schwierigkeit von ihr los, indem er behauptete, daß *nicht alle Moleküle ein gleiches Volumen einnehmen*. „Man wird vielleicht staunen (setzte er gleich hinzu), eine solche Thesis von mir zu hören, der empfohlen hat und noch täglich empfiehlt, in der organischen Chemie eine regelmäßige Aufzeichnung zu befolgen, indem man alle flüchtigen Körper durch dieselbe Volumenzahl, zwei oder vier, vorstellt. Die Chemiker, die darin zwei widersprechende Behauptungen sehen,

vergessen, daß ich nie den vorhergehenden Grundsatz als eine molekulare Wahrheit mitgeteilt habe, sondern als eine Bedingung, der man entsprechen muß, um zur Folgerung von gewissen Gesetzen oder gewissen Beziehungen zu gelangen, die eine willkürliche oder nur für gewisse Einzelfälle geeignete Aufzeichnung der Beobachtung eines Forschers entgehen lassen würde.“ (Ueber die Basizität der Säuren. Ch. Gerhardt — Comptes rendus des travaux de chimie — Jahr 1851, S. 147.)

Die Gründe, die ihn so abweichen ließen von der Theorie Avogadros und Ampères, zu der er durch die Entwicklung der Wissenschaft selbst zurückgeführt zu werden schien, waren einerseits die experimentellen Ergebnisse über die Dichten der Dämpfe der Schwefelsäure H_2SO_4 , des Phosphorpentachlorids PCl_5 und der Ammoniumsalze HCINH_3 , H_2SNH_3 , CNH_3 , $\text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$, die zum Schluß führten, daß in einem Volumen dieser im gasförmigen Zustand beobachteten Verbindungen nur die Hälfte der Moleküle wie in einem gleichen Volumen von Salzsäure HCl , Ammoniak NH_3 , Wasser H_2O vorhanden ist, daß nämlich die Moleküle der ersteren ein doppeltes Volumen wie die letzteren einnehmen; zu diesen Gründen gehörten anderseits einige von Laurent aufgestellte oder von ihm geteilte Hypothesen über die ähnliche Konstitution der Moleküle aller einfachen Körper untereinander und der Moleküle der basischen Oxyde der verschiedenen Metalle. Wie Berzelius lange Zeit der Meinung war, daß allen starken Basen die Formel RO zukäme, so nahm im Gegenteil Gerhardt an, daß alle diese eine dem Wasser ähnliche Formel, d. h. R_2O , daß ihre entsprechenden Chloride der Salzsäure ähnliche Formeln, nämlich RCl , und daß die Moleküle der freien Metalle, wie vielleicht diejenigen aller einfachen Körper, eine dem Wasserstoff ähnliche Konstitution, nämlich zwei Atome, aufweisen sollten.

Deshalb bekamen die Quecksilberoxyde, ihre Chloride und das freie Quecksilber von Gerhardt die Formeln Hg_2O , HgO , Hg_2Cl , HgCl , Hg_2 ; und er scheint es nicht wahrgenommen zu haben, wie aus den Gásdichten der zwei Quecksilberchloride hervorging, daß die gewählten Formeln verschiedenen Volumen entsprachen, Hg_2Cl zwei Volumen wie HCl , H_2O usw. und HgCl einem Volumen allein.

Die nach solchem System allen anderen Metallen, mit Ausnahme des Kaliums, Natriums, Lithiums und Silbers, und die folglich ihren Oxyden und ihren Salzen zugeschriebenen Formeln standen außerdem ebenso wie die Gmelinschen mit den Gesetzen der spezifischen Wärmen und der Gesamtheit der Tatsachen des Isomorphismus in

schroffem Widerspruch. Denn da Gerhardt alle basischen Oxyde R_2O setzen mußte, gaben diese Atomgewichte mit den spezifischen Wärmen multipliziert Produkte, die die Hälfte derjenigen des Schwefels, des Jods und des Broms, des Arsens und des Phosphors waren, die Atomgewichte der Alkalimetalle und des Silbers ausgenommen, die mit denen von Regnault zusammenfielen; weil man das Eisenoxydul durch Fe_2O darstellte, wurde das Eisenoxyd durch Fe_4O_3 , das Chromoxyd durch Cr_4O_3 , das Chromanhydrid durch Cr_2O_3 , das Kaliumchromat mit $Cr_2K_2O_4$, das Manganat durch $Mn_2K_2O_4$, das Permanganat mit Mn_3KO_4 , dagegen aber das mit dem Manganat und Chromat isomorphe Sulfat durch SK_2O_4 und das mit dem Permanganat isomorphe Perchlorat mit $ClKO_4$ zum Ausdruck gebracht.

Die Inkonsequenz von Gerhardt, die Nichtbeachtung des Gesetzes der Volumengleichheit der Moleküle in der Chemie der Metalle, das in der Chemie des Kohlenstoffs und in derjenigen der anderen Metalle so fruchtbare Ergebnisse gebracht hatte, die von ihm übersehene Abweichung seiner für die Metalle gewählten Atomgewichte, die Disharmonie der Gewichte und der Anzahl der ihren Verbindungen zugeschriebenen Elementaratome mit der Gesamtheit der miteinander so sehr übereinstimmenden Tatsachen des Isomorphismus und der spezifischen Wärmen, alle diese Unstimmigkeiten hatten mich stark getroffen und zwangen mich, die Annahme des unitarischen Systems in der Lehre der anorganischen Chemie so lange aufzuschieben, bis es mir gelang, einen Ausweg zu finden.

