

Das periodische Gesetz

G. C. Schmidt.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. October 1892.)

Ordnet man sämmtliche Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte in eine Reihe, so ändern sich die Eigenschaften derselben von Glied zu Glied derart, dass nach einer bestimmten Anzahl von Gliedern sich die früheren Eigenschaften oder ihnen naheliegende wiederholen, oder mit anderen Worten, die Eigenschaften der Elemente sind periodische Functionen ihrer Atomgewichte. Dies ist der Inhalt des von Newlands, Mendelejeff und Lothar Meyer entdeckten »periodischen Gesetzes«. Die Eigenschaften, an denen man die Periodicität nachgewiesen, sind theils physikalischer, theils chemischer Natur, und zwar sind die ersteren die wichtigeren, da sie sich nicht wie die chemischen auf einen unbestimmten Begriff, den der Analogie, stützen, sondern sich haben numerisch ausdrücken lassen. Dazu kommt, dass gerade in Bezug auf die chemischen Eigenschaften sich bei der Durchführung des periodischen Systems gewisse Schwierigkeiten ergeben haben, die noch keineswegs gehoben sind. Elemente werden häufig von einander entfernt, die der unbefangene Beobachter für ähnlich halten würde, z. B. Quecksilber vom Kupfer, mit dem es jedenfalls mehr Ähnlichkeit besitzt, als mit Zink und Cadmium. Ebenso wird Natrium zu Kupfer, Silber und Gold gestellt, mit denen es in kaum einer Beziehung steht u. s. w. Was schliesslich die von Mendelejeff hervorgehobenen charakteristischen Oxydationsstufen anbetrifft, so lässt sich nicht leugnen, dass dieselben eine deutliche Gesetzmässigkeit zeigen; doch ist dieselbe noch eine äusserst willkürliche, da die gewählten Sauerstoffverbindungen weder

die höchsten noch die niedrigsten, ja zum Theil gar nicht einmal bekannt sind. Es ist wohl kaum zu hoffen, dass diese Schwierigkeiten durch einen weiteren Ausbau des periodischen Systems gehoben werden, vielmehr wird dies wohl nur gelingen durch eine neue Idee, welche die Gesetzmässigkeiten des periodischen Systems in sich fasst und gleichzeitig viel weiter geht als jenes.

Da sich meine Ansichten hierüber noch nicht genügend geklärt haben, so beschränke ich mich, in dem nachfolgenden Aufsatz die Regelmässigkeiten der physikalischen Constanten von einem neuen Gesichtspunkt zu betrachten und unter einem allgemeinen Ausdruck zusammenzufassen.

I. Schmelzpunkt. Bekanntlich sind die Schmelzpunkte der Elemente eine periodische Function ihrer Atomgewichte, wie das aus der folgenden Tabelle hervorgeht (Mendelejeff'sche Anordnung):

Tabelle I.¹

	1		3	4		6
I	Li 453	K 335	Rb 311	Cs 300	—	—
II	Be 1230+	Ca +	Sr +	Ba 748	—	—
III	B ++	Se —	—	La ++	—	—
IV	C ∞	Ti ∞	Zr ++	Ce ++	—	—
V	N —	V ∞	Nb ∞	Di ++	Ta ∞	Th —
VI	O —	Cr 2270	Mo ∞	—	W ++	—
VII	F1	Mn 2170	—	—	—	U 2000?
VIII		Fe 2080	Ru 2070	—	Os 2770	—
		Co 2070	Rh 2270	—	Ir 2220	—
		Ni 1870	Pd 1775	—	Pt 2050	—
I	Na 369	Cu 1330	Ag 1230	—	Au 1310	—
II	Mg 1023	Zn 690	Cd 590	—	Hg 234	—
III	Al 1123	Ga 303	In 449	—	Tl 563	—
IV	Si ++	—	Sn 503	—	Pb 599	—
V	P 528	As 773	Sb 710	—	Bi 540	—
VI	S 388	Se 490	Te 728	—	—	—
VII	Cl 198	Br 266	J 387	—	—	—

¹ Entnommen Ostwald's Lehrbuch, S. 1115.

Die Zeichen + und ++ bedeuten hohe und sehr hohe Temperaturen, ∞ bedeutet, dass der Körper nicht hat geschmolzen werden können. Ein + hinter der Zahl drückt aus, dass der wirkliche Schmelzpunkt höher liegt. Die Schmelzpunkte sind in absoluten Temperaturen angegeben.

Trotz der zahllosen Bestimmungen von Schmelzpunkten namentlich organischer Verbindungen haben sich allgemeine Gesetze nicht ergeben.

