

## Erkenntniß der stöchiometrischen Gesetze.

Die Stöchiometrie behandelt die Lehre von den Gesetzen, nach welchen sich die quantitative Zusammensetzung der chemischen Verbindungen richtet. Diese Gesetze konnten erst aufgefunden werden, nachdem es ausgemacht war, daß die chemischen Verbindungen nach constanten Verhältnissen zusammengesetzt sind. Der Anfang unserer historischen Untersuchung muß also sein, nachzuweisen, für welche Verbindungen man zuerst ein constantes Mengenverhältniß der Bestandtheile erkannte; für solche Verbindungen suchte man auch bald Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich dieser Mengenverhältnisse nachzuweisen; so wie sich die Erkenntniß, daß chemische Verbindung in bestimmten, unabänderlichen Gewichtsverhältnissen stattfindet, auf eine größere Anzahl von Körpern verbreitet, vergrößert sich auch der Kreis der der Stöchiometrie angehörigen Facta, erweitert und berichtigt sich die Kenntniß der stöchiometrischen Gesetze.

Untersuchen wir nun, welche chemischen Verbindungen es waren, an denen man zuerst das Zusammensetzungsverhältniß als constant erkannte. Für keine andere Klasse von chemischen Verbindungen findet man so frühe Anzeichen dieser Erkenntniß, als für die Salze; die entgegengesetzten Eigenschaften der Bestandtheile der Salze wurden bald bekannt; man wußte, daß durch Zusatz einer starken Säure niedergeschlagen wird, was in einem Alkali gelöst war. Aber man wußte auch schon frühe, daß zu einer solchen Wirkung nicht die Gegenwart der Säure allein hinreicht, sondern daß auch die Säure in einer bestimmten Menge zugesetzt werden muß. So giebt schon Geber im 8. Jahrhundert unserer Zeitrechnung, freilich sehr unbestimmt, Mengenverhältnisse an, in welchen man Essig zu Schwefel-leberlösung setzen soll, um die Schwefelmilch zu erhalten. Es lassen sich viele solcher Beispiele anführen, daß man stets bei solchen Operationen die

Erste Erkenntniß  
bestimmter Zusam-  
mensetzungsverhält-  
nisse.

Erste Erkenntnis  
bestimmter Zusam-  
menfügungsverhält-  
nisse.

Mengenverhältnisse beachtete; es scheint mir dies indeß nutzlos, und ich will hier nur noch eine dahin gehörige Stelle aus van Helmont's Werken mittheilen, welche hinsichtlich der Quantitäten zu mischender Säuren und Basen auf den Sättigungspunkt aufmerksam macht. (Ich weiß nicht, ob der Begriff Sättigen hier zuerst deutlich ausgesprochen wird, kenne indeß keine ältere Stelle.) Van Helmont sagt (um 1640 ungefähr), daß die Kiesel Erde aus Kali gefällt werde, cui si affundatur chrysulca, quae tum saturando alcali sufficit. Daß bei dem Sättigungspunkt die Menge der Säure zu dem des Alkali's in einem bestimmten Verhältnisse steht, erscheint bald allgemein angenommen; ebenso die Bezeichnung saturatio. Boerhave definierte 1732 den Sättigungspunkt richtig: durch allmäligen Zusatz von Säure zu einem Laugensalz komme man zu einem Punkte, wo eben die alkalische Reaction verschwindet, atque tum hoc punctum Saturationis vocatur. Und er fährt fort: Tumque illud compositum (das gebildete Salz) nec alcali est, nec acidum, sed ex his simul concretis conflatum.

Man kam auf diese Art zu dem Begriffe der Neutralität einer Salzlösung, wosern nämlich eine Verbindung einer Säure mit einem Alkali weder die hervorstechenden Eigenschaften des einen, noch die des andern ihrer Bestandtheile zeigt. Dieser Begriff der Neutralität ist für die Entwicklung der Stöchiometrie von großer Wichtigkeit geworden; wo ich die Geschichte der Untersuchungen über die Salze abhandle, werde ich weitläufiger das Historische über die Neutralsalze mitzutheilen haben; hier indeß muß ich, was den Ursprung der Bezeichnung Neutralität angeht, schon anführen, daß sie schwerlich älter ist, als aus dem Ende des 17. Jahrhunderts stammend. Boyle hebt zwar schon hervor, daß die Salze weder die charakteristischen Eigenschaften der Säuren, noch die der Basen haben, aber erst zu Boerhave's Zeit findet man »salia, sic dicta neutra« manchmal erwähnt, und selbst da scheint der Ausdruck noch nicht recht gebräuchlich gewesen zu sein, obgleich Boerhave ein eigenes Kapitel De salibus neutris überschrieben hat (vergl. Salze).

Daß nun jedes neutrale Salz in einem einzigen und bestimmten Verhältnisse aus Säure und Base gebildet wird, daß Neutralität nur einem einzigen Mischungsverhältnisse zukommt, wurde seit der Zeit angenommen, wo die ersten Versuche darüber angestellt wurden. Einer interessanten Untersuchung, der ersten der Art, haben wir hier zu erwähnen, nämlich der von

Homberg, mit wieviel von verschiedenen Säuren sich dieselbe Menge Alkali verbindet. Diese Untersuchung ist aus dem Jahre 1699. Homberg stellte sie in der Art an, daß er zu derselben Menge kohlenfauren Kali's irgend eine Säure hinzusetzte, bis die alkalische Reaction verschwunden war; die Menge hierzu nöthiger Säure wurde bemerkt; die Lösung wurde sodann stark erhitzt, und beobachtet, um wieviel die angewandte Menge kohlenfaures Kali an Gewicht zugenommen hatte. Die Resultate waren folgende.

Bis zum Verschwinden des alkalischen Charakters nimmt auf:

1 Unze Weinsteinalz	14 Unzen des besten Essigs,
1 „ „	2 Unzen, 3 Drachmen Salzsäure,
1 „ „	1 Unze, 2 Drachmen, 36 Gran Salpetersäure,
1 „ „	5 Drachmen Vitriolöl.

Nach dem Erhitzen aber hatte Eine Unze Weinsteinalz zugenommen:

durch Sättigen mit starkem Essig um 3 Drachmen 36 Gran

„ „ „ Salzsäure „ 3 „ 14 „

„ „ „ Salpetersäure „ 3 „ 36 „

„ „ „ Vitriolöl „ 3 „ 5 „

Es wurde hieraus später geschlossen, daß alle Säuren nur im Wassergehalt differiren, daß aber an und für sich von der einen soviel zum Sättigen einer bestimmten Menge Alkali nöthig ist, als von der andern. Obgleich nun dieser Schluß, ebenso wie die Versuchsreihe, auf die er sich stützt, grundfalsch ist, so muß doch eine so frühe Erörterung des Sättigungsvermögens unser Interesse in Anspruch nehmen.

Die Neutralsalze blieben zunächst diejenigen Verbindungen, deren quantitative Zusammensetzung kennen zu lernen man sich bemühte. Homberg fand erst spät Nachfolger. Bergman beschäftigte sich von 1775 an mit der Analyse der Salze, Kirwan noch später, von 1780 an, mit der Bestimmung ihres Zusammensetzungsverhältnisses. Inwiefern ihre Resultate genau waren, geht aus den Seite 314 und 315 mitgetheilten Tabellen, ebenso wie aus den Angaben in dem Abschnitte »analytische Chemie«, Seite 71 u. 74 dieses Theiles, hervor. Bergman und Kirwan verfolgten beide den Gesichtspunkt, eine Abhängigkeit der Größe der Verwandtschaft von dem Zusammensetzungsverhältnisse der Bestandtheile auffinden zu wollen, wie dies in dem Abschnitte »Theorien über die Ursache der Verwandtschaft« weitläufiger dargestellt ist; sie suchten nicht, ohne Rücksicht auf die Größe der Verwandtschaft in den Gewichtsmengen der verschiedenen Bestandtheile, die sich mit einander zu

Verbindungen vereinigen, eine Regelmäßigkeit zu entdecken, welche anzuzeigen übrigens auch ihre quantitativen Bestimmungen nicht genau genug waren.

Geschickter, was die quantitative Zerlegung der Salze angeht, und scharfsichtiger in der Erkennung der hierbei obwaltenden Regelmäßigkeiten, war Wenzel <sup>1)</sup>, und seine 1777 erschienene Verwandtschaftslehre enthält die Grundzüge der stöchiometrischen Lehren, so weit sie bis zum Anfange unseres Jahrhunderts erforscht wurden. Was die Beurtheilung von Wenzel's Verdiensten um die quantitative Analyse angeht, so muß ich hier wieder auf die Geschichte der analytischen Chemie, Seite 72, zurückverweisen; hier nehmen zunächst die theoretischen Resultate, die er aus seinen Zerlegungen zu ziehen wußte, unsere Aufmerksamkeit in Anspruch.

Wenzel's Untersuchungen waren besonders auf die Erklärung eines Phänomens gerichtet, dessen richtige Erkenntniß auch in der That über die Regelmäßigkeiten hinsichtlich der Gewichtsmengen, in denen sich die Säuren und Basen zu neutralen Salzen verbinden, vielen Aufschluß geben mußte. Dieses Phänomen ist, daß zwei neutrale Salze, wenn sie sich gegenseitig zersetzen, Producte geben, welche gleichfalls neutral sind; daß durch die Zersetzung also der Zustand der Neutralität nicht aufgehoben wird. Auch in Bergman's Untersuchungen findet sich diese Erscheinung berücksichtigt, ohne daß dieser Chemiker jedoch eine genügende Erklärung davon hätte geben können. Wenzel, auf genauere Data hinsichtlich der Zusammensetzung vieler Salze gestützt, war darin glücklicher. Er wies die Ursache dieser Erscheinung in dem Umstande nach, daß die verschiedenen Mengen der ver-

<sup>1)</sup> Carl Friedrich Wenzel war 1740 zu Dresden geboren. Sein Vater, ein Buchbinder, hielt ihn zur Erlernung desselben Geschäfts an; Wenzel indes, nach weiterer Ausbildung strebend, entwich heimlich und ging nach Holland, wo er zu Amsterdam Chirurgie und Pharmacie erlernte. Als Schiffschirurg machte er eine Reise nach Grönland, und diente nachher noch mehrere Jahre in der holländischen Marine. 1766 kehrte er nach Sachsen zurück; er studirte jetzt in Leipzig Chemie und Metallurgie, und mit solchem Erfolge, daß er 1780 zum Director der Freiburger Bergwerke ernannt wurde. Er starb zu Freiberg 1793. Seine »Vorlesungen über die chemische Verwandtschaft der Körper« erschienen zuerst 1777 (2. Auflage 1779). Einer der letzten Vertheidiger der Alchemie, schrieb er in diesem Sinne eine »Einleitung zur höheren Chemie« (1773). Eine Abhandlung von ihm, die Metalle durch Reverberation in ihre Bestandtheile zu zerlegen, welche von der Copenhagener Akademie einen Preis erhalten hatte, erschien in den Schriften dieser Gesellschaft für 1781.

schiedenen Alkalien oder Erden, welche ein und dasselbe Gewicht irgend einer Säure neutralisiren, auch von jeder andern Säure eine gleiche Menge zur Neutralisation bedürfen; mit anderen Worten, daß die relativen Verhältnisse zwischen gewissen Quantitäten von Alkalien oder Erden, welche eine gegebene Menge von einer und derselben Säure sättigen, sich allezeit und bei allen andern Säuren gleichbleiben. Nach Wenzel erklärt sich z. B. die Fortdauer der Neutralität, wenn salpetersaurer Kalk durch schwefelsaures Kali zersetzt wird, folgendermaßen: Gesezt, wir lösen 363 Gewichtstheile salpetersauren Kalkes (nach Wenzel's Analyse aus 123 Kalk und 240 Salpetersäure bestehend) in Wasser auf, und zersetzen dieses Salz durch Vermischen mit schwefelsaurem Kali (in welchem letzteren Salze nach Wenzel auf 240 Schwefelsäure 290,4 Kali enthalten sind). Wenzel fand, daß 240 Schwefelsäure 162,5 Kalk neutralisiren; folglich müssen jenen 123 Kalk, die in der Lösung von 363 salpetersaurem Kalk enthalten sind, 181,5 Schwefelsäure geboten werden, die, dem Vorhergehenden zufolge, im neutralen schwefelsauren Kali mit 220 Kali verbunden sind. Zu der vollständigen Zerlegung von 363 salpetersaurem Kalk muß man also 181,5 Schwefelsäure + 220 Kali = 401,5 schwefelsaures Kali anwenden; dann werden die 123 Gewichtstheile Kalk durch 181,5 Schwefelsäure neutralisirt, und es bleiben in Lösung 220 Kali und 240 Salpetersäure, gerade in dem Verhältnisse, wo diese beiden Stoffe sich neutralisiren, denn die durch solche Zerlegung erhaltene Lösung reagirt neutral. Aus der bekannten Zusammensetzung des salpetersauren Kalkes, des schwefelsauren Kali's und des schwefelsauren Kalkes könnte man also auf die Zusammensetzung des salpetersauren Kali's schließen; in ihm müßten, der vorhergehenden Rechnung nach, 240 Salpetersäure mit 220 Kali verbunden sein. Wenzel bestätigte die Richtigkeit dieser Art zu schließen durch directe Zerlegung dieses Salzes; er fand darin auf 240 Salpetersäure  $222\frac{2}{3}$  Kali, beinahe genau mit der obigen mittelbaren Bestimmung übereintreffend.

Wenzel's stöchiometrische Untersuchungen.

Durch diese Untersuchungen, welche Wenzel auf eine große Anzahl von Salzen ausdehnte, war die Fortdauer der Neutralität nach der wechselseitigen Zerlegung zweier neutraler Salze vollkommen erklärt. Die Neutralität muß ebensowohl ungeändert bleiben, wenn sich die beiden Salze gerade auf vollständig zerlegen, als auch, wenn von dem einen Salze ein Ueberschuß vorhanden ist, der unzersezt bleibt, da dieser neutral ist und bleibt, und hinsichtlich des Resultats von keinem Einflusse sein kann.

Wenzel's schie-  
metrische Unters-  
suchungen.

Wenzel sah aber auch alle Folgerungen der Erklärung ein, welche er für diese Erscheinung gegeben hatte. Er sah ein, daß die Zusammensetzung der neutralen Salze bestimmten Gesetzen unterliegt, in der Art, daß man die Zusammensetzung vieler so vorausbestimmen kann, wie dies eben für das salpetersaure Kali gezeigt wurde; daß diese Gesetzmäßigkeit eine Controle bildet für die quantitativen Analysen der neutralen Salze, wie wir gleichfalls oben sahen, daß die Uebereinstimmung zwischen der berechneten und der direct gefundenen Zusammensetzung des salpetersauren Kali's eine Bürgschaft für die Richtigkeit der dabei in Betracht kommenden Zerlegungen abgibt. Er sah endlich noch den Satz klar ein, welcher schon oben als die Grundlage der Erklärung über die Fortdauer der Neutralität bei wechselseitiger Zersetzung neutraler Salze angegeben wurde; nämlich daß die verschiedenen Mengen verschiedener Alkalien oder Erden, welche ein und dasselbe Gewicht irgend einer Säure neutralisiren, auch von jeder andern Säure eine gleiche Menge zur Neutralisation bedürfen. Nach Wenzel's unmittelbaren Zerlegungen nämlich

neutralisiren 240 Salpetersäure	}	123 Kalk
		222 Kali

und diese Mengen von Kalk und Kali bedürfen auch genau derselben Menge jeder andern Säure, um neutralisirt zu werden; so bedürfen beide dieselbe Menge Schwefelsäure, 181,5; denn Wenzel's directe Beobachtung:

181,5 Schwefelsäure neutralisiren	}	123 Kalk
		220 Kali

stimmt mit dieser Folgerung innerhalb der Grenze der damals unvermeidlichen Versuchsfehler genügend überein.

Wenzel hatte somit den Weg gebahnt, die Zusammensetzung aller Neutralsalze aus der Analyse weniger vor auszubestimmen; seine Untersuchungen gaben bereits den Beweis dafür, daß hierzu nur die genaue Analyse der Salze von Einer Basis mit allen Säuren und von Einer Säure mit allen Basen erforderlich wäre. Wenzel selbst indeß suchte diese Folgerung nicht in der Art durchzuführen, wie man wohl nach der Wichtigkeit des Gegenstandes erwarten könnte; sein Hauptaugenmerk bei der ganzen Untersuchung war, die Fortdauer der Neutralität bei der wechselseitigen Zersetzung neutraler Salze zu erklären, und die anderen Schlussfolgerungen aus seinen vorzüglichen Beobachtungen erschienen ihm mehr als gelegentliche erwähnungswerth. Bald indeß gewann die Frage diese allgemeinere Richtung.