Da ich begonnen hatte, den Ursprung und die Entwicklung der bewunderungswürdigen und fruchtbaren Reform von Gerhardt zu prüfen, fiel es mir auf, daß die von ihm für die Metallverbindungen eingeführten Formeln, die gleichermaßen gegen die Regel der gleichen Volumen der Moleküle im gasförmigen Zustand und gegen die Gesetze des Isomorphismus und der spezifischen Wärmen verstoßen, auf einer ebenso willkürlichen Hypothese beruhten wie die alte Hypothese von Berzelius über die ähnliche atomistische Konstitution aller starken Basen, und daß diese Formeln außerdem in keinem Zusammenhang mit all seinen Ideen und mit den bei den Formeln der Verbindungen der Metalloide vorgenommenen Verbesserungen, speziell der Verbindungen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und des Sauerstoffs, standen.

Nehmen wir also, sagte ich, an den Formeln der Metallverbindungen Gerhardts dieselbe Operation vor, wie dieser Forscher solches an den früher von ihm angewandten Formeln der organischen Chemie

getan hatte, reduzieren wir sie nämlich auf gleiche Volumina wie die der anderen Verbindungen, so werden sich das freie Quecksilber, seine zwei Chloride mit den Werten der von ihm angewandten Symbole Hg_2 , Hg_2Cl , Hg_2Cl_2 darstellen lassen; beweist dies nicht, daß die durch Hg_2 ausgedrückte Menge als ein einzelnes Atom, d. h. als die kleinste in den Molekülen vorkommende Quecksilbermenge erscheint? Dies wurde durch die Verbindungen des Quecksilbers mit den alkoholischen Radikalen bestätigt und führte zur Folgerung, daß das Quecksilberatom eben das von Berzelius und Regnault gewählte ist, entsprechend dem Gesetz von Petit und Dulong sowohl im festen als im flüssigen Zustand; und daß das Quecksilbermolekül sich als ein einziges Atom entpuppt, im Gegensatz zu jenen des Wasserstoffs, Sauerstoffs, Chlors usw., die aus zwei Atomen bestanden und im Gegensatz zu denen des Phosphors und des Arsens, die sich aus vier Volumen zusammensetzten. Zur gleichen Folgerung war schon Gaudin seit 1833 direkt gelangt, indem er die Theorie von Avogadro und Ampère und die von ihm eingeführte klare Einteilung in Atom und Molekül¹⁾ anwandte. Die Dampfdichte der Zinkverbindungen zeigte mir außerdem, daß das Zinkatom eine Menge darstellt, die sich mit zwei Chloratomen verbindet, d. h. das Doppelte von dem, was Gerhardt annahm, aber gleich dem von Berzelius und Regnault angenommenen Werte.

Indem ich so diese und andere damals bekannte Tatsachen über die Dampfdichten der Metallverbindungen sammelte und diskutierte, kam ich gegen 1858 zu den oben angeführten Folgerungen: daß man die von Gerhardt den Metallen zugeschriebenen Atomgewichte (ausgenommen das Kalium, Natrium, Lithium und Silber) verdoppeln müßte, und daß man auf diese Weise, indem man durch Beseitigung der Widersprüche gegen das Gesetz von der Gleichheit der molekularen Volumen die Teile seines neuen unitarischen Systems in besseren Einklang miteinander brachte, gerade zu jenem System von elementaren Atomgewichten der Elemente, die den gesamten Angaben der spezifischen Wärmen, des Isomorphismus und der chemischen Analogien besser entsprechen, d. h. zu dem System von Berzelius und Regnault käme; und daß es deshalb genügte, aus den Formeln der Verbindungen dieses letzteren Systems die Wirkungen des additiven Dualismus zu beseitigen, um sie direkt zu den einer gleichen Volumen-

¹⁾ Bibliothèque universelle de Genève, sciences et arts tome LII. — Annales de Chimie et de Physique tome LII (1833), S. 113.

zahl entsprechenden Formeln zu reduzieren, ohne in die Inkonsequenz von Gerhardt zu fallen und die Früchte langer Jahre des Studiums über die spezifischen Wärmen und den Isomorphismus zu entwerfen.

In meiner Zusammenfassung einer Vorlesung über chemische Philosophie, im *Nuovo Cimento* im Jahre 1858 veröffentlicht, sammelte und führte ich alle dieser Thesis günstigen Argumente an; unter anderem schien mir der Umstand bemerkenswert, daß mit den von mir vorgeschlagenen Formeln die spezifischen Wärmen der Moleküle der Chloride, Bromide, Jodide RCl , RBr , RJ zweimal so groß wie die der Elementaratome waren und diejenigen der Moleküle der Chloride, Bromide, Jodide RCl_2 , RBr_2 , RJ_2 dreimal so groß wurden¹⁾.