Es rührt dies sicherlich daher, dass der Schmelzpunkt abhängig ist theils von der Constitution, theils und wohl in noch höherem Masse von der Moleculargrösse des festen Körpers, und da wir über den Molecularzustand der festen Stoffe nichts wissen und daher häufig Körper mit einander vergleichen, die aus einer verschiedenen Anzahl von Gasmolekeln bestehen, so ist's natürlich, dass Schmelzpunktregelmässigkeiten bisher noch nicht ermittelt worden sind. Mit einiger Sicherheit lässt sich heute nur sagen, dass die Molekeln vieler fester Stoffe von sehr zusammengesetzter Beschaffenheit sind. Dafür sprechen die fast ausschliesslich bei festen Körpern vorkommenden Allotropien¹ und Polymorphien.

Überblicken wir jedoch das grosse Heer der organischen Verbindungen, so lässt sich im Allgemeinen sagen, dass Körper mit grösserem Moleculargewicht (wobei man annehmen muss, dass den betreffenden Stoffen, falls nicht Gegenbeweise vorliegen, auch im festen Zustand die einfache Molecularformel zukommt) auch einen höheren Schmelzpunkt besitzen. Zum Beweise dieses Satzes führe ich einige Reihen von Verbindungen an:

¹ Siehe Ostwald's Lehrbuch, S. 1130. Übrigens kennt auch bei Flüssigkeiten Allotropien z. B. beim Schwefel. Dieser besteht aber sicherlich als Flüssigkeit aus mindestens acht Atomen. Es treten also auch bei Flüssigkeiten allotrope Zustände nur dann auf, wenn die Molekel aus mehreren einfachen Molekeln zusammengesetzt ist.

Tabelle II.
Methanreihe.

	Formel	Schmelzpunkt		Formel	Schmelzpunkt
Nonan	C_9H_{20}	-51°	Nonadecan	$C_{19}H_{40}$	$+32^\circ$
Decan	$C_{10}H_{22}$	-32	Eicosan	$C_{20}H_{42}$	$36\cdot7$
Undecan	$C_{11}H_{24}$	$-26\cdot5$	Heneicosan	$C_{21}H_{44}$	$40\cdot4$
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	-12	Docosan	$C_{22}H_{46}$	$44\cdot4$
Tridecan	$C_{13}H_{28}$	$-6\cdot2$	Tricosan	$C_{23}H_{48}$	$47\cdot7$
Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	$+4\cdot5$	Tetracosan	$C_{24}H_{50}$	$51\cdot1$
Pentadecan	$C_{15}H_{32}$	$+10$	Heptacosan	$C_{27}H_{56}$	$59\cdot8$
Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	$+18$	Hentriacontan	$C_{31}H_{64}$	$68\cdot1$
Heptadecan	$C_{17}H_{36}$	$+22\cdot5$	Dotriacontan	$C_{32}H_{66}$	$70\cdot0$
Octadecan	$C_{18}H_{38}$	$+28$	Pentatriacontan	$C_{35}H_{72}$	$74\cdot7$

Ebenso wie der Procentgehalt dieser Kohlenwasserstoffe mit wachsendem Kohlenstoff sich einer bestimmten Grenze, und zwar derjenigen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} nähert, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Procent	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_6H_{14}	$C_{16}H_{34}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{24}H_{50}$	$C_{35}H_{72}$	Grenzwert C_nH_{2n}
C	75·00	80·00	81·82	83·72	84·60	85·16	85·21	85·36	83·71
H	25·00	20·00	18·18	16·28	15·40	14·84	14·79	14·64	14·29

ebenso nimmt im Allgemeinen mit wachsendem Kohlenstoffgehalt der Unterschied der Schmelzpunkte zweier auf einander folgenden Verbindungen ab, und nähert sich 0, so dass die Schmelzpunkte der höheren Kohlenwasserstoffe beinahe identisch sein werden.

Tabelle III.
Äthylenreihe.

	Formel	Schmelzpunkt		Formel	Schmelzpunkt
Dodecylen	$C_{12}H_{24}$	-31°	Octodecylen	$C_{18}H_{36}$	$+18^{\circ}$
Tridecylen	$C_{13}H_{26}$?	Eicosylen	$C_{20}H_{40}$?
Tetradecylen	$C_{14}H_{28}$	-12	Ceroten	$C_{27}H_{54}$	$+58$
Pentadecylen	$C_{15}H_{30}$?	Melen	$C_{30}H_{60}$	$+62$
Hexadecylen	$C_{16}H_{32}$	$+4$			
Ceten					

Auch hier steigt der Schmelzpunkt regelmässig mit dem Moleculargewicht, und zwar sind die Schmelzpunkte entsprechend den Moleculargewichten stets niedriger, als die der Methanverbindungen mit gleichem Kohlenstoffgehalt.