Wenzel's Arbeiten wurden zu seiner Zeit wenig beachtet. Die praktische Seite derselben wurde für ungenau gehalten, weil seine Analysen nicht mit denen von Bergman und Kirwan übereinstimmten (sondern richtiger waren), und weil alle Angaben namentlich des Ersteren mit unbegrenztem Vertrauen von den Chemikern jener Zeit aufgenommen wurden. Die theoretische Seite seiner Arbeiten wurde ebensowenig gewürdigt, theils weil sie sich auf Angaben gründete, die man für ungenau hielt, theils auch, weil in den letzten zwei Decennien des vorigen Jahrhunderts die Aufmerksamkeit der Chemiker auf andere theoretische Gegenstände, die Discutirung des Lavoisier'schen Systems namentlich, ausschließlich gerichtet war.

Dasselbe Mißgeschick traf den nächsten Nachfolger Wenzel's. Richter<sup>1)</sup> war es, der zuerst wieder, und ziemlich bald nach Wenzel, die Zusammensetzung der Neutralsalze aus einem allgemeineren Gesichtspunkte ansah. Seine Arbeiten gehören der Zeit von 1789 bis 1802 an; sie fielen also noch in die Zeit, wo die antiphlogistische Theorie, namentlich in Deutschland, der Gegenstand vielfacher Streitigkeiten war, und wo die Chemiker anderweitigen theoretischen Bestrebungen nur wenig Aufmerksamkeit schenkten. Zudem kam, daß Richter's Ansichten hinsichtlich ihrer Autorität dadurch bedeutend litten, daß seine experimentellen Angaben nicht die nöthige Schärfe hatten; seine quantitativen Analysen namentlich standen an Genauigkeit denen Wenzel's weit nach, und doch waren vielleicht seine experimentellen Resultate noch richtiger, als einige von ihm daraus gezogene

Richter's stöchiometrische Untersuchungen.

<sup>1)</sup> Jeremias Benjamin Richter lebte zuerst als Bergsecretair und Bergprobirer zu Breslau, dann als Assessor der Bergwerksadministration und Arcanist an der Porzellanfabrik zu Berlin, wo er 1807 starb. Alle seine Werke stehen in Verbindung mit der Anwendung der Mathematik auf die Chemie, von seiner Inauguraldissertation an, welche 1789 erschien, und »de usu matheseos in chymia« handelte. Später erschien seine »Stöchiometrie oder Messkunst chymischer Elemente,« in drei Theilen (1792—1794), wovon der erste Theil die reine Stöchiometrie, Thermimetrie und Phlogometrie abhandelt, der zweite und dritte Theil aber die angewandte Stöchiometrie enthält. Außerdem schrieb Richter noch ein periodisches Werk »Ueber die neueren Gegenstände in der Chemie«, welches von 1792 bis 1802 in 11 Stücken herauskam. Es sind darin viele für die damalige Zeit ganz gute chemische Untersuchungen enthalten; vom vierten Stücke (1795) an, ist das Werk ganz stöchiometrischen Inhalts und schließt sich an das obengenannte Werk über Stöchiometrie als Fortsetzung an.

Richter's stoichiometrische Untersuchungen.

theoretische Resultate, welche, auf einmal vorgefaßten Meinungen fußend, er direct nachweisen wollte.

Richter's Bemühungen, das Gesetzmäßige in den festen Mischungsverhältnissen der Säuren mit den alkalischen und erdigen Basen und mit den Metalloxyden zu entdecken, brachten indeß doch die Stöchiometrie bedeutend vorwärts. Von ihm wurde beiläufig auch zuerst die Bezeichnung Stöchiometrie (von *στοιχείον*, Grundstoff) eingeführt, die er selbst als »Messkunst chymischer Elemente« definierte.

Richter hat zuerst die relativen Gewichtsmengen, in welchen sich die Säuren und die Basen mit einander verbinden, in Form von Reihen zusammengestellt. Die Gewichtsmengen aller alkalischen und erdigen Basen, welche einerlei Menge einer gewissen Säure, z. B. 1000 Gewichtstheile Schwefelsäure, neutralisiren, nannte er die Massenreihe oder auch die Neutralitätsreihe der Basen. Ebenso suchte er auch die Massenreihe oder Neutralitätsreihe für die verschiedenen Säuren, in Bezug auf dieselbe Menge einer Base. Er fand, daß die Zahlen aus zwei zusammengehörigen solcher Reihen, aus den Neutralitätsreihen zweier Basen für alle Säuren z. B., alle unter einander in demselben Verhältniß stehen, und daß somit eine Neutralitätsreihe aus einer andern vollständig bekannten abgeleitet werden kann, wenn man durch Einen Versuch dieses konstante Verhältniß ermittelt. Kennt man also für alle Basen ihre Neutralitätsreihe in Bezug auf Eine Säure, und für alle Säuren die Neutralitätsreihe in Bezug auf Eine Basis, so läßt sich die Zusammensetzung aller aus der Vereinigung dieser Säuren und Basen entstehenden Neutralsalze bestimmen.

Richter selbst kam nicht darauf, die relativen Gewichtsmengen, worin sich die Säuren und Basen verbinden, in einer einzigen Reihe darzustellen; ich werde später angeben, wie diese Einrichtung zuerst eingeführt wurde. Er stellte viele Reihen auf, und bemerkte nur, daß die Zahlen in den Neutralitätsreihen aller Basen einander proportionirt sind, und daß es bei den Neutralitätsreihen der Säuren ebenso ist. Aber Richter suchte hier noch andere allgemeine Regelmäßigkeiten, als die eben erwähnte vollkommen in der Natur begründete, nachzuweisen. Ihm zufolge bilden nämlich die Neutralitätsreihen der Säuren geometrische, die der Basen hingegen arithmetische Reihen, und zwar sollen die eigentlichen Alkalien und die alkalischen Erden zwei verschiedene arithmetische Progressionen ausmachen. Er glaubte namentlich, daß die Gewichtsmengen in der Neutralitätsreihe der drei

Alkalien ausgedrückt seien durch  $a$ ,  $a + b$ ,  $a + 5b$ , die der Erden durch  $a$ ,  $a + b$ ,  $a + 3b$ ,  $a + 9b$ ,  $a + 19b$ . Die Gewichtsmengen in der Neutralitätsreihe der vier Mineralsäuren (Flußs., Salzs., Schwefels., Salpeters.) sollten die Reihe bilden  $c$ ,  $cd^3$ ,  $cd^5$ ,  $cd^7$ , und die der anderen Säuren (mit Ausnahme der Phosphorsäure):  $c$ ,  $cd^3$ ,  $cd^4$ ,  $cd^8$ ,  $cd^{11}$ ,  $cd^{14}$ ,  $cd^{15}$ ,  $cd^{16}$  u. s. w. — Die fehlenden Glieder, glaubte er, gehörten noch zu entdeckenden oder noch nicht untersuchten Basen und Säuren an. (Diese vorausgesetzten Regelmäßigkeiten, nach welchen Richter's Zahlenangaben corrigirt worden zu sein scheinen, haben vielleicht viel dazu beigetragen, sie unrichtig zu machen; in den Angaben der unten, Seite 365, mitzutheilenden Tabelle sind sie enthalten.) — Er ging sogar so weit in der Hoffnung, die Regelmäßigkeiten, welche die Mathematik in der Lehre von den Progressionen nachweist, in der Chemie wiederzufinden, daß er die ganze Chemie nur für einen Theil der angewandten Mathematik erklärte. Dieses Vorurtheil, wie man es wohl nennen kann, warf ein gewisses Mißtrauen auf alle seine Angaben, denn es blieb unentschieden, ob er nicht die Resultate seiner Versuche etwas corrigirt habe, um sie damit in Uebereinstimmung zu bringen. Dazu kam noch, daß er jene Ansichten als Beweise für die Richtigkeit von Sachen vorschob, die sich später als falsch erwiesen. So z. B. glaubte Trommsdorff an dem Ende des vorigen Jahrhunderts in dem sogenannten sächsischen Beryll (Apatit) eine eigenthümliche Erde zu finden, welche Agusterde genannt wurde. Richter glaubte sogleich einen Beweis für die Eigenthümlichkeit derselben darin zu finden, daß die Gewichtsmenge, welche dieser Erde in der Neutralitätsreihe der alkalischen Erden zukomme, genau in seine oben angegebene mathematische Reihe passe. Allein bald fand es sich, daß diese Erde nur phosphorsaure Kalk sei, und nun zogen viele Chemiker die Richtigkeit der Richter'schen Ansichten in Zweifel, weil sie mit nachweisbar Falschem sich in vollkommene Uebereinstimmung setzen ließen.

Ich werde etwas weiter unten die nöthigen Data beibringen, inwiefern Richter's quantitative Bestimmungen genau waren. Ich erwähne hier nur noch, daß er die Anwendbarkeit seiner Betrachtungsweise genau einsah, sowohl was die Erklärung angeht, weshalb die Neutralität nicht aufgehoben wird, wenn sich zwei neutrale Salze gegenseitig zersetzen, als auch hinsichtlich der indirecten Bestimmung der Zusammensetzung von Neutralsalzen, deren unmittelbare Zerlegung mit Schwierigkeiten verbunden ist. Aber noch einer Richtung der Arbeiten von Richter müssen wir hier erwähnen,

Untersuchung der  
Neutralitätserschei-  
nungen bei Metall-  
fällungen.

welche für die Stöchiometrie von Wichtigkeit geworden ist, ich meine die über Metallfällungen. Wir wollen bei dieser Gelegenheit die Geschichte der Kenntnisse über Metallfällungen im Allgemeinen kurz einschalten.

Ich weiß nicht genau, wann die erste Beobachtung gemacht wurde, daß ein Metall ein anderes aus seiner Auflösung zu fällen im Stande ist. Im 15. Jahrhundert erwähnt *Vasilius Valentinus* der Fällung des Goldes aus seiner Lösung durch Quecksilber; er weiß auch, daß Eisen aus Vitriollösung Kupfer niederschlägt, und kennt das auf diese Weise im Großen gewonnene Cementkupfer. Die baumsförmigen Metallniederschläge, namentlich den Silberbaum, kannte der Italiener *Porta* und beschrieb sie 1567. Besprochen wurde schon hin und wieder, daß lange die Metallfällung für eine Metallverwandlung gehalten wurde. Daß das durch Ausfällung sich zeigende Metall nicht durch Verwandlung des eingetauchten entstehe, sondern schon vorher in Lösung enthalten gewesen sei, behaupteten besonders *Angelus Sala* und *van Helmont* um die Mitte des 17. Jahrhunderts. Daß *Sylvius de le Boë*, zu derselben Zeit, Metallfällungen kannte und richtig erklärte, habe ich schon Seite 294 dieses Bandes erwähnt. Ungefähr zu derselben Zeit erweiterte *Boyle* die Kenntnisse über diesen Gegenstand durch die Wahrnehmung, daß Kupfer, welches das Silber aus seiner Auflösung zu fällen vermag, seinerseits durch Zink oder Eisen aus seiner Auflösung niedergeschlagen wird; er wußte außerdem, daß nicht nur Gold, sondern auch Silber durch Quecksilber metallisch gefällt wird.

Die Kenntniß über die Metallfällungen erhielt im 18. Jahrhundert einzelne Bereicherungen, was die Ordnung, in welcher sich die Metalle gegenseitig aus ihren Lösungen ausfällen, und Aehnliches, angeht; größeres wissenschaftliches Interesse gewannen indeß diese Untersuchungen erst, als *Bergman* darauf einen Versuch zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Metalle gründete, und in seiner 1782 erschienenen Schrift *de diversa Phlogisti quantitate in metallis* bekannt machte.

*Bergman* beschäftigt sich hier mit der Erscheinung, daß nach dem Ausfällen eines Metalls aus seiner neutralen Lösung durch ein anderes diese neutral bleibt. Es tritt nach ihm bei der Metallfällung also gerade so viel von dem fällenden Metall an die Stelle des gefällten, als nöthig ist, um mit der vorhandenen Säure ein neutrales Salz zu bilden. Nun aber ist nach *Bergman's* phlogistischen Ansichten in einer solchen Lösung enthalten: Metallkalk (ein Element) und Säure. Es wird zugefetzt ein Metall

(Metallkalk + Phlogiston). Das Phlogiston des fallenden Metalls tritt zu dem aufgelösten Metallkalk, es schlägt sich die Verbindung, Metall, nieder, während das seines Phlogistons beraubte Metall statt dessen in die Lösung eingeht. Aber da die Lösung neutral bleibt, so muß die Menge des gefällten Metalls und die des zur Fällung erforderlichen gleichviel Phlogiston enthalten. Berg man zieht daher den Schluß: *Phlogisti mutuas quantitates praecipitantis et praecipitandi ponderibus esse inverse proportionales*. Nehmen wir das Wort Phlogiston in seiner älteren Bedeutung (die es übrigens zu Berg man's Zeit nicht mehr allgemein hatte): Abwesenheit des Sauerstoffs, so heißt seine Schlussfolgerung, daß sowohl das fallende als das gefällte Metall einer gleichen Menge Sauerstoff bedürfe, um eine gleiche Quantität Säure zu neutralisiren.

Untersuchung der Neutralitätsverhältnisse bei Metallfällungen.

Richter bearbeitete denselben Gegenstand wie Berg man; seine Ausdrucksweise über diesen Punkt erscheint etwas undeutlich, weil er, die Grundsätze des antiphlogistischen Systems anerkennend, doch die Sprache des phlogistischen beibehielt. Richter sah indeß klar ein, welches Verhältniß zwischen dem Sauerstoffgehalt eines Drydes und der Menge von Säure besteht, welche ersteres neutralisiren kann. Er sah ein, daß sich die neutralisirenden Gewichtsmengen des fallenden und des gefällten Metalls umgekehrt verhalten, wie die Quantitäten Sauerstoff, welche diese Metalle aufnehmen, da das fallende Metall dem gefällten nicht nur den Sauerstoff entzieht, sondern auch die Säure, und nun die Säure durch das fallende Metall gerade so neutralisirt ist, wie sie es vorher durch das gefällte war; — daß also bei Neutralisirung derselben Menge Säure mit verschiedenen Metalloxyden die erstere sich in der Art mit verschiedenen Gewichtsmengen der letzteren verbindet, daß in diesen Dryden allen eine gleiche Gewichtsmenge Sauerstoff enthalten ist. Wie Richter selbst diesen Satz gegeben hat, ist charakteristisch für seine Ausdrucksweise, welche dem Bekanntwerden seiner Ideen auch ein bedeutendes Hinderniß abgab. „Die quantitative Ordnung specifischer Neutralität der Metalle gegen eine Säure ist der umgekehrten quantitativen Ordnung der Entbrennstoffung“ (Dephlogistisirung) „und respective Lebensluftstoffung vollkommen analog, d. h. ein Metall neutralisirt sich in desto größerer Masse mit Säure, je weniger sein Substrat Lebensluftstoff“ (Sauerstoff) „bedarf, um entbrennstofft zu werden.“

Richter hatte nach dem Vorhergehenden zwei Hauptpunkte der Stöchiometrie richtig aufgefaßt; einmal, daß die Gewichtsmengen aller Basen,

Richter's stöchiometrische Untersuchungen.

die sich mit den verschiedenen Säuren zu neutralen Salzen vereinigen, einander proportionale Zahlenreihen bilden, und dann, daß das Sättigungsvermögen eines Dryds von seinem Gehalt an Sauerstoff abhängt. Beide Gesetze wurden indeß nur wenig beachtet; das erstere zog die Aufmerksamkeit Fischer's auf sich, eines Gelehrten, der über Verwandtschaft ausgezeichnete Kenntnisse besaß, und sich namentlich durch Uebersetzung der Berthollet'schen Untersuchungen über diesen Gegenstand viel Verdienst um die Verbreitung derselben in Deutschland erworben hat. Richter hatte verschiedene Neutralitätsreihen für die Säuren in Bezug auf dieselbe Menge Basis, und verschiedene Neutralitätsreihen für die Basen in Bezug auf dieselbe Menge Säure aufgestellt; er hatte zwar bemerkt, daß man diese Resultate in Eine Tabelle zusammenfassen könne, aber erst 1802 hob es Fischer ausdrücklich hervor (in seiner Uebersetzung von Berthollet's *Recherches sur les lois de l'affinite*), daß man alle Tafeln Richter's in eine einzige reduciren könne, die in zwei Columnen getheilt alle Gewichtsverhältnisse angiebt, worin sich Basen und Säuren zu neutralen Salzen vereinigen; er sah die Anwendbarkeit einer solchen Einrichtung vollkommen ein. — Fischer berechnete aus Richter's Angaben eine solche Tafel; sie war die erste Tafel der Aequivalentgewichte; bei ihrer Construction war von der Schwefelsäure ausgegangen, deren Aequivalentgewicht = 1000 angenommen wurde.