¹⁾ Als ich diesen Umstand anführte, hatte ich nicht die Absicht, ein allgemeines Gesetz aufzustellen oder eine neue Bemerkung zu machen.

Schon seit dem Jahre 1841 hatte Regnault bemerkt, daß in den Chloriden, Bromiden, Jodiden die spezifische Wärme des Moleküls fast gleich der Summe derjenigen der darin enthaltenen Atome war, daß aber in den Sulfiden, den Oxyden und in den Salzen die spezifische Wärme des Moleküls weniger als die Summe der Atomwärmen betrug, wenn man annahm, daß die Atome des Sauerstoffs und des Schwefels eine gleiche Wärmekapazität wie die Metalle hätten. Garnier (1852) hatte geglaubt, daß in den Sulfiden und in den Oxyden die molekulare Wärmekapazität der Anzahl der Elementaratome, wie in den Chloriden, fast proportional wäre. Woestyn, der angenommen hatte, daß die Verbindung die spezifische Wärme der Atome nicht ändert, schrieb die in Hinsicht auf das Gesetz der Proportionalität zur Atomanzahl geringere erscheinende Wärmekapazität der Moleküle der Oxyde und Salze dem vermuteten Umstand zu, daß das Sauerstoffatom eine kleinere Wärmekapazität habe als das Atom der Metalle. Das ist die von Hermann Kopp vertretene Idee, die er durch neue und zahlreiche Versuche entwickelte. Er hält das Gesetz, daß die Wärmekapazität einer Verbindung der Summe der Wärmekapazitäten der Elemente gleich ist, für allgemein, nicht aber ebenso das Gesetz, daß die Elementaratome alle eine gleiche Wärmekapazität haben. Was man beim Bor, Silizium, Kohlenstoff bemerkt, würde man auch beim Sauerstoff wahrnehmen, wenn man denselben im festen Zustand erhalten könnte; auch das Atom des festen Schwefels hat eine etwas kleinere Wärmekapazität wie die Metalle. Die Chloride, Bromide, Jodide der Metalle weisen das Gesetz der Molekularwärmeproportionalität der darin enthaltenen Atomanzahl auf, weil sowohl die Metalle als auch das Chlor, das Brom, das Jod unter die Elemente zählen, die das Gesetz von Petit und Dulong mit genügender Annäherung befolgen.

Das Molekül der wasserfreien Borsäure B_2O_3 hat eine fünfmal kleinere Wärmekapazität wie die dem Gesetz von Petit und Dulong entsprechenden Atome, weil sie der Summe des doppelten Werts des Boratoms mit der dreifachen Kapazität des aus den Wärmekapazitäten seiner Verbindungen berechneten Sauerstoffatoms gleich ist, und weil sowohl das Bor wie der Sauerstoff eine viel ge-

Bei der auf dem chemischen Kongreß in Karlsruhe im Jahre 1860 geführten Diskussion bemerkte ich, daß das Vorkommen von drei Alkalioxalaten und von nur zwei Baryum-, Kalziumoxalaten usw. wahrscheinlich von dem Umstand abhängig wäre, daß die Atome der Alkalimetalle nur einem einzigen Wasserstoffatom, die des Kalziums und des Baryums zweien gleich seien¹⁾.

Andere setzten sofort hinzu, daß durch die Uebereinstimmung des unitarischen Systems mit den Atomgewichten von Regnault die sonderbare Tatsache des Isodimorphismus des Kalkkarbonats mit den Kalium-, Natrium-, Silbernitratensich erkläre, weil es sich nur durch diesen Umstand ergab, daß die Moleküle der vier Salze eine gleiche Atomanzahl enthielten, wie die Formeln CaCO_3 , KNO_3 , NaNO_3 , AgNO_3 zeigten. Nach dem System von Gerhardt wäre das Kalzium des Kalziumkarbonats zwei Atomen gleich gewesen, und da durch den Dualismus die Zahl verdoppelt worden wäre, würde die Gesamtzahl der Atome der drei Nitrate nicht mehr der des Kalziumkarbonats gleich sein²⁾.

ringere Atomwärme als die im Gesetz von Petit und Dulong inbegriffenen Elemente haben.

Ich kann bis jetzt keine Meinung über die Ansichten von Kopp aussprechen; es scheint mir, daß sie noch nicht als nachgewiesen zu betrachten sind, wenn sie die Ursache nicht aufklären, warum die Tonerde Al_2O_3 eine so viel kleinere molekulare Wärmekapazität als die anderen Sesquioxyde R_2O_3 hat, während das Aluminium gleich den anderen Metallen das Gesetz von Petit und Dulong befolgt. Könnte man nicht vermuten, daß dieselbe Ursache, welche die Wärmekapazität der Tonerde gewiß kleiner als die Summe der Wärmekapazitäten ihrer Bestandteile machte, auch alle Oxyde und Salze, vom Garnierschen Gesetz, und das Bor, das Silizium und den Kohlenstoff vom Gesetz Petits und Dulong zur Abweichung bringe? Ich spreche hier nur eine Vermutung aus, die ich mir für eine angebrachtere Diskussion vorbehalte.