Tabelle IV
Acethylenreihe.

	Formel	Schmelzpunkt		Formel	Schmelzpunkt
Dodecyliden	$C_{12}H_{22}$	-9°	Octadecyliden	$C_{18}H_{34}$	$+30^{\circ}$
Tetradecyliden	$C_{14}H_{26}$	$+6$	Eicosylen	$C_{20}H_{38}$	flüssig
Hexadecyliden (Cetylen)	$C_{14}H_{30}$	$+20$			

Tabelle V
Gesättigte einwerthige Alkohole.

	Formel	Schmelzpunkt
Decylalkohol	$C_{10}H_{21}OH$	7°
Dodecylalkohol	$C_{12}H_{25}OH$	24
Tetradecylalkohol	$C_{14}H_{29}OH$	38
Hexadecylalkohol (Cetylalkohol)	$C_{16}H_{33}OH$	49
Octodecylalkohol	$C_{18}H_{37}OH$	59
Cerylalkohol	$C_{27}H_{55}OH$	79
Mericylalkohol	$C_{30}H_{61}OH$	85

Auch hier steigt der Schmelzpunkt mit wachsendem Moleculargewicht und scheint sich ebenso wie die procentische Zusammensetzung einem Grenzwert zu nähern. Die Schmelzpunkte der Alkohole sind höher als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, oder mit anderen Worten, der Schmelzpunkt einer organischen Verbindung wird erhöht, wenn H durch das Radical OH ersetzt wird.

Dass der Schmelzpunkt einer Verbindung erhöht wird, wenn ein leichteres Atom durch ein schwereres substituirt wird, dafür bietet uns die organische Chemie in den Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducten unzählige Beispiele. Durchweg schmelzen die Fluorverbindungen leichter als die Chlor-, diese wiederum leichter als die Bromverbindungen. Die Jodverbindungen besitzen den höchsten Schmelzpunkt. Diese Regeln gelten, so weit ich das sehr umfangreiche Material durchgegangen bin, ausnahmslos. Ich führe einige Beispiele an.

Tabelle VI.

Chloroform.	.CHCl ₃	— 70°
Bromoform.	CHBr ₃	+ 2
Jodoform	CHI ₃	+ 119
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	— 30
Tetrabromkohlenstoff	..CBr ₄	92·5
Tetrajodkohlenstoff. .	.CI ₄	zersetzt sich
<i>o</i> -Chlorbenzoësäure	.C ₆ H ₄ ClCOOH	137°
<i>o</i> -Brombenzoësäure	C ₆ H ₄ BrCOOH	147
<i>o</i> -Jodbenzoësäure	.C ₆ H ₄ JCOOH	159
<i>o</i> -Fluorbenzoësäure	..C ₆ H ₄ FlCOOH	118
<i>m</i> -Chlorbenzoësäure .		153
<i>m</i> -Brombenzoësäure	—	155
<i>m</i> -Jodbenzoësäure	—	187
<i>m</i> -Fluorbenzoësäure .	—	124
<i>p</i> -Chlorbenzoësäure	—	240
<i>p</i> -Brombenzoësäure	—	251
<i>p</i> -Jodbenzoësäure .	—	265
<i>p</i> -Fluorbenzoësäure	—	181

Während in den bisher angeführten Tabellen der Schmelzpunkt mit wachsendem Moleculargewicht stieg, gibt es auch

einige Reihen von Verbindungen, wo die Verhältnisse nicht so einfach liegen. Bei den Gliedern der Bernsteinsäurereihe beispielsweise steigt der Schmelzpunkt, wenn man von einem Glied mit einer unpaaren Zahl von Kohlenstoffatomen zum nächsten geht und fällt zwischen einem paarzahligen Glied und dem nächst höheren.¹

Tabelle VII.

Bernsteinsäure.	$\cdot C_4H_6O_4$	180°
Brenzweinsäure.	$C_5H_8O_4$	97
Adipinsäure .	$\cdot C_6H_{10}O_4$	148
α -Pimelinsäure .	$C_7H_{12}O_4$	103
Korksäure	$\cdot C_8H_{14}O_4$	140
Azelaänsäure	$\cdot C_9H_{16}O_4$	106
Sebarinsäure	$\cdot C_{10}H_{18}O_4$	127
Brassyssäure	$\cdot \cdot C_{11}H_{20}O_4$	108

Ähnlich verhalten sich die einbasischen Fettsäuren:

Tabelle VIII.