Diese Tafel von Fischer lasse ich hier folgen; sie gestattet uns zugleich ein Urtheil darüber, inwiefern Richter's Zahlenangaben genau waren. Wären diese Angaben vollkommen genau, so müßten alle in dieser Tafel den verschiedenen Stoffen beigelegten stöchiometrischen Zahlen zu den von uns jetzt als richtig anerkannten in demselben Verhältnisse stehen, und ich will die sich ergebenden Verhältnisse für jeden in der Tafel enthaltenen Körper in die folgende Uebersicht aufnehmen. Dies Verfahren führt zu einem richtigeren Schlusse hinsichtlich der Genauigkeit von Richter's Resultaten, als z. B. alle Fischer'schen Zahlen zu halbiren, wo die stöchiometrische Zahl der Schwefelsäure der jetzt ihr beigelegten beinahe gleich wird; indem dann die einzige falsche Bestimmung das Aequivalentgewicht dieser Säure alle anderen Bestimmungen, auch wenn sie richtig sind, möglicher Weise ungenau erscheinen lassen kann. In der folgenden Tabelle sind also unter Fischer die von diesem Gelehrten aus Richter's Angaben abgeleiteten Aequivalentgewichte der verschiedenen Stoffe gegeben; unter Berzelius die von

diesem Gelehrten bestimmten und von uns als relativ richtig anerkannten; diese Äquivalentgewichtstafel von Richter und Fischer. 1802.  
dann ist noch das Verhältniß beider Angaben zu einander beigefügt <sup>1)</sup>.

Basen.	Ri- scher.	Berze- lius.	Verhält- niß.	Säuren.	Ri- scher.	Berze- lius.	Verhält- niß.
Thonerde	525	214	0,408	Flußß.	427	134	0,314
Magnesia	615	258	0,420	Kohlenf.	577	276	0,478
Ammoniak	672	327	0,487	Salzf.	712	343	0,482
Kalk	793	356	0,449	Dralsf.	755	453	0,600
Natron	859	391	0,455	Phosphorf.	979	446	0,456
Strontian	1329	647	0,487	Ameisensf.	988	465	0,471
Kali	1605	590	0,368	Schwefelsf.	1000	501	0,501
Baryt	2222	957	0,431	Bernsteinsf.	1209	631	0,522
				Salpetersf.	1405	677	0,482
				Eßigsf.	1480	643	0,434
				Citronensf.	1683	731	0,434
				Weinsteinf.	1694	831	0,491

Wären die Richter'schen Zahlen so genau, wie die Berzelius'schen, so müßten sich die Verhältnisse in der letzten Columne der obigen Tabelle übereinstimmend ergeben. Es ist dies nicht der Fall, aber man sieht doch aus der annähernden Uebereinstimmung, daß für viele Substanzen in der obigen Tabelle die Äquivalentgewichte ziemlich richtig bestimmt sind.

<sup>1)</sup> Zu der Vergleichung mit Berzelius' stöchiometrischen Zahlen ist noch Folgendes zu bemerken. Als Äquivalentgewicht für die Thonerde ist  $\frac{1}{3}$  ( $Al_2O_3$ ) genommen, weil Richter die Gewichtsmenge bestimmte, die sich mit 1 Äquivalent Schwefelsäure verbindet; für das Ammoniak  $N_2H_3O$ , aus demselben Grunde; bei der Flußsäure und der Salzsäure die Zahlen für die früher angenommenen hypothetisch wasserfreien Säuren, ( $Fl_2 - O$ ) und ( $Cl_2 - O$ ), weil Richter suchte, wie viel Säure sich mit 1 Äquivalent Basis (Kalk oder Kali) verbindet; für die Phosphorsäure  $\frac{1}{2}$  ( $P_2O_5$ ), weil Richter bestimmte, wieviel Säure im Perlsalz und in dem damit gefällten Bleisalz u. s. w. mit 1 Äquivalent Basis verbunden ist. — Fischer hatte auch noch in die obige Tafel »Zettsäure« mit aufgenommen; nach dem damaligen Zustande der Kenntnisse läßt sich für die mit diesem Namen bezeichnete Substanz keine Vergleichung anstellen.

Richter's stöchiometrische Untersuchungen.

Gleich nachdem Fischer die Richter'schen Resultate in Eine Reihe zusammengefaßt hatte, ergriff Richter selbst diese Art der Darstellung, und 1803 publicirte er eine vollständigere Tabelle. Ich gebe hier von seinen Angaben nur die wichtigsten, und die nicht schon in der eben mitgetheilten Fischer'schen Tabelle befindlich sind, und füge für diese ebenfalls die Vergleichung mit den Berzelius'schen Zahlen bei. In der 1803 von Richter gegebenen Tabelle befinden sich sehr viele Körper, für welche er entweder damals noch nothwendig falsche Resultate finden mußte, oder für welche eine Vergleichung schwer ist, insofern die Bezeichnung, wie die Bestimmung derselben überhaupt, ungenau ist, so z. B. wenn er von Metallalkalen spricht, in Hinsicht auf metallische Substanzen, die verschiedene Oxydationsstufen haben, und welche letzteren man doch damals noch nicht gehörig sonderte. Ich beschränke mich daher hier nur auf wenige vorzüglich wichtige Metalloryde.

Metallalkal.	Richter.	Berzelius.	Verhältniß.
Zinnalkal	1348	503	0,373
Kupferalkal	1416	496	0,350
Bleialkal	3592	1394	0,388
Silberalkal	3728	1452	0,389

Die Zahlen in der letzten Columne stimmen unter einander ziemlich überein; die Verhältnismengen, in denen sich Zinn-, Kupfer-, Blei- und Silberoxyd äquivalent sind, hatte also Richter ziemlich richtig bestimmt. Aber die Verhältniszahlen in der letzten kleinen Tabelle weichen von denen in der vorhergehenden größeren Tabelle bedeutend ab, woraus hervorgeht, daß also Richter's Angaben in der Beziehung unrichtig sind, wieviel von einem Alkali oder einer Erde dazu gehört, um ein gewisses Gewicht eines Metalloryds in einer Verbindung zu ersetzen.

Das im Vorstehenden Enthaltene genügt wohl, um über Richter's Kenntnisse in der Stöchiometrie einen Begriff zu geben, um einsehen zu lassen, bis zu welchem Punkte durch seine Arbeiten diese Lehre gefördert wurde. Doch fanden seine Arbeiten zu seiner Zeit auch nicht den geringsten Eingang bei den Chemikern; seine Schriften blieben unbeachtet. Die erstere der oben angeführten stöchiometrischen Tabellen theilte Berthollet

1803 in seiner *statique chymique* mit; auch in Frankreich wurde sie indeß wenig beachtet. Die Ursache hiervon habe ich schon angegeben; Richter selbst trug zum Theil die Schuld daran, daß seinen Arbeiten keine Aufmerksamkeit geschenkt wurde, durch zu viele Hypothesen und unverständliche Ausdrucksweise; die Zeitumstände endlich, wo überhaupt so viel Neues in der Chemie zu beachten war, was von anerkannten Autoritäten verhandelt wurde, waren noch mehr hinderlich. Aber es war noch ein Umstand, der wesentlich dazu beitrug, daß seinen Arbeiten nicht die Wichtigkeit beigelegt wurde, welche sie verdienten, und diesen Umstand müssen wir hier ausführlicher in seiner Erledigung besprechen. Richter setzte voraus: die Säuren verbinden sich mit den Basen und Kalken nur in bestimmten Verhältnissen zu neutralen Salzen; Neutralität existirt bei reinen Salzen, bei löslichen wie bei unlöslichen, nur für Ein Mischungsverhältniß. Aber diese Voraussetzung wurde im Anfang des 19. Jahrhunderts nicht allgemein als richtig anerkannt, und so lange diese Frage nicht entschieden war, mußte jedes Urtheil über die Gültigkeit der Richter'schen Geseze suspendirt bleiben. Diese Streitfrage fiel unter die allgemeinere: ob überhaupt der Begriff einer chemischen Verbindung bestimmte und constante Zusammensetzung einschließt, indem zu jener Zeit außer den Salzen noch mehrere andere Reihen von Verbindungen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung genauer erforscht wurden, und also in den Kreis der Untersuchung gezogen werden konnten.

Wir wollen die Meinungen der in den letzten Jahren des 18. Jahrhunderts geltenden Autoritäten, so weit sie hierher Bezug haben, zusammenstellen.

Ansichten der Chemiker um 1800 über die Constanz der Verbindungsverhältnisse.

Bergman hatte die Ansicht, daß alle chemischen Verbindungen auch solche in bestimmten Proportionen sind, nicht sowohl ausgesprochen, als vielmehr gar nicht in Zweifel gezogen. Seine umfassenden Arbeiten über die quantitative Zusammensetzung der Salze, seine Bemühungen, den Gehalt an Phlogiston in den verschiedenen Metallen zu bestimmen, zeigen unwiderleglich, daß er der Meinung war, sämtliche chemische Verbindungen könnten nur nach einem einzigen, oder doch nur nach sehr wenigen, aber constanten, Zusammensetzungsverhältnissen der Bestandtheile erfolgen.

Lavoisier gleichfalls hatte diese Frage nie in Zweifel gestellt. Seine musterhaften Bestrebungen, die quantitative Zusammensetzung so vieler Körper zu bestimmen, wären ganz zwecklos gewesen, sobald er der Ansicht

Ansichten der Chemiker um 1800 über die Constanz der Verbindungsverhältnisse.

gebuldigt hätte, die Bestandtheile derselben könnten in allen möglichen Verbindungen zusammentreten. Er betrachtete sogar den Umstand, daß chemische Verbindungen nur in wenigen und bestimmten Proportionen stattfinden können, als ein wesentliches Kennzeichen einer chemischen Verbindung, die er als dissolution von der bloßen Lösung (solution) unterschied, bei welcher letzteren das Zusammensetzungsverhältniß variabel sei.

So schien es um 1800 allgemein angenommen, daß sich die Bestandtheile nur in wenigen und bestimmten Proportionen zu chemischen Verbindungen vereinigen, als nun Berthollet auftrat, und ganz das Entgegengesetzte lehrte. Ich habe die Grundzüge der Berthollet'schen Lehre schon Seite 317 ff. dieses Theiles mitgetheilt, und es genügt also, darauf zu verweisen und nur hier noch einmal hervorzuheben, daß nach Berthollet sich die Bestandtheile zu wahren chemischen Verbindungen vereinigen können entweder in allen Verhältnissen, oder in gewissen Grenzen, die ihren Ursprung haben erstens in der Eigenschaft der chemischen Verwandtschaft, daß die Kraft, mit der ein Bestandtheil der Verbindung den andern festhält, in dem Grade abnimmt, als die Menge dieses andern Bestandtheils wächst, und zweitens in der Cohäsion der Bestandtheile und der gebildeten Verbindung oder der Elasticität derselben, zweier mit der Temperatur variirenden Kräfte. Berthollet's Autorität, und der ausgezeichnete Scharfsinn, womit er diese Meinungen entwickelte, verschafften ihnen viele Anhänger.

Aber gleichzeitig, während Berthollet seine Ansichten durchzuführen suchte, bemühte sich Proust zu zeigen, daß allerdings die chemischen Verbindungen nur in wenigen und bestimmten Verhältnissen der Bestandtheile statthaben. In einer Reihe ausgezeichneten Arbeiten, welche den Jahren 1801 — 1808 angehören, zeigte er, daß die Bildung der Dryde, der Schwefelverbindungen und der Salze ganz allgemein an feste und unveränderliche Verbindungsverhältnisse gebunden ist; daß scheinbare Ausnahmen hiervon nur auf mechanischer Mengung von Verbindungen in festen Proportionen beruhen. Dieses Gesetz der bestimmten Proportionen sprach Proust zuerst 1801 für die Dryde aus: *Les proportions toujours invariables, ces attributs constans, qui caractérisent les vrais composés de l'art, ou ceux de la nature, en un mot, ce pondus naturae, si bien vu de Stahl; tout cela, dis-je, n'est pas plus au pouvoir du chimiste que la loi d'élection qui préside a toutes les combinaisons.* Anfangs glaubte

Proust, daß sich zwei Bestandtheile nur in einem einzigen oder höchstens in zwei Verbindungsverhältnissen vereinigen können; später jedoch, wo er bei einzelnen Metallen drei Drydationsstufen kennen lernte, betrachtete er die mittlere als aus der Vereinigung der beiden äußersten in Einem Zusammensetzungsverhältnisse hervorgehend. (Vergl. Theil I., Seite 358.)

Ansichten der Chemiker um 1800 über die Constanz der Verbindungsverhältnisse.

Verschiedene Verbindungen können sich nach Proust in unbestimmten Verhältnissen mit einander mischen, aber das Product dieser Vereinigung ist keine chemische Verbindung; es ist eine Lösung. So unterschied Proust die wahren chemischen Verbindungen (nach ihm combinaisons), die nur in bestimmten und constanten Proportionen zusammengesetzt sind, von den Lösungen (nach ihm dissolutions, obgleich Lavoisier mit diesem Worte den entgegengesetzten Begriff verbunden hatte), die in variablen und allmählig wechselnden Verhältnissen statthaben können.

Berthollet's und Proust's Ansichten waren sich also geradezu entgegengesetzt; ein wissenschaftlicher Streit erhob sich unter ihnen, welcher mit der vollkommenen Entscheidung dieser Frage geendigt hat. Proust's Arbeiten begannen im Jahre 1801; für die Dryde wie für die Schwefelmetalle stellte er da bereits die Schlüsse auf, die ich oben mittheilte. Berthollet erwähnte in seiner Statique chymique dieser Arbeiten von Proust mißbilligend, und forderte diesen gewissermaßen zu einer Kritik auf, welche auch den in der Statique chymique geäußerten Ansichten gleich nach ihrem Erscheinen (im Jahre 1804) ausgezeichnet zu Theil wurde. Der Streit zwischen Berthollet und Proust, was Scharfsinn und wissenschaftlichen Anstand angeht, von beiden Theilen gleich ausgezeichnet geführt, zog sich hin bis zum Jahre 1808, welchen Zeitpunkt man als den betrachten kann, wo allgemein chemische Verbindungen als solche, denen bestimmte unabänderliche Zusammensetzungsverhältnisse zukommen, angesehen wurden.

Aber schon früher, während der Dauer des Streites zwischen Berthollet und Proust, hatten einzelne Chemiker diese Ansicht angenommen, und Folgerungen gezogen, welche die von Proust empirisch aufgefundenen Thatsachen einer allgemeineren Betrachtungsweise unterordneten. Es war dies besonders Dalton, der in seiner atomistischen Theorie das Gesetz der bestimmten Proportionen auf eine theoretische Grundlage zurückzuführen suchte.

Proust hatte ausgemittelt, daß, wenn zwei Bestandtheile sich in mehrfachen Verhältnissen verbinden, dieses sprungweise, ohne allmähliche

Zwischenglieder, geschieht. Aber er hatte seine Resultate stets in einer Art ausgedrückt, welche ihm das Vorhandensein eines wichtigen Gesetzes verdeckte; nämlich indem er immer zu bestimmen suchte, wieviel von den Bestandtheilen in 100 Gewichtstheilen der Verbindung enthalten ist. Nach dieser empirischen Bezeichnungsweise stellte er z. B. folgende Resultate auf.

	Kupferoxydul	Kupferoxyd	Zinnoxidul	Zinnoxid
Metall:	86,2	80	87	78,4
Sauerstoff:	13,8	20	13	21,6

Er dachte aber nicht daran, die Rechnung so zu führen, wieviel des einen Bestandtheils in den beiden Oxydationsstufen mit derselben Menge des andern vereinigt wäre, wo er folgende Resultate erhalten hätte, wenn er die Angabe der Zusammensetzung der niedrigeren Oxydationsstufe unverändert beibehalten hätte:

	Kupferoxydul	Kupferoxyd	Zinnoxidul	Zinnoxid
Metall:	86,2	86,2	87	87
Sauerstoff:	13,8	21,5	13	24

wo ihm vielleicht aufgefallen wäre, daß in den Oxydationsstufen des Zinns 24 ziemlich nahe = 2.13, und in denen des Kupfers 21,5 auch annähernd = 2.13,8 ist. Diese Betrachtungsweise, die verschiedenen Mengen des Einen Bestandtheils, welcher sich mit einem andern in verschiedenen Verhältnissen zu verbinden vermag, auf eine constante Gewichtsmenge des letzteren zu beziehen, versuchte zuerst Dalton.

Dalton untersuchte im Anfange dieses Jahrhunderts das sogenannte Sauerstoffgas und das Kohlenwasserstoffgas; er fand, daß auf dieselbe Gewichtsmenge Kohlenstoff in dem letzteren genau das Doppelte der Gewichtsmenge an Wasserstoff enthalten ist, als im ersteren. Er versuchte, ob sich diese Regelmäßigkeit in anderen ähnlichen Verbindungen wiederfinde, und fand sie an den Oxydationsstufen des Kohlenstoffs, den Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff u. s. w. bestätigt. — Dalton entdeckte also, daß wenn ein Bestandtheil sich in verschiedenen Gewichtsmengen mit derselben Gewichtsmenge eines andern Bestandtheils verbindet, die ersteren Gewichtsmengen unter einander einfache Multipla sind; er entdeckte das Gesetz der multiplen Proportionen.