¹⁾ Ich will mich hier der angenehmen Pflicht entledigen und Herrn Wurtz meinen Dank aussprechen, der in seiner schönen Rede Ueber das als Ring zwischen der organischen und der Mineralchemie betrachtete Aethylenoxyd, der Londoner chemischen Gesellschaft im Juni 1862 vorgelesen, meinen Vorschlag über die Atomgewichte der Metalle und über die Formeln der Oxyde verteidigte und entwickelte, sowie nicht zu erinnern unterließ, daß ich auch das oben angeführte Argument zugunsten meines Vorschlags gebracht hatte; so wollte er den Mangel der Veröffentlichung der Sitzungsverhandlungen des chemischen Kongresses in Karlsruhe, bei welchem er als Sekretär fungierte, ersetzen. (Man siehe Journal of the Chemical Society of London 1862, Vol. XV, S. 404.)

²⁾ Das Zusammenfallen nicht einer einzigen, sondern beider Kristallformen des Kalziumkarbonats mit denen des Kalium-, Natrium-, Silberkarbonats verleiht

Es wurde auch das Argument vorgebracht, daß durch die neuen Formeln das Gesetz der spezifischen Wärmen der zusammengesetzten Körper auf eine größere Anzahl Verbindungen Anwendung findet.

Denn wenn man die auf $H = 1$ bezogenen Atomgewichte anwendet, so erhält man als spezifische Molekularwärmen

Kaliumchlorat	$KClO_3$	24,8
Salpetersaure Salze	RNO_3	23
Natriummetaphosphat	$NaPO_3$	21,1
Kaliumarseniat	$KAsO_3$	25,3
Kohlensaure Salze	RCO_3	20,7
Kieselsaure Salze	$RSiO_3$	20,5
Kaliumperchlorat	$KClO_4$	26,3
Kaliumpermanganat	$KMnO_4$	28,3
Schwefelsaure Salze	RSO_4	26,1

Gegen die Gleichheit der Volumina einer gleichen Molekelanzahl im gasförmigen Zustand sprachen aber noch immer die Dampfdichten der Schwefelsäure, des Phosphorpentachlorids und der Ammoniumsalze, die bei Berzelius das ganze Vertrauen hinsichtlich der Allgemeingültigkeit jenes Gesetzes zerstört hatten. In diesem Falle konnte man nicht die durch die Formeln H_2SO_4 , PCl_5 , NH_4Cl , NH_4HS usw. vorgestellten Molekulargewichte auf die Hälfte reduzieren, ohne die Atomgewichte des Schwefels, Phosphors, Stickstoffs, Chlors durch 2 zu dividieren und so das ganze System der festbegründeten Formeln von Grund aus umzubauen und ohne dann wieder in vielen Punkten gegen das Gesetz von der Gleichheit der Molekularvolumina und gegen die chemischen und physikalisch-chemischen Betrachtungen zu verstoßen.

Aus einigen Versuchen von Marignac über die partielle Zersetzung von H_2SO_4 in $H_2O + SO_3$ und aus denjenigen von Deville über die Dissoziation schien mir aber die Erklärung der den Molekulargewichten nicht entsprechenden experimentellen Befunde von Dampfdichten gefunden zu sein, indem ich annahm, daß man in diesen

diesem Argument einen großen Wert. Diese Tatsache würde außerdem beweisen, daß in gewissen Fällen der Isomorphismus nur von der Anzahlgleichheit der Atome abhängt, ohne daß letztere analog wären, wie das zweiwertige Kalzium mit dem Kalium, der Kohlenstoff mit dem Stickstoff keine Analogie aufweist. Man darf aber hier nicht verschweigen, daß es einige Fälle von Uebereinstimmung der Kristallformen gibt, die nicht zu dem ersten kristallinischen System gehören, und die sich weder durch das neue noch durch das alte Formelsystem erklären lassen; so z. B. der scheinbare Isomorphismus des Baryumpermanganats $BaMn_2O_8$ mit dem wasserfreien Natriumsulfat Na_2SO_4 .

Fällen nicht den Dampf einer einzigen Substanz, sondern das Gemisch der Zersetzungsprodukte gewogen hatte, welche Produkte sich beim Erkalten wieder verbanden und die ursprüngliche Substanz wieder zurückbildeten; die ursprüngliche Substanz schien sich nie zersetzt, sondern nur zu Dampf reduziert zu haben¹⁾.

Die gleiche Erklärung der sogenannten anomalen Dampfdichten wurde nicht lange nachher von Hermann Kopp²⁾ gegeben; viele Forscher kontrollierten sie durch Versuche, welche ich später schildern und diskutieren werde.

Es schien mir damals die Zeit gekommen, laut verkünden zu können, daß die Wissenschaft jenes Ziel erreicht habe, das sich Dumas und Mitscherlich als Programm ihrer Studien über die Gasdichten gesteckt hatten, nämlich die volle Uebereinstimmung zwischen den aus der Theorie Avogadros und Ampères gezogenen Folgerungen und denjenigen zu erweisen, die sich aus der Gesamtheit der chemischen Tatsachen, der spezifischen Wärmen und des Isomorphismus ergaben, wenn man nur das alte additiv-dualistische Vorurteil und das neue von der Gleichheit der die Moleküle aller einfachen Körper bildenden Atomanzahl fallen ließ.

