

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0185

LOG Titel: 12. Weitere Entwicklung der chemischen Atomistik

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

tivität zu bis zu den Halogenen. Zu betonen ist ferner, dass in den mit einem negativen Grundstoffe beginnenden Vertikalreihen die Negativität mit steigendem Atomgewicht ebenfalls abnimmt und in den letzten Gliedern mitunter sogar wieder der Positivität Platz macht. So zeigt in der Reihe des Stickstoffes das letzte Glied, das Wismuth, ausgesprochen metallischen Charakter. Besonders interessant ist die elektrochemische Indifferenz des Kohlenstoffes. Denn sie giebt erstens eine Erklärung für die gleichmässige Bindefähigkeit für positive und negative Elemente (Substitution), andererseits für das grosse Selbstverkeittungsvermögen, das wieder die Sonderstellung gerade dieses Elementes in der organischen Chemie bedingt.

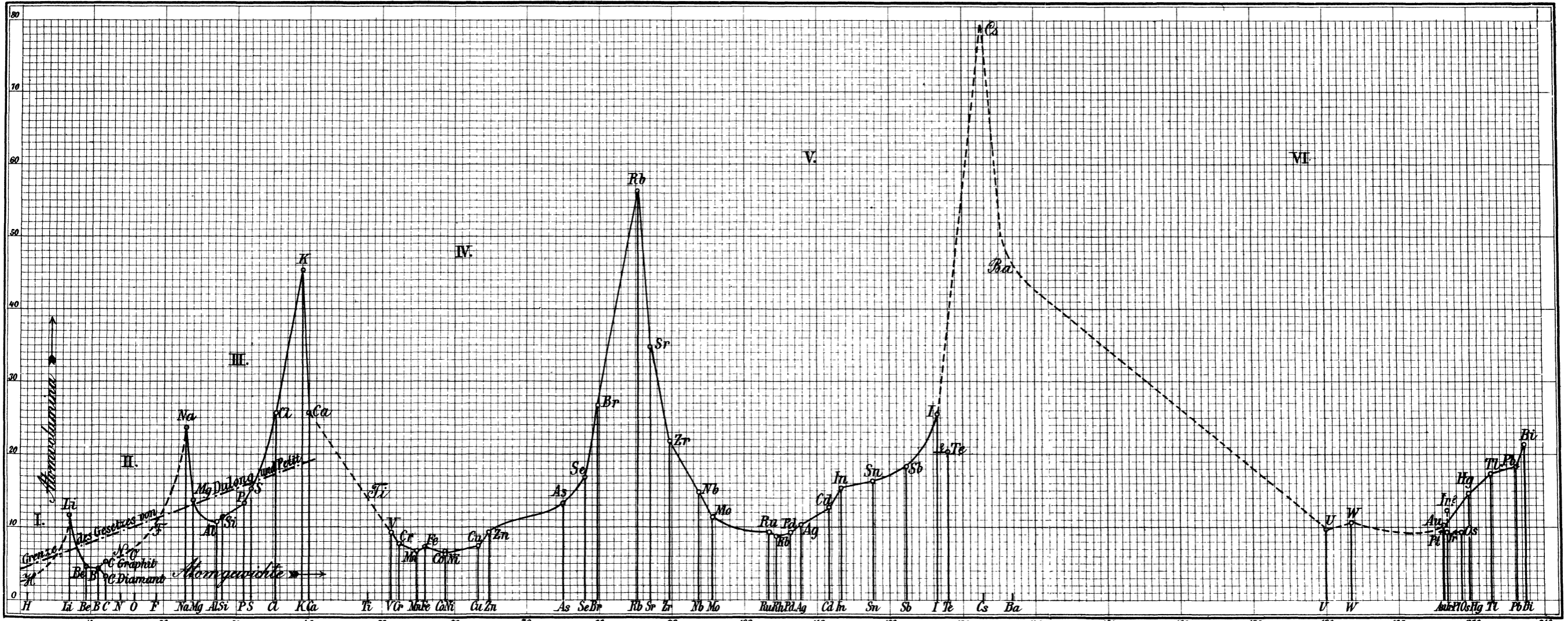
Von anderen Eigenschaften, die besonders auffällig die Periodizität zeigen, wie sie sich in dem System von *Lothar Meyer* zu erkennen giebt, sei nur noch die Dichte bzw. das damit in naher Beziehung stehende Atomvolumen genannt. In der beifolgenden Kurve (*Lothar Meyer* 1870) sind als Ordinaten die Atomvolumina⁵⁰⁾ (Atomgewichte : spezifische Gewichte) A/D , als Abscissen die Atomgewichte selbst aufgetragen. Analoge Elemente finden sich stets an korrespondierenden Stellen der einzelnen Kurvenabschnitte, theils, wie Li, Na, K bzw. K, Rb, Cs annähernd auf einer Geraden.

Trotzdem das periodische System der chemischen Elemente in seiner heutigen Form sicherlich noch nicht vollkommen ist, liegen doch schon eine Reihe von Versuchen vor, die darin ausgesprochenen Gesetzmässigkeiten in eine mathematische Formel zusammenzufassen. Am aussichtsreichsten scheint die Behandlung dieses Problemes durch *Rydberg*⁵¹⁾ in Angriff genommen zu sein, der die Abhängigkeit mehrerer physikalischer Eigenschaften von der Grösse des Atomgewichtes studierte und periodisch verlaufende Kurven erhielt.