Dalton suchte sich für diese Erscheinung eine theoretische Vorstellung zu schaffen. Er nahm an, alle Körper bestehen aus kleinen Theilchen, die

Dalton's stöchiometrische Untersuchungen.

keine weitere Zertheilung zulassen, aus Atomen; und Verbindung entstehe aus dem Aneinanderlagern sehr weniger Atome Eines Bestandtheils an sehr wenige Atome des andern. Als das am häufigsten Vorkommende nahm Dalton an, es verbinde sich 1 Atom des einen Bestandtheils mit 1 Atom des andern; in diesem Falle giebt das Zusammensetzungsverhältniß der Verbindung die relativen Gewichte von den Atomen der Bestandtheile.

Diese Vorstellungen Dalton's werde ich bei der besondern Betrachtung der atomistischen Theorie noch einmal zu besprechen haben. Die hier geäußerten Ansichten hatte er bereits im Jahre 1804 gefaßt, wo er sie einem andern englischen Chemiker, Thomson, mittheilte. Zu dieser Zeit hatte er auch bereits die Atomgewichte verschiedener Körper bestimmt, wobei er das des leichtesten, des Wasserstoffs, als Einheit annahm. Die Genauigkeit seiner damaligen Bestimmungen läßt sich aus folgender Tabelle ersehen, wo seine Angaben mit denen von Berzelius verglichen sind <sup>1)</sup>.

Substanz.	Dalton.	Berzelius.	Verhältniß.
Wasserstoff	1	12,5	12,5
Kohlenstoff	5	76,4	13,3
Stickstoff	5	88,5	17,7
Sauerstoff	6,5	100,0	15,4

Dalton's Atomgewichtstafel. 1804.

Die bedeutenden Abweichungen der letzten Columne, deren Zahlen bei richtigen Bestimmungen Dalton's unter sich gleich sein müßten, zeigen, wie ungenau dieser erste Versuch der Ermittlung von Atomgewichten war, und in der That lagen zu der damaligen Zeit noch zu wenig exacte Bestimmungen vor, als daß sie hätten genauer sein können. Doch hatte Dalton vollkommen eingesehen, welche Anwendung sich davon machen läßt; in dem Abschnitte über chemische Zeichen werde ich mittheilen, welchen Weg er einschlug, um mit Zugrundelegung der angegebenen Atomgewichte die Zusammensetzung verschiedener Verbindungen auszudrücken.

<sup>1)</sup> Ich habe hier und in dem Folgenden stets die Berzelius'schen Angaben als die richtigen zur Vergleichung beigelegt, obgleich einige derselben in der letzten Zeit Abänderungen erlitten haben. Es konnte dies um so mehr geschehen, als die Fehler, womit sie höchstens behaftet sind, jedenfalls nicht in Anschlag kommen gegen die Unrichtigkeiten der früheren Bestimmungen.

Dalton's stöchiometrische Untersuchungen.

Dalton's Ansichten wurden zuerst 1807 von Thomson in dessen System of Chemistry bekannt gemacht; in demselben Jahre noch erhielt des Ersteren Gesetz der multiplen Proportionen durch andere Gelehrte Bestätigung. Thomson und Wollaston untersuchten die neutralen und sauren kleeausen Salze, und fanden, daß die mit derselben Gewichtsmenge Basis darin verbundenen Mengen Säuren einfache Multipla unter einander sind. Wollaston zeigte besonders überzeugend, daß sich die Klee säure in verschiedenen Mengen mit derselben Quantität Kali verbinden kann, und daß sich diese Mengen genau verhalten wie 1 : 2 : 4; ferner daß in den verschiedenen Verbindungen der Kohlen säure mit Kali in der einen auf dieselbe Menge Kali gerade noch einmal so viel Säure enthalten ist, als in der andern. Diese That sachen richteten die Aufmerksamkeit der Chemiker in hohem Grade auf Dalton's Theorie. Im Jahre 1808 erschien nun des Letzteren Werk: New System of Chemical Philosophy, und hierin theilte er selbst die Grundzüge seiner Ansichten mit. Als eine bedeutende Erweiterung der stöchiometrischen Kenntnisse, welche wir Dalton verdanken, muß auch noch seine Entdeckung hervorgehoben werden, daß das Atomgewicht einer Verbindung durch die Summe der Atomgewichte ihrer Bestandtheile ausgedrückt ist, ein Resultat, daß ebensowohl aus seiner atomistischen Theorie hervorgeht, als auch von ihm in der Erfahrung nachgewiesen wurde.

In dem eben angeführten Werke theilte Dalton eine Tafel der Atomgewichte von 37 Substanzen mit, von welchen ich hier die der wichtigsten ausziehe, und ihnen wieder eine Vergleichung mit den zugehörigen Berzelius'schen Zahlen beifüge.

Dalton's Atomgewichtstafel. 1808.

Substanz.	Dalton.	Berzelius.	Verhältniß.	Substanz.	Dalton.	Berzelius.	Verhältniß.
Wasserstoff	1	12,5	12,5	Strontian	46	647,3	14,1
Stickstoff	5	88,5	17,7	Baryt	68	956,9	14,1
Kohlenstoff	5	76,4	15,3	Eisen	38	339,2	8,9
Sauerstoff	7	100,0	14,3	Zink	56	403,2	7,2
Schwefel	13	201,2	15,5	Kupfer	56	395,7	7,1
Bittererde	20	258,3	12,9	Blei	95	1294,5	13,6
Kalk	23	356,0	15,4	Silber	100	1351,6	13,5
Natron	28	390,9	13,9	Platin	100	1233,3	12,3
Kali	42	589,9	14,0	Quecksilber	167	2531,6	15,1

Es stimmen in dieser Tabelle die Zahlen der letzten Columne schon besser, als dies in der früheren der Fall war; sie kommen sich mit wenig Ausnahmen ziemlich nahe, und diese Ausnahmen beruhen meist auf einer andern Betrachtungsweise der Zusammensetzung, als wir sie jetzt anzunehmen gewohnt sind, und geben deswegen ein einfaches Submultiplum der sonst ziemlich constanten Verhältnißzahl. Wie Dalton mit Hülfe dieser Annahmen für die Atomgewichte der genannten Substanzen sich die Constitution der Verbindungen aus ihnen vorstellte, in Bezug darauf muß ich wieder auf den Abschnitt über chemische Zeichen verweisen.

Dalton's stöchiometrische Untersuchungen.

Wir sind jetzt mit der Betrachtung der Geschichte der Stöchiometrie bis zum Jahre 1808 gekommen, wir haben als Hauptpunkte der bis dahin gewonnenen Erkenntniß Richter's Gesetz der Proportionen, Dalton's Gesetz der multiplen Proportionen und des Letzteren Entdeckung, daß das Atomgewicht einer Verbindung durch die Summe der Atomgewichte ihrer Bestandtheile gegeben ist, kennen gelernt. Der chronologischen Ordnung nach müßten wir jetzt zu den Arbeiten von Gay-Lussac über die Verbindungsverhältnisse der Gase übergehen, die bald von dem größten Einfluß auf die Stöchiometrie wurden. Doch sei es erlaubt, um die Vervollkommnung der stöchiometrischen Tabellen im Zusammenhange zu verfolgen, hier gleich noch einige zusammenzustellen, die sich an Dalton's Arbeiten unmittelbar anschließen, und auf welche Gay-Lussac's bald zu erwähnende Entdeckung noch von keinem Einflusse war.

Dalton's Entdeckungen in der Stöchiometrie und die theoretischen Ansichten, welche er sich darüber bildete, beschäftigten bald die Aufmerksamkeit der Chemiker, von denen einzelne sich dagegen erklärten, während die meisten mit dem Zugeständniß der Richtigkeit der empirisch gefundenen Regelmäßigkeiten auch der theoretischen Ansicht Dalton's beitraten. Zu den frühesten Vertheidigern der atomistischen Theorie in England, Thomson und Wollaston, gesellte sich bald, noch 1807, H. Davy, der im Anfange der atomistischen Theorie keinen Beifall geschenkt hatte. Als er ihr zugetreten war, führte er für den von Dalton gebrauchten Ausdruck »Atomgewicht« eines Körpers die Bezeichnung »Proportionalzahl« ein; Wollaston gebraucht ein demselben Sinne den Ausdruck »Äquivalent«, welcher viel Beifall unter den Chemikern fand, die Dalton's Ansichten über die Ursachen der bestimmten Proportionen nicht theilten. — In Frankreich erfuhr Dalton's atomistische Theorie heftigen Widerspruch durch Berthollet

1808 in der Einleitung, welche dieser zu der französischen Uebersetzung von Thomson's Chemie schrieb, und es war dies nicht zu verwundern, da mit jener Theorie die von Berthollet über die Gewichtsverhältnisse, worin sich Bestandtheile zu Verbindungen vereinigen, geäußerten Ansichten schlechterdings nicht vereinbar waren. In Deutschland zeigten sich gleichfalls viele Chemiker, den dynamischen Ansichten über die Materie zugethan, Dalton's atomistischer Theorie abgeneigt; die empirischen Resultate desselben, das Statthaben bestimmter Proportionen, in welchen sich die Elemente unter einander vereinigen, wurde indeß anerkannt, und die Ermittlung dieser Proportionen, die Bestimmung der Atomgewichts- oder Aequivalentenzahlen zu einem der wichtigsten Gegenstände der chemischen Forschung.

Nach Dalton war es zunächst Thomson, der eine Tafel der Aequivalentgewichte für 23 Säuren und Basen berechnete und bekannt machte, und zwar in dem 1810 erschienenen V. Bande seines System of Chemistry. Um über die Genauigkeit urtheilen zu lassen, welche zu dieser Zeit die stöchiometrischen Bestimmungen hatten, hebe ich folgende Angaben der wichtigeren Substanzen aus, und füge die Vergleichung mit Berzelius' Zahlen wieder bei <sup>1)</sup>.

Basen.	Thomson.	Berzelius.	Berzelius.	Säuren.	Thomson.	Berzelius.	Berzelius.
			Verhältniß.				Verhältniß.
Baryt	63	956,9	15,2	Weinsteins.	45,7	830,7	18,2
Strontian	37,6	647,3	17,2	Drals.	39,5	452,8	11,5
Kali	38	589,9	15,5	Eßigs.	36	643,2	17,9
Natron	23,3	390,9	16,7	Citronens.	35,1	730,7	20,8
Kalk	21,8	356,0	16,3	Salpeters.	34	677,0	19,9
Bittererde	17,6	258,3	14,7	Bernsteins.	32,5	630,7	19,4
				Schwefels.	31	501,2	16,2
				Phosphors.	22	446,1	20,3
				Salz.	18	342,6	19,0
				Kohlens.	16,5	276,4	17,0
				Flußs.	11,5	133,8	11,7

<sup>1)</sup> Hinsichtlich der Zahlen für Phosphorsäure, Salzsäure und Flußsäure verweise ich auf das in der Note zu Fischer's Tafel, Seite 365, Gesagte.

Aus den Differenzen zwischen den Zahlen der letzten Columnen läßt sich absehen, wie ungenau noch alle stöchiometrischen Bestimmungen um 1810 waren.

Viel genauer und reichhaltiger war eine Tabelle, die kurz nach dieser Zeit von Wollaston zusammengestellt wurde. Wollaston beschäftigte sich namentlich um 1813 viel mit den Atomgewichten, oder wie er sie nannte, Aequivalentgewichten. Um die Rechnung mit denselben zu erleichtern, construirte er seine synoptische Scale der chemischen Aequivalente, indem er die schon bekannten logarithmischen Rechenstäbe zu chemischen Aequivalentenscalen einrichtete, und so ein Mittel in die Hand gab, die Resultate aller vorkommenden Rechnungen mit Aequivalentgewichten auf ganz mechanische Art zu finden. Diese mechanischen Einrichtungen wurden zu jener Zeit mit Beifall aufgenommen, und mancherlei Verbesserungen und Abänderungen an ihnen angebracht; sie geriethen jedoch bald in Abnahme, sobald die Atomgewichte schärfer bestimmt wurden, und ihre Anwendung also die Ableitung genauere Resultate gestattete, als die mechanische Verrichtung noch geben konnte.

Wollaston's Tabelle vom Jahre 1814 läßt uns sogleich einen bedeutenden Fortschritt in der Bestimmung der Atomgewichte erkennen. Sie war aus den besten damaligen Bestimmungen (meist aus denen anderer Chemiker, worunter viele auch bereits von Berzelius), abgeleitet. Wollaston wich darin von Dalton ab, daß er nicht wie dieser als Einheit das Atomgewicht des Wasserstoffs wählte, sondern das des Sauerstoffs = 10 setzte, und darauf die Atomgewichte der anderen Substanzen bezog. Wollaston's Tabelle war schon viel vollständiger als die Dalton's; sie umfaßte die Atomgewichte vieler einfachen Körper, und die Constitution und Atomgewichte vieler Basen, Säuren und Salze. Ich theile von seinen Angaben hier die wichtigsten mit; eine Vergleichung mit den Berzelius'schen Zahlen ergibt sich leicht, da Beider Darstellung nur darin abweicht, daß bei Wollaston das Atomgewicht des Sauerstoffs = 10, bei Berzelius = 100 angenommen ist.

Wollaston's Atomgewichtstafel. 1814.

Substanz.	Wolla- ston.	Berze- lius.	Substanz.	Wolla- ston.	Berze- lius.
Wasserstoff	1,32	12,5	Kalium	49,1	489,9
Sauerstoff	10,00	100,0	Bittererde	24,6	258,3
Wasser	11,32	112,5	Calcium	25,46	256,0
Kohle	7,54	76,4	Strontian	63	647,3
Schwefel	20,00	201,2	Baryt	97	956,9
Phosphor	17,40	196,2	Eisen	34,5	339,2
Stickstoff	17,54	177,0	Kupfer	40	395,7
Chlor	44,1	442,6	Zink	41	403,2
Kleesäure	47,0	452,8	Quecksilber	125,5	1265,8
Ammoniak	21,5	214,5	Blei	129,5	1294,5
Natrium	29,1	290,9	Silber	135	1351,6

Es ist hier nur zu der Bestimmung des Atomgewichts des Phosphors die Bemerkung zu machen, daß Wollaston in der Phosphorsäure auf 1 Aequivalent Phosphor 2 Aequivalente Sauerstoff annahm. — Die anderen in der Tabelle vorkommenden Verbindungen betrachtete er schon meist ganz so, wie es jetzt noch der Fall ist.

So waren um 1814 schon die Atom- oder Aequivalentgewichte der Körper in einer Weise festgestellt, welche von den jetzt gebrauchten sich nur in der Beziehung unterschieden, daß die einzelnen Zahlenwerthe nicht ganz so genau waren, und daß die Bestimmungen ganz empirisch diejenigen Gewichtsverhältnisse ausdrückten, nach welchen sich die Constitution der Verbindung am einfachsten ergab. Diese Gewichte wurden von Einigen als die wahren relativen Gewichte der Atome der Körper angesehen, aber für keine Klasse von Körpern wurde bei den obigen Bestimmungen eine andere Betrachtungsweise geltend gemacht, welche als Beweis hätte hinzutreten können, daß die so gefundenen Aequivalentgewichte auch wirklich die Atomgewichte sind. Ein neuer Gesichtspunkt wurde möglich, nachdem schon 1808 Gay-Lussac ein einfaches Gesetz über die Verbindungsverhältnisse der Gasarten hatte kennen lehren. Die näheren Umstände dieser Entdeckung, die der Stöchiometrie ganz angehört, haben wir nun zu betrachten.

Die ersten Versuche, die Raumverhältnisse zu bestimmen, in welchen sich zwei Gasarten zu einer chemischen Verbindung vereinigen, datiren aus

den letzten Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts. Die Versuche von Priestley, welcher mittelst Salpetergas den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft zu bestimmen suchte, gehören weniger hierher. Lavoisier war der erste, der in dieser Beziehung genaue Untersuchungen anstellte. Bereits im Jahre 1783 untersuchte er in Gemeinschaft mit Laplace, in welchem Verhältniß sich Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser verbindet, und fand es 1 Volumtheil Sauerstoffgas zu 1,91 Volumtheilen Wasserstoffgas. Bei einer gleich darauf folgenden Wiederholung des Versuchs, die er gemeinschaftlich mit Meusnier anstellte, bestimmte er das Verhältniß wie 12 Raumtheile Sauerstoffgas zu 23 Raumtheilen Wasserstoffgas. Fourcroy, Bauquelin und Seguin fanden 1790, daß 100 Volumtheile Sauerstoffgas sich mit 205 Volumtheilen Wasserstoffgas zu Wasser vereinigen. Keiner von allen diesen dachte indeß daran, daß das Verhältniß der Volumtheile einfach 1 zu 2 sein könnte, obgleich die Resultate der Beobachtungen nur wenig davon abwichen. — Ebenso hatte schon 1785 Berthollet gezeigt, daß bei dem Zersetzen von 100 Volumtheilen Ammoniakgas die nun getrennten Bestandtheile 194 Volumtheile einnehmen, ohne zu bemerken, wie nahe dies Ausdehnungsverhältniß 1:2 ist. Auf diese Regelmäßigkeit in ihrer ganzen Wichtigkeit machte erst Gay-Lussac 1808 aufmerksam.