Ameisensäure	$\cdot CH_2O_2$	+ 9°
Essigsäure .	$\cdot \cdot C_2H_4O_2$	+ 17
Propionsäure .	$\cdot C_3H_6O_2$	fl.
Buttersäure norm. . .	$\cdot C_4H_8O_2$	0
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	fl.
Capronsäure	$\cdot C_6H_{12}O_2$	— 2
Heptylsäure	$\cdot C_7H_{14}O_2$	— 10
Caprylsäure	$\cdot C_8H_{16}O_2$	+ 16
Nonylsäure .	$\cdot C_9H_{18}O_2$	+ 12
Caprinsäure . .	$\cdot C_{10}H_{20}O_2$	+ 30
Undecylsäure	$\cdot \cdot C_{11}H_{22}O_2$	+ 28
Laurinsäure	$\cdot C_{12}H_{24}O_2$	+ 43
Tridecylsäure	$\cdot C_{13}H_{26}O_2$	+ 40
Myristinsäure	$\cdot C_{14}H_{28}O_2$	+ 54
Pentadecylsäure	$C_{15}H_{30}O_2$	+ 51
Palmitinsäure	$\cdot C_{16}H_{32}O_2$	+ 62

Margarinsäure	$\cdot C_{17}H_{34}O_2$	+ 60°
Stearinsäure	$\cdot C_{18}H_{36}O_2$	+ 69
Nondecylsäure	$\cdot C_{19}H_{38}O_2$	+ 66
Arachinsäure	$\cdot C_{20}H_{40}O_2$	+ 75
Behensäure . .	$\cdot C_{22}H_{44}O_2$	+ 76
Lignocerinsäure	$\cdot C_{24}H_{48}O_2$	+ 80
Cerotinsäure .	$\cdot C_{27}H_{54}O_2$	+ 87
Melissinsäure	$\cdot C_{30}H_{60}O_2$	+ 88

Der Schmelzpunkt der Fettsäuren mit einer paaren Zahl von Kohlenstoffatomen ist also höher als der Schmelzpunkt der vorhergehenden oder nächst höheren mit einer unpaaren Zahl von Kohlenstoffatomen.

Trotz dieser Ähnlichkeit der beiden Reihen unterscheiden sie sich jedoch auch scharf von einander; bei der letzteren (Tab. VIII) steigt im Allgemeinen der Schmelzpunkt mit wachsendem Moleculargewicht; bei der ersteren (Tab. VII) steigt der Schmelzpunkt der Säuren mit unpaaren Kohlenstoffzahlen, während jener der paaren fällt, so dass beide Reihen sich einem gewissen mittleren Werth nähern. Wahrscheinlich rührt dies daher, dass die Bernsteinsäure im festen Zustand ein grösseres Moleculargewicht besitzt, als die Adipinsäure, Korksäure u. s. w. Dass die Ameisensäure und Essigsäure einen verhältnissmässig so hohen Schmelzpunkt besitzen, muss ebenfalls durch Polymerisation erklärt werden.¹

Schliesslich sei noch auf die polymeren Körper hingewiesen. Verwandelt sich eine Substanz in eine polymere Modification, so steigt ihr Schmelzpunkt:

Tabelle IX.

Cyanchlorid . .	$\cdot CNCl$	— 5°
Tricyanchlorid	$\cdot C_3N_3Cl_3$	+ 146
Cyanbromid .	$CNBr$	+ 52
Tricyanbromid	$\cdot C_3N_3Br_3$	über 300

¹ Nach R. Eötvös, Wied. Ann., 27, 452, besitzen alle Fettsäuren im flüssigen Zustand eine doppelt so grosse Molecularformel als im gasigen Zustand. Ob thatsächlich bei der Ameisensäure und Essigsäure im festen Zustand die Polymerisation weiter geht, als bei den übrigen Fettsäuren, kann experimentell leider noch nicht entschieden werden.

Cyansäure	. CONH	flüssig
Cyanarsäure .	.(CONH) ₃	fest
Thiocyansäure	CNSH	+ 125°
Trithiocyansäure	.(CNSH) ₃	über 210
Cyanamid	CN ₂ H ₂	+ 40
Dicyandiamid	.. C ₂ N ₄ H ₄	+ 205
Methakrylsäure .	.. C ₄ H ₆ O ₂	+ 16
Polym. Methakrylsäure . . .	(C ₄ H ₆ O) ₂	feste bei circa 200° sich zersetzende Masse

u. s. w. Die Liste liesse sich noch um Dutzende von Beispielen vermehren; da die Regel aber ausnahmslos Geltung besitzt, so beschränke ich mich auf die angeführten Körper. Also auch hier steigt der Schmelzpunkt mit wachsendem Moleculargewicht.