Um die Aufnahme dieser Ideen zu erleichtern, trug einerseits die Tatsache bei, daß die Physiker zu derselben Vermutung über die gleiche Molekelanzahl in gleichen Gasvolumen, unter gleichen Bedingungen, und zu denselben Folgerungen über die Teilbarkeit der

¹⁾ Diese Erklärung der sog. anomalen Dichten, die mir neu schien, war schon von Bineau angedeutet worden, um, wenn ich mich genau erinnere, die Dampfdichten der Ammoniumsalze verständlich zu machen. Bei dieser Gelegenheit will ich, wie ich übrigens später erhärten werde, schon jetzt feststellen, daß Bineau zur Entwicklung der Theorie von Avogadro und Ampère viel beigetragen hat; ihn und Gaudin möchte ich als die Zwischenglieder, d. h. als graduellen Uebergang von Dumas zu Gerhardt betrachten. Dies wußte ich nicht, als ich die Mitteilung über die Dampfverdichtungen im VII. Vol. des *Nuovo Cimento* (Mai 1858) schrieb.

Gerhardt selbst sprach eine ähnliche Meinung aus, um die Anomalie der Dampfdichte des überchlorierten Methylläthers zu erklären, indem er sagte, daß diese Dampfdichte wahrscheinlich das Gewicht eines Gemenges von gleichen Teilen Chlorkohlenoxydgas und Chlorkohlenstoffdampf CCl_4 darstelle. (*Comptes rendus de travaux de Chimie*, année 1851, S. 112.)

²⁾ Meine erste Mitteilung, die sich auf den Nachweis richtete, daß die scheinbaren Anomalien von dem Gesetz Avogadros und Ampères bei einer strengen Prüfung nicht bestehen bleiben, ist im VI. Band des *Nuovo Cimento* S. 427 (1857) erschienen. Die Mitteilung Kopp's erschien in den *Annalen der Chemie und Pharm.* im Heft vom März 1858.

Moleküle der einfachen Körper und über die Verschiedenheit dieser Moleküle von den Atomen, ohne Kenntnis der Ideen Avogadros und Ampères sowie der Arbeiten der Chemiker¹⁾, durch die Anwendung der Thermodynamik zur Erklärung der Eigenschaften der Gase geführt worden waren; zur Erleichterung der Aufnahme dieser Ideen trug andererseits die Herausgabe der schönen Abhandlung Marignacs bei, über die Anwendung des Studiums der Kristallformen zur Erforschung der Atomgewichte der einfachen Körper²⁾, die wenige Tage nach dem Erscheinen meines Grundrisses einer chemischen Philosophie erfolgte, in welcher Abhandlung der berühmte Genfer Chemiker und Kristallograph in Einhaltung des von H. Rose eingeschlagenen Weges alle der Wiederaufnahme des Systems der elementaren Atomgewichte von Berzelius und Regnault günstigen Argumente sammelte und entwickelte.

Um über diesen Gegenstand und über den Wert der verschiedenen Systeme von Formeln zu diskutieren, versammelten sich im September 1860 Chemiker verschiedener Nationen zu einem Kongreß in Karlsruhe. Dort bewies ich, wie das von mir im Grundriß einer chemischen Philosophie dargestellte System dasjenige war, gegen das sowohl die Angaben Regnaults, Roses und Marignacs wie die Gerhardts, Williamsons, Kekulés, Wurtz' und anderer noch junger Forscher der organischen Chemie konvergierten³⁾.

¹⁾ In der in den Annalen von Poggendorff Bd. C, S. 353 (März 1857) erschienenen Abhandlung entwickelte Clausius die Theorie von Joule und Krönig über die Konstitution der Gase und stellte die Annahme auf, daß gleiche Volumina derselben, unter gleichen Bedingungen eine gleiche Atomanzahl enthalten, und daß deshalb die Moleküle einiger Verbindungen, wie des Stickstoffprotoxyds, Bruchteile der Moleküle der Elemente enthalten, die vielleicht die eigentlichen Atome sind. Als er dies mitteilte, schien Clausius gewisse Werke von Avogadro, Ampère, Dumas, Bineau, Gaudin, Gerhardt, Laurent und von anderen Chemikern nicht zu kennen.

²⁾ Bibliothèque Universelle, Archives des sciences physiques et naturelles, Genève, Bd. VI, S. 105 (Oktober 1859).

³⁾ Wenn Marignac in der oben angeführten Abhandlung bei der ausschließlichen Verteidigung der Berzelius'schen und Regnault'schen elementaren Atomgewichte den Vorschlag hinzugefügt hätte, die von jenen den Verbindungen zugeschriebenen Formeln derartig zu modifizieren, daß die flüchtigen Substanzen im Gaszustand gleichen Volumen entsprächen, hätte er nichts anderes getan, als meinen Vorschlag zu wiederholen. Doch war er damals vom Dualismus Berzelius' nicht abgekommen, trotzdem er keine Angabe zugunsten seiner Aufrechterhaltung gebracht hatte.