Bereits 1805 hatte dieser Gelehrte in Gemeinschaft mit Alexander von Humboldt gefunden, daß die Vereinigung von Sauerstoffgas mit Wasserstoffgas zu Wasser genau in dem Verhältniß von 1 Volumtheil des ersteren zu 2 Volumtheilen des letzteren Gases stattfindet. Auch Gay-Lussac indeß verallgemeinerte diese Bemerkung zu jener Zeit noch nicht, erst 1808 fand er, durch genaue Zerlegung vieler Verbindungen, deren Bestandtheile gasförmig sind, daß, wenn sich zwei Gase mit einander vereinigen, dies immer in der Art geschieht, daß die Volume der Bestandtheile, welche in der Verbindung enthalten sind, in einem einfachen Verhältniß zu einander stehen. Er zeigte, daß die Bildung des Wassers hierher gehört, insofern sich dabei 1 Volum Sauerstoffgas mit genau 2 Volumen Wasserstoffgas verbindet; er zeigte weiter, daß Salmiak durch die Vereinigung von 1 Volum Salzsäuregas mit genau 1 Volum Ammoniakgas entsteht, daß Fluorboron- gas sich in zwei Verbindungen mit Ammoniakgas verbindet, entweder zu gleichen Raumtheilen, oder in dem Verhältniß von 2 Volumtheilen des ersteren Gases auf 1 Volumtheil des letzteren; daß bei der Verbindung des

Untersuchungen über die Verbindungsverhältnisse der Gase.

Untersuchungen über  
die Verbindungs-  
verhältnisse d. Gase.

Kohlensäuregas das selbe Verhalten statthat. Ebenso zeigte er, daß Schwefelsäure entsteht durch Verbindung von 1 Volumtheil schwefliger Säure mit  $\frac{1}{2}$  Volumtheil Sauerstoff, und auch die Zusammensetzung des Ammoniaks ergab sich nun schon aus Berthollet's älteren Versuchen, die sein Sohn zu dieser Zeit wiederholte, als aus 1 Maaf Stickgas auf 3 Maaf Wasserstoffgas bestehend. Diese Gesetzmäßigkeit, daß, wenn sich ein gasförmiger Bestandtheil in mehreren Verhältnissen mit einem andern Gas verbindet, die Mengen des ersteren (nach Volum), welche zu derselben Volummenge des zweiten treten, einfache Multipla unter einander sind, wies Gay-Lussac damals besonders überzeugend für die Drydationsstufen des Stickstoffs nach. Er fand, daß die folgenden Verbindungen aus ihren Bestandtheilen (diese im Gaszustand gedacht) zusammengesetzt sind:

Stickoxydul	aus 2 Maaf Stickgas	auf 1 Maaf Sauerstoffgas
Stickoxyd	» 2 »	» 2 »
salpetrige Säure	» 2 »	» 4 »

Gay-Lussac zeigte ferner, daß das Volum des Products einer solchen Verbindung, wenn es gasförmig ist, zu der Summe der Volume der Bestandtheile in einem einfachen Verhältniß steht; daß es entweder der Summe der Volume der Bestandtheile gleich ist, oder  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{1}{3}$  . . . davon; wie z. B. im Ammoniak 1 Volum Stickgas und 3 Volume Wasserstoffgas (zusammen 4 Volume) zu 2 Volumen der Verbindung vereinigt sind, und salpetrige Säure sich bildet, indem 1 Maaf Stickgas sich mit 2 Maaf Sauerstoffgas zu 2 Maaf der Verbindung ( $\frac{2}{3}$  der Summe der Volume der Bestandtheile) vereinigt.

Die Regelmäßigkeiten, welche Gay-Lussac hinsichtlich der Verbindung gasförmiger Bestandtheile nachwies, wurden den Chemikern 1809 bekannt, wo sie Gay-Lussac in dem 2. Bande der Mémoires de la société d'Arcueil publicirte. Sie schienen anfangs mit Dalton's Ansichten nicht verträglich. Der Grund davon lag einfach darin, daß zu jener Zeit noch alle Bestimmungen der specifischen Gewichte der Gasarten sehr unvollkommen waren. Wenn es nach Dalton hinsichtlich der Zusammensetzung nach Gewicht allgemein wahr ist, daß chemische Verbindungen überhaupt nach einfachen Verhältnissen der Atomgewichte ihrer Bestandtheile zusammengesetzt sind, daß in Verbindungen nach mehrfachen Verhältnissen auf 1 Atomgewicht des einen Bestandtheils einfache Multipla des Atomgewichts des andern Bestandtheils enthalten sind — wenn es

andererseits nach Gay=Lussac wahr ist, daß solche Regelmäßigkeiten auch für die Verbindungen der Gase nach Volumen gelten — so läßt sich hieraus kein anderer Schluß ziehen, als daß Ein Volum eines Gases zugleich Ein Atomgewicht desselben ist, daß gleiche Volume verschiedener Gase im Verhältniß ihrer Atomgewichte schwer sind; daß also die specifischen Gewichte der Gase auch ihre Atomgewichte sind, oder doch in einem einfachen Verhältniß dazu stehen. Und wenn dies nicht der Fall ist, so müssen entweder Dalton's Gesetze oder die Gay=Lussac's ungültig sein. Die specifischen Gewichte der Gasarten waren aber damals im höchsten Grade unvollkommen ermittelt; von den einfachen Körpern kannte man nur drei im Gaszustand in Hinsicht auf ihre Dichtigkeit, und selbst bei diesen wenigen stimmten die damals als die besten angesehenen Dichtigkeitsbestimmungen nicht mit dieser Folgerung. Kann es unter diesen Umständen wundern, wenn Dalton, von der Richtigkeit seiner Ansichten überzeugt, Bedenken trug, die Folgerungen von Gay=Lussac's Versuchen anzuerkennen? In der That suchte Dalton in dem 1810 erschienenen 2. Bande seines *New System of Chemical Philosophy* zu widerlegen, daß eine solche Regelmäßigkeit hinsichtlich der Verbindung von gasförmigen Körpern statthabe, wie sie Gay=Lussac angezeigt hatte. Die letzteren indeß bestätigten sich bald allgemein (wenn die Genauigkeit, womit Gay=Lussac's Versuche angestellt waren, noch eine Bestätigung nöthig machte), und bald sah man auch ein, aus welchem Grunde die Uebereinstimmung zwischen Dalton's und Gay=Lussac's Gesetzen bisher zu mangeln schien.

Als der Chemiker, welcher vorzüglich die von Gay=Lussac entdeckten Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der Verbindungsverhältnisse gasförmiger Körper bei der Bestimmung der Gewichtsmengen, in welchen sich die Körper überhaupt vereinigen, zu Grunde legte, ist Berzelius zu nennen. Berzelius ist als der Schöpfer des heutigen Zustandes der Stöchiometrie zu betrachten; ebenso wie in dem theoretischen Theil der Stöchiometrie (den ich gleich in der Geschichte der atomistischen Theorie abhandeln werde), hat er auch in dem experimentellen Vorzügliches geleistet. Kein anderer hat, so wie er, die von Richter, Dalton und Gay=Lussac für verhältnißmäßig wenig Verbindungen aufgefundenen Gesetze zu bestätigen, zu verallgemeinern und erweitern gewußt, keiner sich um die sorgfältige Bestimmung

Untersuchungen über  
die Verbindungs-  
verhältnisse d. Gase.

Berzelius'  
stöchiometrische  
Untersuchun-  
gen.

Berzelius' stöchiometrische Untersuchungen.

der dabei in Betracht kommenden Zahlenverhältnisse so viel Verdienst erworben, als Berzelius.

Berzelius' Arbeiten fingen weit früher an, als bis wohin wir in dem Vorhergehenden bereits die Fortschritte der Stöchiometrie verfolgt haben, und an der Entwicklung bis zu diesem Zeitpunkt hatte er bereits wichtigen Antheil, wie denn besonders in der Seite 376 mitgetheilten Tabelle von Wollaston viele Bestimmungen ihre Richtigkeit der Genauigkeit der Analysen von Berzelius verdanken, aus denen sie abgeleitet sind.

Berzelius wurde zu Untersuchungen über diesen Gegenstand geführt, als er die erste Auflage seines Lehrbuchs der Chemie (welche 1808 erschien) bearbeitete, und zu diesem Behuf unter anderen wenig gelese- nen Werken auch Richter's Schrift »über die neueren Gegenstände der Chemie« durchging. Berzelius' durchdringender Geist sah sogleich die lange verkannte Wichtigkeit der Richter'schen Betrachtungsweise ein, er sah, daß diese Betrachtungsweise ein Mittel in die Hand giebt, aus der genauen Analyse einiger Salze die Zusammensetzung aller anderen Salze, welche aus den ersteren durch wechselseitige Zersetzung unter Beibehaltung der Neutralität gebildet werden können, mit Sicherheit abzuleiten. Berzelius sah ein, daß die erste Grundlage zur Anwendbarkeit dieser Berechnungsmethode in möglichst scharfen Analysen einiger Salze gesucht werden muß; er begann an dieser Feststellung der stöchiometrischen Elemente zu arbeiten in einer Zeit (vor 1808), als weder Dalton's atomistische Theorie noch Gay-Lussac's Entdeckungen über die Verbindungsverhältnisse der Gase zur allgemeineren Kenntniß gekommen waren. Als Dalton's Entdeckung der multiplen Proportionen und der Gesetzmäßigkeit, daß das Atomgewicht einer Verbindung durch die Summe der Atomgewichte der darin enthaltenen Bestandtheile gegeben ist, Berzelius bekannt wurde, hatte er bereits unter den schon gewonnenen Resultaten seiner Analysen viele, welche diese Ansichten auf eine ausgezeichnete Weise bestätigten. Und indem Berzelius alle seitdem in das Gebiet der Stöchiometrie fallenden Entdeckungen in das Bereich seiner Arbeit aufnahm, und selbst mehrere der wichtigsten Regelmäßigkeiten entdeckte, gewannen seine Untersuchungen über diesen Gegenstand eine solche Ausdehnung, wie kaum je irgend ein anderer Chemiker einen einzelnen Zweig der Chemie umfassend behandelt hat.

Berzelius, nicht mit den vagen Uebereinstimmungen zwischen Rechnung und Erfahrung zufrieden, welche für Richter und Dalton in

vielen Fällen genügend waren, um die Existenz von Naturgesetzen für erwiesen zu erachten, fand im Gegentheil in den Differenzen zwischen den unmittelbaren Ergebnissen der Analyse und der aus einigen früher bestimmten Elementen geführten Rechnung die Wegweiser, welche ihn zu einer hinreichend scharfen Ausmittelung aller in der Stöchiometrie vorkommenden Zahlengrößen leiteten. Er sah in jeder, noch so kleinen, Differenz das Kennzeichen eines begangenen Beobachtungsfehlers, aber durch häufige Wiederholung der Versuche nach verschiedenen Methoden lernte er die begangenen Fehler kennen und vermeiden; indem er so zeigte, nach welchen Methoden man arbeiten muß, um die Resultate von Analysen in vollkommene Uebereinstimmung mit der theoretischen Berechnung zu bringen, hob er die analytische Chemie zu einer Stufe der Vollkommenheit, welche sie ohne diese scharfe Controle, ohne seinen Scharfsinn in der Auswahl der zweckmäßigsten Methoden und in der Auffindung neuer Hülfsmittel und ohne seine bewundernswürdige Ausdauer nie erreicht hätte.

Von den vielen wichtigen Wahrnehmungen, welche Berzelius bei diesen Untersuchungen machte, erwähne ich hier, als der Zeit nach der ersten, derjenigen über das Verhältniß der Sauerstoffmengen der Basen und Säuren in neutralen Salzen. Daß das Sättigungsvermögen der Metalloxyde von ihrem Sauerstoffgehalt abhängt, hatte schon Richter gefunden; durch Davy's Entdeckung, daß auch die Alkalien Metalloxyde sind, wurde in dieser Beziehung weiteren Forschungen die Bahn eröffnet, und Berzelius zeigte 1810 durch die genauesten Untersuchungen, daß allgemein bei Bildung eines Neutralsalzes eine bestimmte Menge von einer Säure immer in der sie sättigenden Basis dieselbe Menge Sauerstoff voraussetzt. Berzelius ging aber nun weiter zur Beantwortung der Frage, wie sich die Menge des Sauerstoffs in den Säuren zu der Menge einer Basis, welche sie sättigen, verhält; und schon 1811 wurde von ihm nachgewiesen, daß eine Säure in jedem Neutralsalze, das sie bildet, entweder eine gleiche Menge, oder doppelt, oder dreifach u. s. w. so viel Sauerstoff enthält, als die Basismenge, wodurch sie neutralisirt wird, daß also in den neutralen Salzen der Sauerstoff der Base ein Theiler ist für den Sauerstoff der Säure. Diese und andere Entdeckungen von Berzelius, daß z. B. wenn ein Schwefelmetall in ein schwefelsaures Salz oxydirt wird, das letztere neutral ist, u. s. w., trugen hauptsächlich dazu bei, die Wichtigkeit der stöchiometrischen Rechnungen in's rechte Licht zu setzen.

Verzelius' stöchiometrische Untersuchungen.

Kein anderer Chemiker hat die Gesetze der Stöchiometrie so fruchtbar zu machen gewußt, kein anderer hat sie in so vielen verschiedenen Fällen nachgewiesen, wo man weit entfernt war, derartige Regelmäßigkeiten vorzusetzen. Außer seinen zahlreichen Untersuchungen über Verbindungen der anorganischen Chemie, deren atomistische Constitution er aufzufinden sich bestrebte, waren besonders diejenigen Entdeckungen von ihm für die Chemie wichtig, daß auch alle organischen Substanzen nach den Regeln der Stöchiometrie zusammengesetzt sind, und daß die Producte des Mineralreichs ebenso eine bestimmte Regelmäßigkeit der Zusammensetzung befolgen, und sich ganz als chemische Verbindungen betrachten und classificiren lassen. Ueber diese Gegenstände findet sich die weitere Mittheilung des Historischen, wo von der Mineralogie als einer Hülfswissenschaft der Chemie gehandelt wurde, und wo die Entwicklung der organischen Chemie zu besprechen ist. Hier aber ist zunächst noch weiter auszuführen, wie Berzelius sich ein unvergängliches Verdienst dadurch erworben hat, daß er die Atomgewichte aller einfachen Körper, alle stöchiometrischen Elemente, durch genaue Versuche möglichst scharf festzustellen suchte. Seine Bemühungen in dieser Beziehung machten eine Reihe von Arbeiten nöthig, von einer Ausdehnung, wie sie kaum bei der Lösung irgend eines andern wissenschaftlichen Problems wieder vorkam, und er führte sie mit einer Genauigkeit aus, daß noch für lange Zeit seine Bestimmungen im Allgemeinen die leitenden sein werden. Mögen auch in neuester Zeit einige seiner Bestimmungen Berichtigungen erhalten haben, so sind doch diese nicht bedeutend; Berzelius hat wenigstens die Atomgewichte mit einer solchen Genauigkeit ausgemittelt, daß über die Constitution der Verbindungen kein Zweifel bleiben konnte; und welche andere Arbeit in der Chemie kann sich, mit Berücksichtigung der Zeit, wo sie angestellt wurde, mit der von Berzelius an Genauigkeit messen, welche andere Zahlenbestimmungen haben, trotz des raschen Fortschreitens dieser Wissenschaft, so lange sich volle Autorität zu behaupten gewußt?

Berzelius' Bestimmungen der Atomgewichte (die Arbeiten hierüber sind ursprünglich in dem 3. — 6. Theile seiner Abhandlungar [1810 — 1818] und in den Denkschriften der Stockholmer Akademie für diesen Zeitraum enthalten) gaben schon in dem Anfange seiner Untersuchungen Resultate, welche von denen seine Vorgänger oft bedeutend abwichen; seine späteren Untersuchungen berichtigten seine ersten, zeigten aber zugleich, wie gering

die Fehlergrenze auch bei diesen gewesen war. Ich habe oben angefangen, die Vervollkommnung der stöchiometrischen Tafeln von ihrer ersten Entstehung an dadurch zu zeigen, daß ich die verschiedenen Tabellen, wie sie hintereinander aufgestellt wurden, mittheilte. Es wird, um diese Uebersicht zu vollenden, angemessen sein, auch die Atomgewichtstafeln von Berzelius hier einzurücken, und ich wähle hierzu die erste vollständige, die er mittheilte (von 1815), und eine spätere gleichfalls von ihm ausgegangene (von 1826), welche letztere sich in den meisten Zahlen unverändert bis auf die neueste Zeit behauptet hat. Die minder wichtigen Elemente glaube ich hier auslassen zu dürfen.

Berzelius' Atomgewichtstafeln 1815 und 1826.