Dass der Schmelzpunkt jedoch nicht allein von der Moleculargrösse abhängig ist, möchte ich zum Schluss noch einmal ausdrücklich betonen; die isomeren Körper, ferner die Nitro- und Amidoderivate, welche theils höher, theils niedriger als die entsprechenden Chlorsubstitutionsproducte schmelzen, beweisen dies auf das unzweideutigste.

Da sich die organischen Verbindungen in nichts von den anorganischen unterscheiden, so können wir die Regel, dass der Schmelzpunkt mit wachsendem Moleculargewicht steigt, auch auf die letzteren ausdehnen, und wir können dies mit um so weniger Bedenken thun, da die Schmelzpunkte der anorganischen Körper sich meistens nicht um einige wenige Grade, sondern gewöhnlich um hunderte unterscheiden, so dass also die constitutiven Einflüsse, welche bei den organischen Substanzen den Schmelzpunkt theils um ein Geringes erhöhen, theils erniedrigen, bei den anorganischen Verbindungen ganz zurücktreten. Die Schmelzpunkte der Elemente sind periodische Functionen ihrer Atomgewichte; der Grund hievon ist, dass die Moleculargrösse der Elemente im starren Zustand periodische Functionen der Atomgewichte sind.

II. Atomvolumen der Elemente. Auch die Atomvolumen der Elemente sind periodische Functionen der Atomgewichte, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.¹

¹ Entnommen Ostwald's Lehrbuch, II. Aufl., S. 1113.

Tabelle X.

	1		3		4		6				
	Li	11·9	K	45·4	Rb	56·1	Cs	70·6	—	—	
II.	Be	5·6	Ca	25·4	Sr	34·9	Ba	36·5	—	—	
III.	B	4·0	Sc	—	—	—	La	22·3	—	—	
IV	C	3·6	Ti	—	Zr	21·7	Ca	21 0	—	Th 20·9	
V	N	—	V	9·3	Nb	15·0	Di	22 3	Ta	16·9	—
VI.	O	—	Cr	7·	Mo	11·1	—	—	W	9·6	U 12·8
VII.	Fl	—	Mn	5 9	—	—	—	—	—	—	—
			Fe	7·2	Ru	8 4	—	—	Os	8·7	—
VIII.	—	—	} Co	6·9	Rh	8·6	—	—	Ir	8·6	—
		Ni		6·7	Pd	9·2	—	—	Pt	9·1	—
I.	Na	23·7	Cu	7·2	Ag	10·2	—	—	Au	10·2	—
II.	Mg	13·8	Zn	9·1	Cd	12·9	—	—	Hg	14·7	—
III.	Al	10·6	Ga	11·7	In	15·3	—	—	Tl	17·2	—
IV.	Si	11·2	—	—	Sn	16·1	—	—	Pb	18·1	—
V	P	13·5	As	13·2	Sb	17·9	—	—	Bi	21 1	—
VI.	S	15·7	Se	17·1	Te	20·2	—	—	—	—	—
VII.	Ce	25·6	Br	26·9	J	25·6	—	—	—	—	—

Verwandelt sich ein Körper ohne Zufuhr von Energie in eine polymere Modification, so tritt hierbei stets Wärme aus. Da die Polymerisation meistens nur langsam erfolgt, so gelingt es nur selten die Temperaturerhöhung direct zu messen; nur bei einigen Substanzen ist dies möglich; die Cyansäure CONH z. B. verwandelt sich über 0° unter explosivem Aufkochen in Cyamelid (CONH)₂. Bei organischen Verbindungen kann man sich durch Vergleichung der Verbrennungswärmen leicht davon überzeugen, dass thatsächlich die polymere Modification weniger Energie besitzt, als die Ausgangssubstanz. Gleichzeitig mit dem Austritt von Wärme erfolgt stets eine Verminderung des Volums. Fasst man die Energie als eine Form der Bewegung der Atome auf, so versteht sich dies ganz von selbst.