Auf dem chemischen Kongreß zu Karlsruhe tauchte der Vorschlag Marignacs wieder auf, doch in einer Form, die eine einfache Auffrischung des Systems und

Von da ab wurden der Dualismus und die mit ihm eng verbundenen Formeln der sogenannten Aequivalente allmählich von den Forschern der Chemie verlassen, und alle, auch die wenigen, die aus Gewohnheit die dualistischen Formeln von Berzelius oder von Gmelin weiter anwandten, alle sind nun darüber einig, daß die Grundideen des unitarischen Systems von Gerhardt, Laurent und Williamson durch die Fortschritte der Wissenschaft immer mehr bestätigt werden und daß dieses unitarische System heutzutage ein einziges Ganzes mit den elementaren Atomgewichten von Berzelius, Regnault, Rose und Marignac und mit der Theorie von Avogadro und Ampère bildet. Viele haben sogar meinen Vorschlag befolgt, letztere ohne weiteres als Ausgangspunkt und Grundstein der chemischen Theorie zu nehmen und daraus den Beweis des Gesetzes der Atome, der Konstitution der Moleküle der einfachen Körper, der Säuren und der Salze und die Erhärtung der anderen, das eigentliche unitarische System bildenden Ideen abzuleiten.

Aus dem Vergleich der Formeln dieses Systems sind verschiedene sinnreiche Anschauungen hervorgegangen, die aber nicht zum Bestande jenes Systems gehören; unter dem Einflusse einiger solcher Anschauungen wurden partielle Modifikationen einiger neuer Formeln vorgeschlagen.

Ich habe vor, diese mehr oder weniger direkten Wechselbeziehungen des auf der Bestimmung der relativen Molekulargewichte beruhenden Systems mit der Theorie von Avogadro und Ampère zu untersuchen und zu diskutieren; vor allem aber ist es nötig, daß

deshalb auch der Ideen Berzelius' schien. Einige Anhänger des unitarischen Systems hatten dieses vielleicht aus einigen, von Wurtz später, auf S. 23 seiner Vorlesungen über einige Sätze der chemischen Philosophie (der französischen chemischen Gesellschaft im Jahre 1863 vorgetragen) angegebenen Gründen angenommen, d. h. aus einer diplomatischen Erkünstelung und um das Mißtrauen und die Opposition der alten Chemiker zu beruhigen und um sie unbewußt zu den Ideen Gerhardts zu führen, ohne den Namen des berühmten und unglücklichen Chemikers auszusprechen.

Ich widersetzte mich damals, indem ich nachwies, daß die Wiederaufrichtung des Systems der Atomgewichte von Berzelius ein großes Mißverständnis in die Wissenschaft hineintragen würde, wenn man nicht gleichzeitig die endgültige Abschaffung seines additiven Dualismus und das Fallenlassen der Idee von den doppelten Elementaratomen (doppelt in bezug auf das Volumen, die spezifischen Wärmen und den Isomorphismus, aber einfach bei chemischen Betrachtungen) verkündete, d. h. wenn man nicht ohne weiteres die von Gerhardt ausgesprochenen Grundideen mit der Entwicklung und Ausbildung, wie ich solche im Grundriß der chemischen Philosophie dargestellt hatte, annahm.

sich der Leser von der Festigkeit dieses Systems oder besser von seiner Eignung für die heutige Phase der Wissenschaft überzeugt.

Zu diesem Zweck werde ich in den folgenden Kapiteln dieser Arbeit die Gegenstände entwickeln, die ich als Programm und Index des folgenden auf diesen letzten Seiten nur in großen Zügen angedeutet habe. Ausgehend von der ersten Anwendung, die Berzelius von der Atomtheorie auf die organischen Verbindungen machte, den Fortschritt und die Entwicklung der Ideen verfolgend, nach welchen die Wahl jener Formeln in der organischen Chemie ausgeführt wurde und nach welchen Gerhardt sich richtete, also werde ich nachweisen, wie die Theorie von Avogadro und Ampère als unsichtbarer Leitfaden den Arbeiten der Forscher diene; ich werde dann die Entwicklung, die Haltepunkte, die Abweichungen und das Wiederaufleben dieser Theorie für sich selbst untersuchen und ihre Anwendung auf die anorganische und organische Chemie diskutieren, wie dies mit den heutigen experimentellen Angaben durchgeführt werden kann.

Nachher wird es leicht sein, den logischen und historischen Wert der scheinbar untergegangenen Typentheorie und der an ihre Stelle tretenden Theorie der Valenz und Verkettung der Atome zu untersuchen und festzustellen, sowie die Modifikationen zu diskutieren, die man an den Formeln einiger Verbindungen hat vornehmen wollen, um sie einigen Teilen oder einigen Uebertriebenheiten der letzten Theorie oder Hypothese, wie man sie nennen will, anzupassen.