Substanz	Berzelius 1815	Berzelius 1826
Sauerstoff . . . . .	100	100
Schwefel . . . . .	201	201,2
Phosphor . . . . .	167,5	196,2
Muriaticum . . . . .	139,6	(142,6)
Fluoricum . . . . .	60	
Boron . . . . .	73,3	136,0 ( $\times \frac{1}{2} = 68,0$ )
Kohle . . . . .	74,9	76,4
Nitricum . . . . .	79,5	(77,0)
Wasserstoff . . . . .	6,64	6,24
Arsenik . . . . .	839,9	470,0 ( $\times 2 = 940,0$ )
Molybdän . . . . .	601,6	598,5
Chrom . . . . .	708,1	351,8 ( $\times 2 = 703,6$ )
Wolfram . . . . .	2424,2	1183,2 ( $\times 2 = 2366,4$ )
Tellur . . . . .	806,5	806,5
Antimon . . . . .	1613	806,5 ( $\times 2 = 1613,0$ )
Kiesel . . . . .	304,3	277,5
Platin . . . . .	1206,7	1215,2
Gold . . . . .	2483,8	1243,0 ( $\times 2 = 2486,0$ )
Quecksilber . . . . .	2531,6	1265,8 ( $\times 2 = 2531,6$ )
Silber . . . . .	2688,2	1351,6 ( $\times 2 = 2703,2$ )
Kupfer . . . . .	806,5	395,7 ( $\times 2 = 791,4$ )
Nickel . . . . .	733,8	369,7 ( $\times 2 = 739,4$ )
Kobalt . . . . .	732,6	369,0 ( $\times 2 = 738,0$ )
Wismuth . . . . .	1774	1330,3 ( $\times \frac{1}{3} = 1774$ )
Blei . . . . .	2597,4	1294,5 ( $\times 2 = 2589,0$ )
Zinn . . . . .	1470,6	735,3 ( $\times 2 = 1470,6$ )

Berzelius' Atom-  
gewichtstafeln  
1815 und 1826.

Substanz.	Berzelius 1815	Berzelius 1826
Eisen . . . . .	693,6	339,2 ( $\times 2 = 678,4$ )
Zink . . . . .	806,4	403,2 ( $\times 2 = 806,4$ )
Mangan . . . . .	711,6	355,8 ( $\times 2 = 711,6$ )
Aluminium . . . . .	343	171,2 ( $\times 2 = 342,4$ )
Magnesium . . . . .	315,5	158,4 ( $\times 2 = 316,8$ )
Calcium . . . . .	510,2	256,0 ( $\times 2 = 512,0$ )
Strontium . . . . .	1118,1	547,3 ( $\times 2 = 1094,6$ )
Baryum . . . . .	1709,1	856,9 ( $\times 2 = 1713,8$ )
Natrium . . . . .	579,3	290,9 ( $\times 2 = 581,8$ )
Kalium . . . . .	978,0	489,9 ( $\times 2 = 979,8$ )

Zu dieser Tabelle bemerke ich vorerst, daß in der Phosphorsäure Berzelius 1815 zwei Atome Sauerstoff annahm; daß Muriaticum, Fluoricum und Nitricum hypothetische Körper sind, welche nach Berzelius' früheren Ansichten die Säuren bilden, die beiden ersteren durch Verbindung mit 2 Atomen Sauerstoff die hypothetische Salzsäure und Flußsäure, die letztere durch Verbindung mit 6 Atomen Sauerstoff die Salpetersäure (und diesen Annahmen gemäß sind die aus den Angaben von 1826 abgeleiteten Vergleichen beigefügt).

In Hinsicht auf die Genauigkeit der einzelnen Zahlenbestimmungen, insofern sie von der größeren Geschicklichkeit und den vervollkommneteren Methoden zu analysiren abhängt, haben wir jetzt die stöchiometrischen Tabellen von ihrem ersten Anfange an bis zu unserer Zeit verfolgt; denn die meisten der in der zunächst vorhergehenden Tabelle enthaltenen Größen sind noch jetzt die allgemein angenommenen, und wenn auch einzelne Bestimmungen in der letzten Zeit noch genauer ausgeführt worden sind, als es Berzelius zu der Zeit möglich war, wo er die dahin gehörigen Versuche ausführte, so sind doch die neueren Resultate von denen, welche Berzelius auffand, nur wenig verschieden, sehr wenig im Verhältniß zu den Aenderungen, durch welche Berzelius alle vor seiner Zeit abgeleiteten Angaben berichtigte. In dieser Beziehung könnten wir uns nun von der Bestimmung der Atomgewichte wegwenden, aber wenn wir diese stöchiometrischen Tabellen aus verschiedenen Zeitpunkten betrachten, so sehen wir, daß unabhängig von der eben besprochenen Art der genaueren Zahlen-

bestimmung und der Willkürlichkeit, für welchen Körper man das Atomgewicht = 1 oder 10 oder 100 setzt, die Angaben für das Gewicht eines Atoms sich mannichfach ändern; daß z. B. Dalton in Bezug auf das Atomgewicht des Sauerstoffs das des Wasserstoffs doppelt so groß setzte, als Berzelius; daß 1815 bei vielen Metallen für das Gewicht eines Atoms gehalten wurde, was 1827 und später als das Gewicht von zwei Atomen angesehen wurde. Es führt uns dies darauf, zu untersuchen, nach welchen Grundsätzen man in den verschiedenen Zeiten für die Körper das relative Gewicht eines Atoms auszumitteln suchte. Wir haben dies in der Betrachtung der Theorien über die atomistische Constitution der Materie zu untersuchen, die das Vorhergehende vervollständigen muß, in welchem die empirische Erkenntniß der stöchiometrischen Geseze der hauptsächlichste Gegenstand der Berichterstattung war.

Die allgemeinen Betrachtungen darüber, ob die Materie aus kleinen, an sich untheilbaren, Körperchen zusammengesetzt sei, gehören mehr in das Gebiet der Philosophie, als in das der Chemie. Insofern wir hier hauptsächlich die Anwendung dieser Betrachtungsweise auf chemische Erscheinungen im Auge zu behalten haben, wird für die einer solchen Anwendung der Zeit nach vorhergehenden atomistischen Ansichten eine kurze Andeutung genügen.

Atomistische Theorie.

Die erste Aeußerung atomistischer Ansichten reicht vor die Zeit jeder wissenschaftlichen Erforschung der Chemie hinaus; in der griechischen Philosophie sind die ersten Keime dieser später für unsere Wissenschaft so fruchtbaren Idee zu suchen. Leucippus (500 vor Chr. Geb.) war, soweit die Geschichte darüber Auskunft giebt, der Erste, welcher in allen Körpern höchst feine, verschieden gestaltete und auch ihrem Wesen nach verschiedene kleinste Theilchen als Grundlage annahm; eine Folge der Verbindung der gleichartigen unter diesen kleinsten Theilchen sollte die Bildung größerer Massen derselben Substanzen sein. Diese Ansicht wurde hauptsächlich ausgebildet durch Epicur (345 — 274 vor Chr. Geb.), welcher zuerst diesen angenommenen kleinsten Theilchen die Bezeichnung »Atome« beilegte, und dadurch ihre Untheilbarkeit und Unveränderlichkeit aussprach. Das Wesentliche der atomistischen Betrachtungsweise, wie sie von Epicur ange deutet wurde, beruht also darin, daß nach ihr die gesammten Körper durch das Zusammentreffen gleichartiger Theilchen gebildet werden, und daß die Be-

Ansichten der griechischen Philosophen.

Atomistische Theorie. schaffendheit der Atome zugleich die Eigenschaften der daraus zusammengesetzten Körper bedingt.

Von dieser Zeit an zieht sich die atomistische Theorie durch viele Jahrhunderte durch, angenommen von bedeutenden Gelehrten, vielfach verdrängt von den Scholastikern, in deren Naturphilosophie die Zusammensetzung aller Körper aus materiellen Theilchen gelehrt wurde. — Die Chemiker bis zum 17. Jahrhundert haben wenig Bestimmtes darüber ausgesprochen, ob sie der atomistischen Theorie anhängen; derartige Gegenstände lagen meist nicht in dem Kreise ihrer Untersuchung. Einzelne indeß noch in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts gaben gelegentlich eine Ansicht zu erkennen, z. B. van Helmont, für welchen die atomi gas ob nimiam exiguitatem invisibiles sind, und der also doch Atome in den Körpern angenommen zu haben scheint.

Die atomistische Theorie gewann noch an Ansehen, als gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts sie Des Cartes <sup>1)</sup> zur Grundlage seiner Ansichten über das Wesen der Materie nahm. Er betrachtete die Materie als zusammengesetzt aus Atomen, die zwar an und für sich untheilbar sind, dem Begriffe nach aber als theilbar gedacht werden können, weil sie ausgedehnt sein müssen; und ohne Ausdehnung hält er nichts Materielles für denkbar. Nach Des Cartes sollen alle Atome, je nach ihrer verschiedenen Feinheit, in drei Kategorien zerfallen, und er versuchte die verschiedenen Eigenschaften verschiedener Körper durch ihren ungleichen Gehalt an Atomen von verschiedener Feinheit zu erklären. Endlich sollen diese Atome an sich keine Schwere haben, sondern diese erst durch ihre Lage und Bewegung gegen einander erhalten.

Weniger spitzfindig, aber den Naturerscheinungen mehr entsprechend und einen den heutigen Meinungen sich nähernden Versuch zu ihrer Erlä-

<sup>1)</sup> René Des Cartes (latiniſirt Cartesius) war 1596 zu La Haye en Touraine geboren. Seine Erziehung genoß er in dem Jesuitencollegium zu La Flèche; um seine Erfahrungskenntnisse durch Reisen auszubilden, wählte er den Militärstand, und machte mehrere Feldzüge in Deutschland mit. Später ließ er sich als Privatmann in Holland nieder, wo er indeß seiner metaphysischen Ansichten wegen mit den Geistlichen in heftige Streitigkeiten gerieth. Einer Einladung der Königin Christine von Schweden folgend, verlebte er seine letzten Jahre in Stockholm, wo er 1650 starb. Seine Leiche wurde 1666 nach Paris gebracht. Seine Schriften wurden zu Amsterdam 1690—1701 und wiederholt 1713 gesammelt herausgegeben.

rung gestattend, waren Boyle's gleichzeitige Ansichten. Er zuerst faßte atomistische Theorie.  
Boyle's Ansichten. den Begriff dessen auf, was wir jetzt unter einem chemischen Atome verstehen; er legte den Atomen oder Partikeln, wie er sie nannte, Schwere bei, und seine Betrachtungsweise hat namentlich für uns Interesse, weil er zuerst die Entstehung einer chemischen Verbindung aus der innigen Aneinanderlagerung der kleinsten Theilchen verschiedener Bestandtheile zu erklären suchte. Seite 307 dieses Theiles, wo von den Theorien über die Ursache der Verwandtschaft die Rede war, habe ich schon eine hierher bezügliche Stelle von ihm mitgetheilt, und in seinem Werke „Chemista scepticus“ (1661) finden sich noch mehrere dahin gehörige Stellen. Er stellt hier die Propositionen auf: Non videri absurdum concipere, in prima mixtorum corporum productione materiam illam universalem, ex qua ea inter ceteras universi partes constabant, in exiguas particulas, diversis magnitudinibus et figuris instructas, varieque motas, actu divisas esse; und über die Entstehung der chemischen Elemente (vergl. Seite 275): Neque esse impossibile, ex minutis his particulis quasdam ex minimis et vicinis hic illic in minutas massulas et quasi racemos fuisse associatas, suisque coalitionibus magnam copiam exiguorum ejusmodi primariorum concretorum, seu massularum copiam constituisse, quae in tales particulas, quae eas componebant, non facile poterant dissipari. So steht bei Boyle ein Partikularsystem ziemlich ausgebildet da, nach welchem jede Vereinigung auf Juxtaposition kleinster Theilchen beruht, und bei Bildung complicirterer Verbindungen sich zusammengesetzte Atome, wie sonst einfache, verhalten.

Auf den eben citirten Abschnitt von den Theorien über die Ursache der Verwandtschaft verweise ich auch, was die atomistischen Ansichten der ihm zunächst folgenden Chemiker angeht, ebenso wie ich Seite 324 bereits über den Versuch, im Gegensatz zu der atomistischen Theorie eine dynamische zu begründen, berichtet habe.

Die atomistische Theorie wurde für die Chemie aber erst von größter Wichtigkeit, und ihre Anwendbarkeit wurde erst außer allen Zweifel gesetzt, als die Chemiker sie nicht allein zur Erklärung der Entstehung einer chemischen Verbindung im Allgemeinen benutzten, sondern als sie anfangen, sie mit den Untersuchungen über die Gewichtsverhältnisse, in welchen sich die verschiedenen Körper verbinden, in Zusammenhang zu bringen.

Den ersten, aber noch sehr unvollkommenen Versuch in dieser Bezie-

Atomistische Theorie.  
Higgins' Ansichten.

hung hatte Higgins (Professor der Chemie zu Dublin) gemacht. In einer 1789 erschienenen Schrift »A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories« äußerte er, daß man die Körper als aus Theilchen oder Atomen zusammengesetzt ansehen könne, und daß die verschiedenen Drydationsstufen die Folge seien von der Verbindung verschieden vieler Atome Sauerstoff mit einem Atom des andern Bestandtheils. Diese Ansicht wurde nur gelegentlich erwähnt; keine Versuche lagen damals vor, durch welche sie hätte gerechtfertigt werden können; ihr Urheber selbst stellte keine an, um sie zu beweisen, und so muß Higgins' Meinung als eine unbegründete angesehen werden, die zudem auf alle folgenden derartigen Untersuchungen keinen Einfluß ausübte, also auch die spätere Entdeckung von Gesezmäßigkeiten in Bezug auf atomistische Zusammensetzung in keiner Weise als eine Folgerung aus Higgins' Andeutungen erscheinen läßt.

Richter hat über die theoretische Betrachtung der Verbindungsverhältnisse wenig mitgetheilt. Es findet sich bei ihm öfters der Ausdruck *Massentheilchen* gebraucht, um die Gewichtsmengen der Säuren und Basen zu bezeichnen, die mit einander in Verbindung treten. Obgleich diese Auffassung der später für den Begriff eines Atoms aufgestellten ziemlich entspricht, kann man doch Richter keinen Antheil an der Begründung der chemischen Atomtheorie zugestehen. Er hat die Aufstellung dieser Theorie wohl vorbereitet, aber er hat die Theorie selbst nicht ausgesprochen.

Dalton's atomistische Theorie.

Dalton war der Erste, der dies that, und zwar sogleich mit Anwendung auf die Zusammensetzung sehr verschiedenartiger Verbindungen. Zu dem, was hierüber schon Seite 370 bis 374 dieses Theiles angegeben wurde, haben wir hier noch Folgendes hinzuzufügen. Seine Theorie, wie er sie bereits 1804 aufgefaßt hatte, entwickelte er vollständiger zuerst 1808. Nach dieser sind alle Körper bis zu einer gewissen Grenze theilbar; darüber hinaus findet keine weitere Theilbarkeit Statt. Die letzten Producte der soweit als möglich fortgesetzt gedachten Theilung sind Atome, welche für dieselben Körper stets von gleichem Gewicht und von gleicher Größe sind. Die Atome der verschiedenen einfachen Körper sind verschieden schwer, wahrscheinlich auch verschieden groß. Jedes Atom ist mit einer Wärmesphäre umgeben; unmittelbare Berührung zweier Atome findet nie Statt, weder zwischen gleichartigen, noch zwischen ungleichartigen. Ob die Atome der verschiedenen einfachen Körper gleichgestaltet sind, steht dahin; aber da wir jedes Atom mit seiner zugehörigen Wärmesphäre als ein Ganzes betrachten

Können, so sind gewiß in diesem Sinne die Atome aller einfachen Körper kugelförmig, und auch die Gestalt eines durch Zusammentreten mehrerer verschiedenartiger Atome entstehenden kleinsten Theilchens einer Verbindung kann als sphärisch oder sich der sphärischen Form nähernd betrachtet werden, wenn man die Gestalt als durch die Wärmesphäre gegeben annimmt. Chemische Verbindung entsteht durch inniges Aneinanderlagern von Atomen verschiedener Körper zu einem eigenthümlichen neuen Atome. Die (zusammengesetzten) Atome einer Verbindung stehen weiter von einander ab, als die in einem Atome der Verbindung enthaltenen einfachen Atome unter sich entfernt sind. Chemische Analysis oder Synthesis ist nichts weiter als Trennung von auf diese Art innig vereinigten Atomen verschiedener Körper, oder Wiedervereinigung derselben. Bei Bildung einer chemischen Verbindung treten nur sehr wenige (meist Eins) Atome des einen Bestandtheils mit sehr wenigen (meist Einem) des andern zur Bildung eines Atoms der Verbindung zusammen. Die Mengen der in einem zusammengesetzten Atome enthaltenen elementaren Atome stehen also in einem einfachen Verhältnisse zu einander. Verbinden sich zwei Elemente nur in einem einzigen Verhältnisse, so ist zu vermuthen, daß sich 1 Atom des einen Bestandtheils mit 1 Atom des andern verbunden hat, und die Gewichtsmengen, in denen sie sich vereinigen, geben die relativen Gewichte der Atome der Elemente. Verbinden sich zwei Elemente A und B in verschiedenen Verhältnissen, so müssen die so entstehenden verschiedenen Verbindungen in folgender Reihe enthalten sein:

1 Atom A verbinden sich mit 1 Atom B zu 1 Atom einer Verbindung

1 „ A „ „ „ 2 „ B „ 1 „ „ „

2 „ A „ „ „ 1 „ B „ 1 „ „ „

1 „ A „ „ „ 3 „ B „ 1 „ „ „

3 „ A „ „ „ 1 „ B „ 1 „ „ „

und so fort.