Bildet eine Substanz mehr als eine Polymere, so besteht diejenige, welche die geringere Energiemenge besitzt, aus einer grösseren Anzahl von einfachen Molekeln als die mit der grösseren Energiemenge. Die erstere wird auch einen höheren Schmelzpunkt besitzen als die zweite. Formaldehyd CH₂O beispielsweise ist ein Gas; es condensirt sich aber bei gewöhnlicher Temperatur sofort zu Paraformaldehyd (CH₂O)_n (wo n

jedenfalls grösser als 3 ist) mit dem Schmelzpunkt 171° . Führt man dem Paraformaldehyd dadurch Energie zu, dass man es im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit erhitzt, so geht es in Trioxymethylen $(\text{CH}_2\text{O})_3$ über, das bei 60° schmilzt. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Acetaldehyd und seinen Polymeren, dem Paraldehyd und Metaldehyd. Könnte man diese Körper im festen Zustand auf ihre Dichte hin untersuchen, so würde es sich unzweifelhaft ergeben, dass bei der Polymerisation eine Contraction des Volumens eintritt, dass also das Volumen des Trioxymethylens beispielsweise nicht dreimal so gross wie das des Formaldehyds ist, sondern kleiner.

Wenden wir dies Ergebniss auf die Elemente an und nehmen wir die Hypothese von einer einheitlichen Urmaterie, deren verschiedenartige Agglomerationszustände die Verschiedenartigkeit der Elemente bedingen, als richtig an, so müssen wir schliessen, dass beim Polymerisiren der Atome dieser Urmaterie zu den Atomen der Elemente eine desto grössere Contraction eintritt, je mehr Atome der Urmaterie zusammentreten oder mit anderen Worten, je grösser das Atomgewicht des betreffenden Elementes ist. Doch ist wahrscheinlich die Contraction bei einem schweren Atom nicht so sehr viel grösser, als bei einem leichten, da ja die Differenz zwischen den Atomgewichten der Elemente nicht so sehr bedeutend ist. Viel grösser ist der Unterschied der Contraction zwischen zwei Elementen, wenn die Molekel der einen aus einer sehr grossen Anzahl von Atomen besteht, während die der anderen aus ein oder zwei Atomen zusammengesetzt ist. Je grösser die Anzahl der Atome, welche eine Molekel bilden, desto grösser die Contraction; desto kleiner ist also auch bei den Elementen das Atomvolum. Da letzteres eine periodische Function der Atomgewichte ist, so muss es auch ersteres sein. Die Anzahl der Gasmolekeln, welche zu einer Molekel des Elements im starren Zustand zusammentreten, oder mit anderen Worten die Moleculargrösse der Elemente ist eine periodische Function der Atomgewichte.

Da die Grösse des Atomvolums und die Höhe des Schmelzpunktes beide durch dieselbe Ursache bedingt werden, so müssen auch beide in einer einfachen Beziehung zu einander

stehen. Da der Schmelzpunkt um so höher, das Atomvolum um so kleiner ist, je grösser das Moleculargewicht, so müssen die beiden Curven, welche die Atomvolumen und Schmelzpunkte, graphisch darstellen (siehe Ostwald's Lehrbuch der allgemeinen Chemie II. Auflage, S. 1111), gerade entgegengesetzt sein.

Ein Blick auf die von Ostwald gegebenen Curven zeigt, dass dies auch thatsächlich der Fall ist. Man kann sich hievon auch mit Hilfe der Tabellen I und X überzeugen. Je höher der Schmelzpunkt desto kleiner das Atomvolum. Die Curven entsprechen sich nicht vollkommen; es rührt dies zum Theil sicherlich daher, dass auch noch andere Einflüsse auf die Höhe des Schmelzpunktes und die Grösse des Atomvolums von Bedeutung, wenn auch nur von verhältnissmässig geringer, sind. Dazu kommt, dass die Curven einen anderen Verlauf nehmen würden, wenn wir erst alle Elemente und deren physikalische Constanten kennen; wenn wir z. B. die (allerdings augenblicklich noch unbekannt, aber sicherlich doch sehr hohen) Schmelzpunkte des Bors und Kohlenstoffs in das Coordinatennetz eintrügen, so würde der erste Theil der Curve ein ganz anderes Bild gewähren und gerade entgegengesetzt der des Atomvolums sein, wie es die Theorie verlangt.