Fünfter Band. 1900. 1: Ueber die Theorie der Lösungen. Von Prof. Dr. J. H. van 't Hoff. — 2: Die Entwicklung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. — 3/5: Die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. Von Dr. O. Kröhnke. Mit 33 Abbildungen. — 6: Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 23 Abbildungen. — 7/10: Flüssiges Schwefeldioxyd. Darstellung, Eigenschaften und Versendung desselben. Anwendung des flüssigen und gasförmigen Schwefeldioxydes in Gewerbe und Industrie. Von Prof. Dr. August Harpf. Mit 21 Abbildungen. — 11/12: Die Konservierung der Nahrungsmittel und die Konservierung in der Gärungstechnik. Von Dr. Theodor Koller.

Sechster Band. 1901. 1: Chemisches auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1900. Von Dr. Gustav Keppeler. — 2/4: Das Wollfett, seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Eigenschaften und Verwertung. Von Prof. Ed. Donath und Dr. B. M. Margosches. Mit 14 Abbildungen. — 5/6: Ueber anorganische Kolloide. Von Prof. Dr. Alfred Lottermoser. — 7/8: Das Chromylchlorid und die Etardsche Reaktion. Von Prof. Dr. Georg Rohde. — 9/11: Die Chemie des Thoriums. Von Dr. J. Koppel. — 12: Ueber feste Lösungen. Von Dr. Giuseppe Bruni. Mit 4 Abbildungen.

Siebenter Band. 1902. 1: Ueber radioaktive Substanzen und deren Strahlen. Von Prof. Dr. F. Giesel. Mit 4 Abbildungen. — 2/4: Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861. Von Dr. Karl Grauer. — 5: Chemische Affinität und Energieprinzip. Von Dr. Jos. Siegrist. — 6: Die Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe. Von Prof. Dr. R. Nietzki. — 7/8: Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre. Von Prof. Dr. F. W. Hinrichsen. — 9/10: Ueber den Einfluss der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 11: Zur Verwertung des Zinns von Weissblechabfällen. Von Dr. Hans Mennicke. — 12: Das Gärungsproblem. Von Prof. Dr. Felix B. Ahrens.

Achter Band. 1903. 1/2: Die Diazoverbindungen. Von Prof. Dr. A. Hantzsch. — 3/4: Ueber die Laktone. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. — 5/7: Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Von Prof. Dr. R. Abegg. — 8: Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie. Von Dr. Gustav Rauter. — 9: Die Santoningruppe. Von Prof. Dr. E. Wedekind. — 10: Chemische Verwandtschaftslehre. (Die Lehre von den Gleichgewichten in homogenen und heterogenen Systemen und von der Reaktionsgeschwindigkeit.) Von Prof. Dr. W. Herz. — 11: Die Nitrosoverbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Ueber Racemie. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. Mit 1 Abbildung. Von den Hydraten in wässriger Lösung. Von Prof. Dr. Emil Baur. Mit 6 Abbildungen.

Neunter Band. 1904. 1/2: Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie. Von Dr. George Rudorf, B. Sc. Mit 1 Abbildung. — 3/5: Das Vanadin und seine Verbindungen. Von Dr. Fritz Ephraim. Mit 1 Abbildung. — 6/7: Das Deutsche Patentgesetz und die Vorschläge des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums. Von Dr. Gustav Rauter. — 8: Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. — 9/10: Der Stickstoff der Steinkohle. Von Dr. W. Bertelsmann. — 11/12: Beiträge zur Theorie des Generator- (oder Luft-) und des Wassergases. Von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 11 Abbildungen.

Zehnter Band. 1905. 1/2: Die Anomalie der starken Elektrolyte. Von Dr. K. Drucker. — 3/4: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 5/6: Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904. Von Dr. Walter Vieweg. — 7/9: Der Tetrachlorkohlenstoff unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. Von Dr. B. M. Margosches. — 10: Die Phasentheorie und ihre Anwendung. Von Dr. Julius Meyer. Mit 23 Abbildungen. — 11/12: Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel. Von Dr. Paul Cohn.

Elfter Band. 1906. 1/2: Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. Mit 1 Kurve. — 3: Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse). Von Prof. Dr. W. Herz. — 4: Der Auerstrumpf. Von Dr. H. W. Fischer, Breslau. Mit 7 Abbildungen. — 5: Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenprozesse. Ein Versuch zur Einführung der physikalisch-chemischen Anschauungen in die Technik. Von Prof. H. Freiherr v. Jüptner. Mit 6 Abbildungen. — 6/7: Die Kennzeichnung (Deklaration) der Nahrungs- und Genussmittel. Von Dr. H. Rühle. — 8/9: Allgemeine Chemie der Eiweissstoffe. Von Prof. Dr. Fr. N. Schulz. — 10/11: Ueber Chinone und chinoide Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliziums und Stickstoffs. Von Prof. Dr. M. Scholtz. Mit 1 Abbildung.



III-307128

L.

Druk. U. J. Zam. 356, 10.000.

□ Verlag von Ferdinand

Zwölfter Band. 1907. 1/3: Die Auxo-
— 4/6: Neuere Färbetheorien. Von Prof. Dr.
der Leuchtgaszerzeugung seit 1890. Von Dr.
— 9/10: Kristallinisch-flüssige Substanzen.
bildungen. — 11: Elektrochemie der nichtwäß-
Uebersetzt von Prof. Dr. K. Arndt. — 12: Be-
zur Radikaltheorie 1832—1840. Von Prof. J.