Nach Dalton können sich weiter die so gebildeten Verbindungen wieder unter einander vereinigen, und zwar befolgen dann ihre (zusammengesetzten) Atome ganz dieselben Gesetze, welche eben für die (einfachen) Atome der Elemente entwickelt wurden. Das Gewicht eines Atoms von einer Verbindung ist durch die Summe der Gewichte der darin enthaltenen einfachen Atome bestimmt.

Dalton, der alle diese Ansichten zuerst aufstellte, muß demnach als der Erste betrachtet werden, der die relativen Gewichte der Atome (von ein-

fachen und von zusammengesetzten Körpern) zu bestimmen suchte, ebenso wie die Anzahl der einfachen Atome, welche ein zusammengesetztes Atom bilden, und die Anzahl von weniger zusammengesetzten Atomen, welche in ein mehr zusammengesetztes Atom eingehen; er hat zuerst die atomistische Constitution der Verbindungen untersucht. Higgins vindicirte zwar die Ehre dieser Entdeckung für sich, und seine Ansprüche fanden für kurze Zeit einen Vertheidiger in H. Davy, der von dem Ersteren überredet worden war, daß dieser wirklich zuerst das Gesetz der multiplen Proportionen und der atomistischen Constitution der Verbindungen ausgesprochen habe. Davy äußerte sich demgemäß zu Gunsten Higgins' in einer Vorlesung, welche er vor der royal society 1809 über das Chlor hielt; es hatte dies eine Discussion zwischen ihm und Thomson, dem unermüdblichen Vertheidiger dessen, was für Dalton zu wahren ist, zur Folge, in welcher sich Davy von seinem Irrthume überzeugte; und später, namentlich 1813, erkannte Davy den Dalton als den eigentlichen Entdecker jener Gesetzmäßigkeiten öffentlich an. — In Betreff von Dalton's Ansicht über die atomistische Constitution der Verbindungen müssen wir hier noch Einiges darüber angeben, wie er die relativen Gewichte der einfachen Atome zu bestimmen suchte, da die Annahmen hierüber die Basis aller Vorstellungen über die Constitution der Verbindungen bilden.

Als Grundsatz ging Dalton bei dieser Bestimmung davon aus, daß in Verbindungen von Bestandtheilen, welche sich nur in einem einzigen Verhältniß vereinigen, gleichviel Atome beider Bestandtheile anzunehmen seien. Demgemäß nahm er im Wasser 1 Atom Wasserstoff auf 1 Atom Sauerstoff an. Die oben, Seite 371 und 372 mitgetheilten Tabellen von 1804 und 1808 sind diesem Grundsatz gemäß aufgestellt. Diese Annahme indeß, mangelhaft schon aus dem Grunde, weil sie von der Zufälligkeit abhängt, ob eine Verbindung schon entdeckt ist oder nicht, wurde bald weniger berücksichtigt. Ein anderer Grundsatz, der ihn leitete, war der, daß in neutralen Salzen gleichviel Atome Säure und Basis enthalten sind. Dieser erhielt sich länger.

Ehe ich fortfahre, über die anderen Betrachtungsweisen zu berichten, welche man zur Bestimmung des relativen Gewichts der einfachen Atome anwandte, muß ich hier noch einer Annahme hinsichtlich der Atomgewichte erwähnen, die sich auch zuerst bei Dalton findet; die zwar keinen Einfluß hat auf die Ansicht über die Constitution einer Verbindung, wohl aber von

Untersuchungen über die Gewichte der elementaren Atome.

Wichtigkeit war in Beziehung auf die genaue Zahlenbestimmung der Atomgewichte. Diese Annahme will ich hier gleich vollständiger mit Anticipirung der späteren Forschungen abhandeln. Sie betrifft die Frage, ob alle Atomgewichte Multipla des kleinsten unter ihnen, des Wasserstoffs also, sind.

Im Anfange seiner Untersuchungen über die atomistische Theorie war Dalton nicht der Ansicht, daß alle Atomgewichte Multipla des kleinsten sind; in seiner 1804 an Thomson mitgetheilten kleinen Tabelle (S. 371) ist das Atomgewicht des Sauerstoffs, auf das des Wasserstoffs als Einheit bezogen, mit einem Bruche behaftet. In seiner späteren Tabelle von 1808 (Seite 372) sind hingegen alle Atomgewichte ganze Zahlen, sie sind alle Multipla von dem des Wasserstoffs. Doch findet sich bei Dalton nichts darüber mitgetheilt, ob dies seinen Ansichten nach so sein muß; die Ungenauigkeit der damaligen Analysen, ihre Abweichungen unter einander ließen aber wohl zu, die Atomgewichte in ganzen Zahlen auszudrücken, weil, auch im Fall sie nicht ganze Zahlen (auf das Gewicht des Wasserstoffatoms als Einheit bezogen) wären, die Unsicherheit der Analysen doch nicht die Bruchtheile mit Sicherheit zu bestimmen gestattete.

Später indeß wurde als allgemeines Naturgesetz aufgestellt, daß das Atomgewicht des Wasserstoffs ein Submultiplum von den Atomgewichten aller übrigen sei, und zwar war es vorzüglich der Engländer Prout, der 1815 diese Ansicht zu beweisen suchte. Prout selbst stellte wenig eigene Versuche an, um die Existenz dieses Gesetzes zu beweisen; es wurde indeß von vielen, namentlich englischen, Chemikern angenommen, und unter diesen hauptsächlich von Thomson vertheidigt. Dieser Chemiker, dessen frühere Angaben (vergl. seine Tabelle von 1810, Seite 374) nicht mit diesem Gesetze übereinstimmen, suchte von 1821 an durch zahlreiche Versuche seine Existenz darzuthun, und publicirte namentlich 1825 ein größeres Werk „An Attempt to establish the First Principles of Chemistry by Experiment“, worin er durch eine sehr große Menge von Versuchen die Richtigkeit desselben zu beweisen suchte. Die Methoden, welche er zu seinen Atomgewichtsbestimmungen gewählt hatte, waren indeß sehr unsicher, und da überhaupt seine Arbeiten nicht mit der gehörigen Genauigkeit ausgeführt zu sein schienen, so zog ihm dieses von Berzelius wiederholte und nachdrückliche Zurechtweisungen zu.

Berzelius seinerseits bemühte sich, die Frage durch genaue Experimente zu entscheiden. Von seinen früheren Bestimmungen (vgl. die Tabelle

Untersuchungen  
über die Gewichte  
der elementaren  
Atome.

von 1815, Seite 383) stimmten einige mit Proust's Ansicht, andere nicht, und 1821 erklärte er ohne vorgefaßte Meinung, daß, wenn sich gleich für Proust's Ansicht weder ein chemischer, noch ein physikalischer Grund einsehen lasse, so schließe dies doch nicht die Möglichkeit aus, daß sie in der Natur begründet sein könne. Berzelius äußerte damals, daß gerade die Körper von kleinerem Atomgewichte für die Entscheidung dieser Frage von Wichtigkeit seien, indem bei schwereren das Atomgewicht des Wasserstoffs ein so unbedeutender Bruch gegen das ihrige sei, daß nichts daraus geschlossen werden könne; namentlich erklärte er es für wichtig, das Atomgewicht der Kohle (welches er 1819 mit Dulong 6,12 mal so schwer als das von einem Doppelatom Wasserstoff gefunden hatte), möglichst genau zu bestimmen. — Im Jahre 1830 unternahm Berzelius eine Prüfung jener Ansicht durch eine genaue Bestimmung des Atomgewichts des Bleies. Er erklärte nach den unter einander sehr wohl übereinstimmenden Resultaten, daß für das Atomgewicht des Bleies diese Regelmäßigkeit nicht vorhanden sei, und daß die Proust'sche Hypothese von den Thatsachen vollkommen widerlegt werde.

Die Frage schien somit entschieden, um so mehr, als auch in England selbst, wo die Ansicht von Proust den meisten Beifall gefunden hatte, sie nunmehr von ausgezeichneten Analytikern für unstatthaft erklärt wurde. Dr. Turner <sup>1)</sup> hatte 1832 von der chemischen Section der Versammlung der englischen Naturforscher den Auftrag erhalten, darüber entscheidende Untersuchungen anzustellen, und er erklärte als Resultat seiner zahlreichen Versuche die Hypothese, daß alle Atomgewichte Multipla in ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs seien, für unvereinbar mit den besten Analysen, welche unsere Zeit aufzuweisen habe. Um so überraschender mußte es sein, als 1840 und in den folgenden Jahren Dumas für mehrere Körper den Beweis führte, daß trotz aller früheren Verneinungen ihre Atomgewichte doch einer derartigen Gesetzmäßigkeit sich unterordnen. Aber für andere Substanzen haben auch wieder die genauesten Untersuchungen dargethan,

<sup>1)</sup> Edward Turner war 1797 auf Jamaica geboren. Er studirte Medicin zu Edinburg und Chemie zu Göttingen unter Stromeyer; 1824 wurde er lecturer on chemistry zu Edinburg, und 1828 Professor dieser Wissenschaft an dem University College zu London, wo er 1837 starb. Seine Elements of Chemistry wurden noch zu seinen Lebzeiten sechsmal aufgelegt; die 7. Auflage gaben 1840 Liebig und Gregorj heraus.

daß ihre Atomgewichte mit der Annahme einer derartigen Regelmäßigkeit in Widerspruch stehen, und der jetzige Stand dieser Frage scheint mehr gegen die allgemeine Gültigkeit des Prout'schen Gesetzes als für dieselbe zu sprechen. Der Beweis der Richtigkeit desselben wäre von großer Wichtigkeit für die Chemie; nicht für die Kenntniß der atomistischen Constitution der Verbindungen, sondern für die ihrer procentischen Zusammensetzung, die sich absolut genau bestimmen ließe, falls Prout's Ansicht als gegründet nachgewiesen würde, während sie jetzt nur approximativ ermittelt werden kann.

Untersuchungen  
über die Gewichte  
der elementaren  
Atome.

Kehren wir nach dieser Abschweifung wieder zu der Betrachtung zurück, auf welche Weise man das relative Gewicht eines Atoms eines Körpers auszumitteln suchte. Dalton's Leitfaden hierbei, als relative Gewichte der Atome zweier Körper die anzunehmen, in deren Verhältniß sie sich vereinigen, wenn sie nur Eine Verbindung unter einander eingehen, wurde bald als zu unsicher verlassen. Gay-Lussac's Entdeckung über die Gesetzmäßigkeiten, welche hinsichtlich der Verbindung gasförmiger Körper stattfinden (vergl. Seite 377), leitete dazu, gleiche Volume der verschiedenen einfachen Gasarten als gleichviel Atome enthaltend anzusehen; eine Betrachtungsweise, welche durch physikalische Gründe unterstützt zu werden schien. Hiernach ist das Verhältniß der Atomgewichte der einfachen gasförmigen Körper durch das der specifischen Gewichte ihrer Gase gegeben. Dieser Ansicht huldigte hauptsächlich Berzelius, und auf seine Autorität hin wurden demgemäß Aenderungen in den Atomgewichten, wie sie von Dalton vorgeschlagen worden waren, allgemein angenommen.

Ich habe hier Berzelius' Ansichten zu schildern, wie er sie schon 1815 im Zusammenhange aussprach und seitdem weiter ausbildete. Er betrachtet wie Dalton die Materie als zusammengesetzt aus kleinsten Theilchen, die er, ohne auf die Streitfrage über die unendliche Theilbarkeit einzugehen, als untheilbar für mechanische Kräfte annimmt und als Atome bezeichnet. Es kann nach ihm in der Chemie auch nicht von Bruchtheilen solcher Atome die Rede sein. Früher (1815) nahm Berzelius an, die Atome aller Elemente seien sphärisch, und alle gleich groß, aber schon 1819 räumte er ein, daß die Atome der verschiedenen einfachen Stoffe von verschiedener Größe sein können, und suchte dieser letzteren Muthmaßung durch die Bemerkung eine Stütze zu geben, daß analog zusammengesetzte Verbindungen doch oft verschiedene Krystallgestalt haben. Nach ihm wird eine chemische Verbindung durch Zusammenlagerung von Atomen verschiedener einfacher

Stoffe gebildet, ebenso wie ein Aggregat durch Aneinanderlagerung von Atomen desselben Körpers entsteht; ein weiterer Unterschied zwischen Verbindung und Aggregat besteht nach ihm darin, daß im ersteren Falle eine elektrische Entladung der specifischen Polarität heterogener Atome erfolgt, welche zwischen homogenen Atomen nicht stattfinden kann.

Gehen wir nun über zu den Mitteln, welche Berzelius anwandte, um die Atomgewichte der einzelnen Körper festzusetzen. Für die gasförmigen Elemente nahm Berzelius an, gleiche Volume derselben enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleichviel Atome; er bezeichnete diese Betrachtungsweise, wonach bei solchen Gasen ihr Atomgewicht durch ihr specifisches Gewicht ausgedrückt sein muß, als Volumtheorie, mit deren Ergebnissen die Resultate der Untersuchungen über die atomistische Zusammensetzung der festen Körper, die er als Corpusculartheorie unterschied, in Uebereinstimmung zu bringen seien. (Nach der Volumtheorie mußte also Berzelius das Atomgewicht des Wasserstoffs [das des Sauerstoffs als gegeben angenommen] halb so groß setzen, als dies von Dalton angenommen worden war.)

Um nun für die nicht gasförmigen Elemente die Atomgewichte festzusetzen, stellte Berzelius um 1815 folgende Ansicht auf. Der Satz, daß die Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile einer Verbindung, welche sich nur in einem einzigen Verhältniß vereinigen, die relativen Gewichte der Atome der Bestandtheile geben, ist unsicher. Berzelius hat hauptsächlich den Grundsatz in der Stöchiometrie angewandt, von den entschiedensten Fällen auszugehen, hierfür die Annahmen festzusetzen, und die anderen Fälle nach der Analogie damit in Uebereinstimmung zu bringen. Eine Ansicht, die anfangs hauptsächlich die Atomgewichtsbestimmungen von Berzelius leitete, war die, daß in einem aus nur zwei Bestandtheilen zusammengesetzten Atome sich nothwendig von dem einen der Bestandtheile Ein Atom befinden müsse. Dies führte ihn z. B. dahin, in dem Eisenoryd, welches auf dieselbe Menge Eisen die  $1\frac{1}{2}$  fache Menge Sauerstoff enthält, wie das Eisenorydul, nicht 2 Atome Eisen auf 3 Atome Sauerstoff, und im Drydul 1 Atom Eisen auf 1 Atom Sauerstoff anzunehmen, sondern das Atomgewicht des Eisens doppelt so groß zu setzen, als es jetzt angenommen wird, das Eisenoryd als  $\text{Fe} + 3\text{O}$ , das Drydul als  $\text{Fe} + 2\text{O}$  zu betrachten, und die Unvollständigkeit dieser Reihe als eine Andeutung anzusehen, daß eine (noch unentdeckte) Drydationsstufe  $\text{Fe} + \text{O}$  existiren möge.

Der Analogie nach setzte er nun für alle Dryde, die ähnliche Salze bilden, wie das Eisenorydul, voraus, daß sie auf Ein Atom Metall zwei Atome Sauerstoff enthalten; und wir sehen so in der Tabelle von 1815 (Seite 383) für bei weitem die meisten Metalle das Atomgewicht doppelt so groß gesetzt, als es früher Dalton für viele derselben angenommen hatte, und es jetzt wieder allgemein angenommen wird. — Das Vorhergehende erklärt wohl hinlänglich die Grundsätze, auf welchen diese damaligen Atomgewichtsbestimmungen beruhten, und in dem Abschnitt über chemische Zeichen werde ich noch mehr Beispiele anführen, welche Berzelius' damalige Ansicht über die atomistische Theorie erläutern.

Untersuchungen  
über die Gewichte  
der elementaren  
Atome.

Wenige Jahre später (1818) räumte indeß Berzelius die Möglichkeit von Verbindungen der Art ein, daß darin 2 Atome des einen auf 3 Atome des andern Bestandtheils enthalten sein können, und daß möglicher Weise die Atomgewichte vieler Metalle auf die Hälfte der von ihm früher dafür gegebenen Zahlen herabzusetzen seien. Doch behielt er auch damals noch im Wesentlichen die 1815 gegebenen Bestimmungen bei. Nun aber wurden neue Entdeckungen gemacht, welche einen Zusammenhang zwischen dem Atomgewicht und noch anderen physikalischen Eigenschaften außer dem specifischen Gewicht im Gaszustand außer allen Zweifel setzten.