Leider ist es nicht möglich, durch eine Reihe von Beispielen aus der organischen Chemie zu beweisen, dass thatsächlich bei der Polymerisation stets eine Contraction des Volums eintritt. Gewöhnlich unterscheidet sich der polymere Körper durch seinen Aggregatzustand von der Ausgangssubstanz, so dass also ein Vergleich beider nicht gut durchgeführt werden kann. Dazu kommt, dass nur in den seltensten Fällen die specifischen Gewichte der hier in Betracht kommenden Körper untersucht worden sind. Ich muss mich daher darauf beschränken, den Beweis an einigen Flüssigkeiten zu führen. Das Amylen C_5H_{10} beispielsweise besitzt bei seinem Siedepunkt 36.6° das Volum 109.95° , das polymere Diamylen $C_{10}H_{20}$ das Volum 211.25° bei seinem Siedepunkt 156.3° . Das Volum des Acetaldehyds C_2H_4O beträgt 56.9° beim Siedepunkt 21° , das des Paraldehyds $C_6H_{12}O_3$ 150.74° bei seinem Siedepunkt 124.4° . Es hat also in diesen Fällen stets eine Contraction stattgefunden, die natürlich noch bedeutend grösser

sein würde, wenn wir beide Substanzen bei derselben Temperatur vergleichen würden. Auch ein anderes Beispiel, auf welches Horstmann¹ zuerst aufmerksam gemacht, gehört hierher. Vergleicht man die Volume von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} und den entsprechenden Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ bei 0° , so findet man, dass das Volum der letzteren, trotzdem ein Atom Sauerstoff hinzugetreten ist, sich kleiner ergibt, als das der Kohlenwasserstoffe. Dies scheint Horstmann ein unzweifelhafter Beweis, dass den Elementaratomen kein bestimmtes und constantes Volum in den Verbindungen zukommt. Ob diese Annahme richtig ist, lässt sich noch nicht entscheiden, jedenfalls muss diese von Horstmann angeführte Anomalie anders erklärt werden. Die Molekeln der Kohlenwasserstoffe nämlich sind nach Eötvös² gleich den einfachen Gasmolekeln, die der Alkohole aber doppelt so gross. Polymerisiren sich die einfachen Alkoholmolekeln, so tritt eine so starke Contraction ein, dass die Vergrösserung der Molekeln der Kohlenwasserstoffe durch Hinzutritt des Sauerstoffs völlig dadurch aufgehoben wird. Beim Erhitzen zersetzen sich die Doppelmolekeln in einfache; beim Siedepunkt unter gewöhnlichem Atmosphärendruck ist dieser Zerfall schon so weit vorgeschritten, dass das Volum des Alkohols grösser ist als das des entsprechenden Kohlenwasserstoffs.

Schliesslich möge hier noch auf die allotropen Zustände der Elemente hingewiesen werden, welche ebenfalls zum Theil hierhingehörige Gesetzmässigkeiten zeigen, auf welche zuerst Thomsen³ aufmerksam gemacht hat; dieser Forscher hat die von ihm an dem Schwefel, Phosphor, Selen und Kohlenstoff entdeckten Beziehungen zwischen specifischem Gewicht, specifischer Wärme und Verbrennungswärme durch folgende allgemeine Regel ausgedrückt. »Wenn die allotrope Änderung eines Körpers eine Wärmeentwicklung zur Folge hat, so wird der neue Körper ein grösseres specifisches Gewicht und eine grössere specifische Wärme, als der ursprüngliche besitzen«. Da es wahrscheinlich ist, dass das Moleculargewicht

Horstmann, Ber. 19. 1579, 1886.

Wied. Ann., 27, 452.

³ Therm. Unters., 2, 282.

mit der Dichte wächst, wenn wir auch noch nicht wissen, wie weit, und in welcher Weise jene eine Function von dieser ist, so lässt sich die Thomsen'sche Regel wahrscheinlich folgendermassen ausdrücken: Wenn die allotrope Änderung eines Körpers eine Wärmeentwicklung zur Folge hat, so besitzt der neue Körper ein grösseres Moleculargewicht, als der ursprüngliche.

Von F. Petersen¹ ist diese Regel einer eingehenden Prüfung unterzogen worden. Auch er nimmt an, dass diejenigen Elemente (alle Modificationen des Schwefels und des Selens, vielleicht auch Diamant-Graphit), welche der Regel folgen, in der dichteren Modification mehr Atome in der Molekel enthalten, als in der weniger dichten. Um die Ausnahmen zu erklären, giebt Petersen eine sehr hübsche Entwicklung, auf die hier nur hingewiesen werden kann.

Es sprechen also eine ganze Reihe von Beziehungen dafür, dass die Dichte, also auch das Atomvolum in naher Beziehung zum Moleculargewicht steht und dass daher die Moleculargrösse der Elemente eine periodische Function der Atomgewichte ist. Eine experimentelle Prüfung ist zur Zeit nicht möglich, so lange wir keine Methoden zur Bestimmung der Moleculargewichte fester Körper haben.