Dreizehnter Band. 1908. 1/2: Ueber einige sauerstoffhaltige
Stickstoffs. Experimentelle Untersuchungen von Prof. Dr. A. Angeli.
Dr. K. Arndt. — 3/9: Die elektrochemische Reduktion organischer N
wandter Verbindungen. Von Dr. Kurt Brand. — 10: Die induzierten
schichte und Theorie. Die Reaktion Ferrosalz-Permanganat in salzsauer
A. Skrabal. Mit 1 Abbildung. — 11/12: Die organischen Magnesium
ihre Anwendung zu Synthesen. II. Von Prof. Dr. Julius Schmid

Vierzehnter Band. 1909. 1/3: Affinitätsmessungen an sechs
Basen. Von Harald Lundén. — 4: Die Entdeckung des Sauerstoffs
S. M. Jörgensen. Aus dem Dänischen von Wilhelm Ortved und
3 Abbildungen. — 5: Die Entwicklung der Stereochemie des fünf-
im letzten Jahrzehnt. Von Prof. Dr. E. Wedekind. Mit 5 Abbildungen.
Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen
Dr. R. Kremann. Mit 43 Abbildungen. — 8/10: Chemische Konstitution und
Wirkung. Von Prof. Dr. Leopold Spiegel. — 11/12: Die Knallsäure
Dr. Heinrich Wieland.

Fünfzehnter Band. 1910. 1: Der Verteilungssatz. Mit einer
der wichtigsten Verteilungs-Koeffizienten zwischen flüssigen Schichten
W. Herz. — 2/3: Die Allotropie der chemischen Elemente. Von Privat-
Mit 8 Abbildungen. — 4/6: Lavoisier und seine Vorläufer. Eine historische
Von Dr. Max Speter. — 7: Chemie der Gerbstoffe. Von Dr. M. Niere
Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge. Von Prof.

Sechzehnter Band. 1911. 1/3: Die Nahrungsmittelverfälschung,
Bekämpfung. Von Prof. Dr. A. Beythien. — 4/7: Die Konstitution
Von Prof. Dr. Ezio Comanducci. — 8/10: Der Stand der Indikatoren
ein Beitrag zur chemischen Theorie der Farbe. Von Prof. Dr. A. Thiel.
— 11/12: Die indirekten Methoden der analytischen Chemie. Von Pro-
f. Virgili. Mit Genehmigung des Verfassers deutsch herausgegeben
Mecklenburg.

Siebzehnter Band. 1911. 1/5: Das Hydrosulfit. Teil I. Grund-
kalischen Chemie des Hydrosulfits im Vergleich zu analogen Schwefel-
von Dr. Karl Jellinek. Mit 15 Kurven. — 6/8: Die chemischen Wirkungen
Von Dr. Fritz Weigert. Mit 2 Abbildungen. — 9: Ueber die Bedeutung
stoffwechsels für die Lebensvorgänge in der Pflanzenwelt. Von Prof. Dr.
Neue Studien in der Indol- und Pyrrolgruppe. Von Prof. Dr. A. Angeli
Dr. W. Roth. — 10/12: Die Berechnung chemischer Affinitäten nach
Wärmethorem. Von Dr. F. Pollitzer. Mit 9 Abbildungen.

Von Band XVIII an je 12 Hefte im Abonnement 15 M., einzeln

Achtzehnter Band. 1912. 1/6: Das Hydrosulfit. Teil II: Anorga-
und technische Chemie des Hydrosulfits. Von Dr. Karl Jellinek.
7/9: Die Konstitutionserforschung der wichtigsten Opiumalkaloide. Von
meier. Mit 4 Texttafeln. — 10/12: Die Nitramine und ihre Isomeren. Von

Neunzehnter Band. 1913. 1: Die Valenzhypothese von J. Starbuck
Standpunkt. Von Dr. Paul Ruggli. Mit 17 Abbildungen. — 2/3: Orga-
bindungen und ihre chemotherapeutische Bedeutung. Von Dr. M. Niere
4/6: Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger
Ed. Donath und Ing.-Chemiker A. Indra. — 7: Der Streit über die Salpetersäure
1834—1845. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. — 8/10: Die periodischen Elemente
Chemie. Von Prof. Dr. Robert Kremann. Mit 77 Abbildungen. —
Lösungen, Gemenge. In elementarer Darstellung von Prof. Dr. W. Herz.
Die Photochemie der Zukunft. Von Prof. Dr. Giacomo Ciamician. In
dozent Dr. H. Großmann. — 12: Ueber die Konstitution der Azoxyverbindungen
mentelle Studien von Prof. Dr. Angelo Angeli. Deutsch von Dr. W.

Zwanzigster Band. 1913. 1/4: Historische Notizen und Beiträge
Anwendung der Atomtheorie in der Chemie und über die Systeme der Kohlen-
von Verbindungen. Von St. Cannizzaro †. Aus dem Italienischen mit einer
Einleitung. Von Prof. Dr. R. T. — 5/7: Die Chemie der Kohlenhydrate
d Dr. Max Speter.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000300642

Gesellschaft in Stuttgart.