Die eine dieser Entdeckungen, über den Zusammenhang zwischen dem Atomgewicht und der specifischen Wärme der Elemente, wurde durch Dulong und Petit <sup>1)</sup> gemeinschaftlich gemacht. Diese Gelehrten fanden 1819, daß für die einfachen Körper die specifische Wärme dem Atomgewicht umgekehrt proportional ist; daß also dieselbe Quantität Wärme von den verschiedenen Elementen verschiedene Gewichtsmengen um denselben Temperaturunterschied erwärmen kann, und zwar Gewichtsmengen, die den Atom-

<sup>1)</sup> Alexis Therese Petit war 1791 zu Besoul geboren. Seine ersten Studien machte er in der Centralschule zu Besançon, bald aber ging er nach Paris, wo er in seinem 16. Jahre in die polytechnische Schule eintrat. Nach kurzer Zeit wurde er hier zum Repetiteur und an dem Collège Bourbon zum Professor der Physik ernannt; 1812 wurde ihm diese Lehrstelle an der polytechnischen Schule übertragen. Er starb schon 1820; durch seine physikalischen Forschungen, namentlich durch seine mit Dulong gemeinschaftlich angestellten Untersuchungen über die Wärme, hat er sich in der Geschichte der Physik einen unsterblichen Namen gesichert.

Untersuchungen  
über die Gewichte  
der elementaren  
Atome.

gewichten proportionirt sind. Sie wiesen die Gültigkeit dieses Gesetzes nach für den Schwefel und für sehr viele Metalle; sie fanden aber zugleich, daß, wenn man in der von Berzelius 1815 (Seite 383) gegebenen Tabelle das Atomgewicht des Schwefels ungeändert läßt, die Atomgewichte der meisten Metalle auf die Hälfte herabzusetzen seien, damit die spezifische Wärme für sie die bemerkte Uebereinstimmung zeige; eine Aenderung, welche, wie ich eben erwähnt habe, Berzelius schon vorher als wahrscheinlich vermuthet hatte. Somit vertrugen sich die aus der Bestimmung der specifischen Wärme abzuleitenden Resultate ganz mit den rein chemischen Bestimmungen; nur für das Silber und das Kobalt ergab sich keine Uebereinstimmung. Dulong's und Petit's Gesetz weist dem Silber ein nur halb so großes Atomgewicht an, als es sich aus der chemischen Bestimmung ergibt; bei den analogen neutralen Silber- und Bleisalzen müßten diesem Gesetze zufolge in den ersteren zwei Atome Silber angenommen werden, während in den letzteren Ein Atom Blei enthalten ist. Für das Kobalt endlich ergab sich das Atomgewicht nur  $\frac{2}{3}$  so groß, als es aus der chemischen Bestimmung gefunden wird.

Solche Abweichungen zeigten sich indeß nur bei sehr wenigen Elementen, während im Allgemeinen die Bestimmung des Atomgewichts aus der specifischen Wärme allen Anforderungen der Chemie vollkommen zu genügen schien. Die Entdeckung von Dulong und Petit wurde auch gleich nach ihrem Bekanntwerden von den meisten Chemikern mit Beifall aufgenommen; sie schien für die festen Elemente eine Art der Atomgewichtsbestimmung zu geben, wie sie für die gasförmigen durch die Ausmittelung der Dichtigkeit allgemein angenommen war.

Ehe aber noch diese Ableitung des Atomgewichts aus der specifischen Wärme sich durchaus geltend gemacht hatte, wurde eine neue Entdeckung gemacht, die noch viel allgemeinere Anhaltspunkte zur Bestimmung der Atomgewichte bot. Es war dies Mitscherlich's Entdeckung des Isomorphismus, oder des Zusammenhanges zwischen der Krystallform und der atomistischen Zusammensetzung.

Ich werde unten die Entwicklung der Kenntnisse über die Krystallform der chemischen Verbindungen noch einmal besonders betrachten, und ich verweise auf diesen Abschnitt, was das Nähere und namentlich die früheren hierher gehörigen Entdeckungen angeht. Mitscherlich bewies zuerst 1820, daß gleiche atomistische Zusammensetzung, wenn auch verschiedene Elemente

darin enthalten sind, gewöhnlich begleitet ist von übereinstimmender Krystallform; solche Körper, die mit gleicher atomistischer Zusammensetzung dieselbe Krystallform verbinden, nannte er isomorphe, und zeigte zugleich, daß isomorphe Substanzen in allen Verhältnissen gemischt mit einander krystallisiren können. Wo also ein Bestandtheil einen andern von bekannter Atomconstitution in einer Verbindung ohne Formänderung vertritt, muß die Atomconstitution des ersteren Bestandtheils dieselbe sein, wie die des zweiten; isomorphe Substanzen haben analoge atomistische Zusammensetzung, und wenn diese für eine Substanz bestimmt ist, so ergiebt sie sich auch daraus für alle damit isomorphen.

Untersuchungen  
über die Gewichte  
der elementaren  
Atome.

Die Entdeckung des Isomorphismus durch Mitscherlich wurde zu einer der folgereichsten, welche je in der Chemie gemacht wurden, namentlich für die Stöchiometrie. Ihre vielfache Anwendbarkeit, da sie die verschiedenartigsten Verbindungen umfaßt, macht sie zu einem der ausgezeichnetsten Leitpunkte in der Bestimmung der Atomgewichte.

Es wurden inzwischen doch noch selbst nach der Entdeckung dieser Gesetze von vielen Chemikern die Atomgewichte der Elemente in der Art fortgebraucht, wie sie Berzelius früher bestimmt hatte, und sie in der Tabelle von 1815 (Seite 383) angegeben sind. Eine vollständige Annahme der nach den eben erwähnten Entdeckungen über spezifische Wärme und Isomorphismus abgeänderten Atomgewichte trat erst 1826 ein, wo Berzelius mit Berücksichtigung aller bis dahin bekannt gewordenen Gesetzmäßigkeiten eine neue Atomgewichtstabelle publicirte, von welcher ich gleichfalls oben (Seite 383) die Hauptpunkte mitgetheilt habe. Die Verschiedenheit zwischen den an diesem Orte zusammengestellten Tafeln läßt deutlich sehen, welche Aenderung in der Ansicht über die Atomconstitution der Verbindungen damit verbunden sein mußte; es wird dies in dem Abschnitte über chemische Zeichen noch anschaulicher dargelegt werden.

Es sind hiermit die verschiedenen Betrachtungsweisen dargelegt, welche nach einander aufgestellt wurden, um auf die Atomconstitution der Verbindungen, um auf das relative Gewicht eines elementaren Atoms schließen zu lassen. Manche der früher als ganz sicher betrachteten Leitfaden sind später verworfen worden, so z. B. daß für die einfachen Körper im Gaszustande die Dichtigkeiten auch die Atomgewichte derselben geben. Dumas' Bestimmungen des spezifischen Gewichts mehrerer Elemente im Dampfzustande (1826) und Mitscherlich's Arbeiten über denselben Gegenstand (1833)

Untersuchungen  
über die Gewichte  
der elementaren  
Atome.

zeigten, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß nur dafür die specifischen Gewichte stets in einem einfachen Verhältniß zu den Atomgewichten stehen. Viele haben desungeachtet die Bestimmungen für das Gewicht eines Atoms solcher Körper, welche vor diesen Arbeiten nach jener Annahme schon festgesetzt waren, beibehalten. — Die specifische Wärme wird in neuerer Zeit von mehreren Chemikern als der sicherste Anhaltspunkt bei der Bestimmung des Atomgewichts einfacher Körper betrachtet; die Discussion ebenso wie die letzten ausgezeichneten Arbeiten über diesen Gegenstand gehören der Gegenwart an; sie sind noch zu neu, als daß sie in einer Geschichte der Chemie Platz finden könnten, die sich nicht zur Aufgabe setzt, den jetzigen Zustand der Wissenschaft vollständig zu schildern, sondern nur die Absicht hat, zu zeigen, durch welche vorausgegangenen Bestrebungen dieser jetzige Zustand vorbereitet und eingeleitet wurde.

Untersuchun-  
gen über die  
Auflösungen.

Als Anhang zu dem Vorhergehenden, wo die Erkenntniß der Gesetzmäßigkeiten, nach welchen chemische Verbindungen im engeren Sinne sich bilden, gezeigt werden sollte, wollen wir hier noch Einiges über die Fortschritte der Kenntnisse über die Lösungen hinzufügen.

Die Auflöslichkeit vieler Substanzen in Flüssigkeiten mußte schon frühe erkannt werden; Plinius theilt über die Löslichkeit eines Salzes eine rohe quantitative Bestimmung mit, indem er angiebt, man könne nicht mehr als Einen Sextarius Kochsalz in vier Sextarien Wasser lösen. Ebenso ist die Verschiedenheit der Löslichkeit je nach der Verschiedenheit der Temperatur schon lange bekannt; Geber schrieb im 8. Jahrhundert bereits vor, behufs der Krystallisation die Auflösung an einen kalten Ort zu bringen. Genauere Bestimmungen der Löslichkeit finden sich in dem 17. und 18. Jahrhundert. Lefèvre giebt in seinem *Traité de chimie* (1660) an, daß 8 Unzen Wasser nie mehr als 3 Unzen Kochsalz auflösen, Boerhave in seinen *Elementis chemiae* (1732), daß sich 1 Theil Kochsalz in  $3\frac{1}{4}$ , Salpeter in  $6\frac{1}{3}$  Theilen Wasser löse. Vollständigere Versuche über diesen Gegenstand stellte indeß erst Eller 1750 an, wobei er zu finden glaubte, daß das Wasser durch Auflösung von Salzen sein ursprüngliches Volumen nicht ändere, ein Irrthum, der erst 1770 durch Richard Watson <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Richard Watson war 1737 geboren. Er studirte Theologie und beschäftigte sich zugleich eifrig mit Chemie; Professor der letzteren Wissenschaft wurde er

widerlegt wurde. — In der verschieden großen Aenderung der Löslichkeit durch Aenderung der Temperatur erkannte indeß schon 1729 der berühmte französische Augenarzt Franz Petit den Grund, weshalb bei dem Sieden des Salpeters nicht mit diesem zugleich Kochsalz auskrystallisirt. Früh auch schon wurde die Löslichkeit als distinctives Kennzeichen verschiedener Substanzen benutzt; Stahl äußerte schon 1703, in dem Kochsalz möge wohl ein Alkali eigener Art enthalten sein, weil die damit gebildeten Salze sich von den mit gewöhnlichem Kali gebildeten durch verschiedene Löslichkeit auszeichnen, und Duhamel gründete ebenso 1736 seinen Beweis für die Eigenthümlichkeit der Soda hauptsächlich auf ihre von der der Potasche verschiedene Löslichkeit. Daß die Löslichkeit eines Salzes in Wasser oft erhöht wird durch Gehalt des letzteren an einem andern Salze, beobachtete zuerst L. Lemery 1717 für den Salpeter, welcher sich in Salzwasser in größerer Menge löse, als in reinem; Bauquelin machte 1792 auf ähnliche Erscheinungen wieder aufmerksam. Daß, wenn mehrere Salze zugleich in Wasser gelöst sind, bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Producte herauskrystallisiren, beobachteten zuerst Scheele und Gren um 1780; Hahnemann stellte bereits 1784 den Grundsatz auf, daß die verschiedene Löslichkeit die wechselseitige Zersetzung bedinge, indem stets die für die statthabende Temperatur schwerlöslichsten Salze herauskrystallisiren; ein Satz, der sich später in Berthollet's Affinitätslehre sehr erweitert wieder findet.

Untersuchungen  
über die Auflösun-  
gen.

Der Begriff der Auflösung wurde erst sehr spät von dem der chemischen Verbindung unterschieden; aus dem, was in dem Vorhergehenden über die Erkenntniß des letzteren mitgetheilt wurde, geht die Art, wie man Einsicht in den Unterschied zwischen ihnen erlangte, hervor. In den älteren Zeiten der Chemie betrachtete man als Auflösung jeden Proceß, wo ein Stoff eine flüssige Verbindung eingeht und daraus in seiner früheren Gestalt wieder abgetrennt werden kann, ohne daß man Rücksicht darauf nahm, ob hier eine bloße Auflösung oder zugleich die Bildung einer neuen chemischen Verbindung stattfindet. So gilt bei Geber Salpetersäure als Auflösungs-

1767 zu Cambridge. 1771 wurde er Doctor der Theologie, 1774 Archidiacon, 1782 Bischof zu Landaff in Irland. Er schrieb viele chemische Abhandlungen in die Philosophical Transactions, außerdem Chemical Essays (1761), Institutiones metallurgiae (1768), und mehrere andere kleinere Werke chemischen Inhalts.

Untersuchungen  
über die Auflösungs-  
gen.

mittel für Silber, Aetzlauge als Auflösungsmittel für Schwefel, gerade wie Wasser ein Auflösungsmittel für Salz ist. Erst mit Lavoisier begann man die Aufmerksamkeit darauf zu richten, in welchem Zustand ein Stoff sich mit einem andern verbindet, ob die Bildung einer Auflösung zugleich mit der Bildung einer neuen Verbindung verknüpft ist. Bis dahin, und namentlich um 1700, wird diese Untersuchung nie geführt, und die Aufgabe, einen Körper in Verbindung zu bringen, wird im Allgemeinen als die, einen Körper aufzulösen, betrachtet. Boerhave handelt deshalb die allgemeineren Betrachtungen über die Mittel, Verbindungen hervorzubringen, die ganze Verwandtschaftslehre, unter der Lehre von den Lösungsmitteln ab. Da alle Substanzen im unlöslichen Zustande sich der weiteren chemischen Untersuchung entziehen, so war es eine wichtige Aufgabe für die Chemiker der früheren Zeit, für alle Substanzen passende Lösungsmittel ausfindig zu machen; es entsprang hieraus das chimärische Problem, ein allgemeines Lösungsmittel, welchem keine irdische Substanz widerstehen könne, ausfindig zu machen, was ich als wesentlich zur Alchemie gehörend bereits unter der Geschichte dieses Zweiges, Seite 240, besprochen habe, wo auch von der Derivation des lateinischen Ausdrucks für Lösungsmittel, menstruum, gehandelt wurde.

Die Auflösungen wurden von den eigentlichen chemischen Verbindungen erst dann getrennt, als Unveränderlichkeit in der Zusammensetzung als wesentlichstes Kennzeichen für die letzteren nachgewiesen wurde. Lavoisier unterschied die Lösungen und Mischungen als solutions von den eigentlichen chemischen Verbindungen, als dissolutions, aber nur als verschiedene Wirkungen einer und derselben Ursache, die letzteren als die Resultate starker, die ersteren als die schwacher Verwandtschaft betrachtend. Proust unterschied die nach veränderlichen Verhältnissen zusammengesetzten dissolutions von den nur in bestimmten Proportionen sich bildenden combinaisons. Diese letztere Unterscheidung ist noch die heutige.

Nach van Helmont zeigte besonders Boerhave im Anfange des 18. Jahrhunderts, daß in mehreren Fällen Auflösung von Wärmeentwicklung begleitet ist, so z. B. bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Eisen. Er sah indeß hierin keinen Grund, solche Proceße (wo zugleich eine chemische Verbindung gebildet wird) von anderen zu unterscheiden, wo ein Körper unverändert aufgelöst wird, obgleich er für mehrere Fälle der letzteren Art, für Salpeter, Kochsalz und besonders Salmiak, wenn sie in

Wasser gelöst werden, das Gegentheil beobachtet hatte, nämlich bedeutende Temperaturerniedrigung. Boerhave war indeß nicht der Erste, welcher in der Auflösung ein Mittel zur künstlichen Erzeugung von Kälte gefunden hatte; schon Boyle beschrieb 1667 Kältemischungen; er bereits wußte, daß die Vermischung von Schwefelsäure, Salzsäure und besonders Salpetersäure mit Schnee Kälte erzeugt, daß Salmiak in Wasser gelöst dieselbe Erscheinung zeigt. St. F. Geoffroy sprach bereits 1700 aus, daß die Auflösung aller Salze in Wasser mit Temperaturerniedrigung verbunden sei, und Homberg gab 1701 als wirksame Kältemischung Sublimat und Salmiak mit Essig an. Es wurden seit dieser Zeit viele Vorschriften zur künstlichen Kälteerzeugung gegeben, von denen ich nur der Anwendung des Glaubersalzes erwähnen will, welches zu diesem Zwecke in verdünnter Schwefelsäure zu lösen zuerst der Apotheker Walker in Oxford 1787 anempfahl. Die Kältemischung aus Schnee mit salzsaurem Kalk gab zuerst Lowitz in Petersburg 1795 an.

Untersuchungen  
über die Auflösun-  
gen.

So viel über die Lösungen; zur Vervollständigung dieser Geschichte der Affinitätslehre und der damit zusammenhängenden Gegenstände bleibt jetzt noch Einiges darüber anzugeben, was man in der Zeit, welche wir hier zu betrachten haben, über den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften aufgefunden hat.