III. Wärmeausdehnung. Je grösser die Molekel des festen Stoffes sind, desto grösser ist auch die gegenseitige Anziehung der Molekeln; es muss daher die Wärmeausdehnung desto kleiner sein, je grösser das Moleculargewicht des betreffenden Körpers ist. Da die Schmelzpunkte der Elemente im Grossen und Ganzen ihren Moleculargewichten proportional sind, so lässt sich auch sagen: Je höher der Schmelzpunkt, desto geringer die Wärmeausdehnung. Die Erfahrung bestätigt diesen Satz. Es spricht also auch die Wärmeausdehnung dafür, dass die Moleculargrössen der Elemente periodische Functionen ihrer Atomgewichte sind.

Die drei Eigenschaften, die Grösse der Atomvolumen, die Höhe der Schmelzpunkte und Wärmeausdehnungscoefficienten

¹ Zeitschr. f. physik. Ch., VIII, 620.

sind die einzigsten physikalischen Constanten, an denen durchgreifend periodische Änderungen mit den Atomgewichten wahrgenommen sind. Man hat noch an einigen anderen Eigenschaften einige Regelmässigkeiten entdeckt, bei denen allen aber so viele Ausnahmen gelten, dass von einer Periodicität nicht die Rede sein kann. Dies gilt z. B. von der Flüchtigkeit der Elemente. Leicht vergasbar sind zumeist die Elemente der Reihe V, VI und VII, der unteren Hälfte der Tabelle I, doch scheint die Flüchtigkeit keine regelmässig sich ändernde Eigenschaft zu sein, indem Quecksilber, Cadmium und einige andere Elemente in dieser Beziehung isolirt stehen. Die Flüchtigkeit eines Körpers ist abgesehen von anderen Einflüssen hauptsächlich von seiner Moleculargrösse im flüssigen Zustand abhängig. Es werden daher die Elemente im Allgemeinen leicht flüchtig sein, deren Molekeln aus einer geringen Zahl von Gasmolekeln bestehen, also die niedrig schmelzenden. Aber selbst ein niedrig schmelzendes Element wird einen hohen Siedepunkt haben, falls seine einfachen Molekeln grosse Neigung besitzen, wenn sie zu complexeren Molekeln zusammengetreten sind, an einander zu haften und daher erst bei hohen Temperaturen in einfache Molekeln zerfallen.¹

Von den übrigen Eigenschaften der Elemente ist nur noch die Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität zu erwähnen. Am grössten ist dieselbe bei den Gliedern der Reihen I und vermindert sich in den nachfolgenden Reihen stufenweise. Die Nichtleiter finden sich unter VI und VII der unteren Hälfte. Wovon die Leitfähigkeit abhängig ist, wissen wir nicht, sicherlich ist sie aber zum Theil eine moleculare Eigenschaft. Es lässt sich daher erwarten, dass die besten Leiter der Electricität und Wärme auch aus einer nahezu gleichen Anzahl von einfachen Molekeln bestehen; und dies ist in der That der Fall. Silber, Kupfer, Gold und Aluminium, die besten Leiter, liegen,

Dass das Quecksilber isolirt steht, ist nicht wunderbar, da es sich durch seine Moleculargrösse im flüssigen Zustand von den übrigen Elementen unterscheidet. Nach Eötvös ist sein Moleculargewicht im flüssigen Zustand gleich 200, also gleich seinem Atomgewicht. Dasselbe ist für Cadmium ebenfalls sehr wahrscheinlich. Ich werde hierauf einem anderen Aufsatz zurückkommen.

wie man sich leicht überzeugen kann, auf den Schmelzpunkts- und Atomvolumencurven (siehe Ostwald's Lehrbuch, II. Auflage, S. 1111) an genau entsprechenden Stellen, besitzen also im festen Zustande ungefähr die gleiche Moleculargrösse.

Was die übrigen Eigenschaften der Elemente, an welchen periodische Änderungen mit dem Atomgewicht bekannt sind, anbetrifft, so können sie hier übergangen werden. Für den Magnetismus und Diamagnetismus hat Carnelley eine periodische Anordnung nachzuweisen gesucht, doch sind die Beobachtungen noch zu wenig zahlreich und sicher, um ein genügendes Urtheil darüber zu gestatten. Die innere Reibung der Lösungen analoger Salze und die Refractionsäquivalente, welche gleichfalls dem periodischen System entsprechende Regelmässigkeiten zeigen, sind abhängig von den Jonen der Elemente und stehen, soweit bekannt, in keiner Beziehung zu der Moleculargrösse der Elemente im festen Zustand.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1892

Band/Volume: [101_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Schmidt G.C.

Artikel/Article: [Das periodische Gesetz. 1567-1582](#)