12. Weitere Entwicklung der chemischen Atomistik. Eine Erweiterung der Strukturchemie erwies sich als erforderlich, als auf dem Gebiete der organischen Chemie neue Isomerieerscheinungen bekannt wurden, welche sich im Rahmen der alten Anschauung nicht mehr erklären liessen. Es handelte sich hierbei um eine spezielle Art der physikalischen Isomerie, das Auftreten optischer Antipoden bei

50) Die Regelmässigkeiten werden noch deutlicher, wenn man anstatt des Atomvolumens das Äquivalentvolumen, d. h. Atomvolumen geteilt durch Maximalwertigkeit, benutzt. Vgl. *W. Borchers*, „Äquivalentvolumen und Atomgewicht“, Halle 1904.

51) Bihang till k. Svenska Vet. Akad. Handl. 12 (1885), p. 31. *S. Rudorf*, Period. System, p. 97.



optisch aktiven Verbindungen. Sie fanden ihre Deutung in der unabhängig von einander durch *Le Bel*⁵²⁾ und *van't Hoff*⁵³⁾ aufgestellten Stereochemie, d. h. in der Hypothese der räumlichen Konfiguration des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, welches mit vier verschiedenen Atomen oder Radikalen verknüpft ist. Auch bei anorganischen Verbindungen, also bei anderen Elementen als dem Kohlenstoff, sind in neuester Zeit Fälle von Asymmetrie und optischer Aktivität beobachtet worden. Vgl. dazu das folgende Kapitel von *Mamlock*.

Ein weiterer wesentlicher Fortschritt lag in der Übertragung der *Avogadro'schen* Hypothese auf Lösungen. Nach *van't Hoff*⁵⁴⁾ verhalten sich gelöste Körper wie gasförmige. Die Gasgesetze behalten ihre Gültigkeit, wenn man an Stelle des Gasdruckes den osmotischen Druck der gelösten Substanz setzt. Der osmotische Druck, die Ursache der Diffusion gelöster Körper, kann gemessen werden, wenn man durch eine „halbdurchlässige“ Wand Lösung und Lösungsmittel trennt. Die semipermeable Membran gestattet wohl dem Lösungsmittel, nicht aber der gelösten Verbindung den Durchgang, letztere übt infolgedessen einen Druck auf die Wand aus, der nach *Pfeffer*⁵⁵⁾ direkt messbar ist. Überträgt man die Hypothese *Avogadro's* auf Lösungen, so gelangt man zu dem Satze: Isotonische Lösungen, d. h. Lösungen von gleichem osmotischem Druck, enthalten im gleichen Volum die gleiche Anzahl kleinster Teilchen. Daraus folgt: Äquimolekulare Lösungen, d. h. solche, bei denen die Gewichtsmengen der gelösten Substanzen im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen, sind isotonisch. Man kann also aus dem osmotischen Druck einer Lösung, bzw. aus der damit proportionalen Dampfspannungsverminderung, gemessen durch Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunkterhöhung, einen Schluss auf die Molekulargröße ziehen. Während man also früher bei den Dampfdruckbestimmungen nur auf *vergasbare* Substanzen angewiesen war, kann man jetzt das Molekulargewicht jeder *löslichen* Verbindung ermitteln.

Die anormalen Werte der Gefrierpunktserniedrigung bei anorganischen Salzen, Säuren und Basen führten im Verein mit den bei dem Studium der Elektrolyse gemachten Erfahrungen zur Aufstellung

52) Bull. de la soc. chim. (2) 22 (1874), p. 337.

53) La chimie dans l'espace, 1875; deutsch von *Herrmann* 1877, 2. Aufl. 1894, Braunschweig.

54) Vorlesungen über physikalische und theoretische Chemie, Braunschweig, 3 Bände, 1898/1900; Über die Theorie der Lösungen, Stuttgart 1900.

55) Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.

der Theorie der elektrolytischen Dissoziation durch *Arrhenius*⁵⁶⁾ (1887), von welcher ebenfalls in einem folgenden Kapitel ausführlicher die Rede sein wird. Die Einführung des Begriffes der in wässrigen Lösungen enthaltenen freien Ionen drohte anfänglich mit der Atomhypothese nicht recht vereinbar zu sein. Auch diese Schwierigkeit wurde jedoch behoben, als in neuerer Zeit der Begriff des Elektrons in die Physik eingeführt wurde.

Nach dem *Faraday'schen*⁵⁷⁾ Gesetze scheidet derselbe elektrische Strom in Elektrolyten stets äquivalente Mengen ab. *Faraday* selbst folgerte daraus, dass äquivalente Mengen stets mit ein und derselben Elektrizitätsmenge (96 540 Coulomb pro Grammäquivalent) verbunden seien. Die atomistische Auffassung dieses Elementarquantums der Elektrizität durch *H. A. Lorentz*⁵⁸⁾ und *Helmholtz*⁵⁹⁾ führte zu dem heutigen Begriffe des Elektrons als elektrischen Atomes. Die Ionen in wässriger Lösung stellen sich demnach dar gewissermassen als gesättigte Verbindungen von Atom und Elektron. Der verschiedene Grad der Positivität bzw. Negativität ist nicht bedingt durch eine verschiedene Grösse der Ladung, sondern durch die verschiedene Festigkeit, mit der das Elektron von dem Atom gebunden wird, von der Haftintensität, der Elektroaffinität. Da diese Eigenschaft für die anorganischen Verbindungen wesentlich ist, suchten in neuester Zeit *Abegg* und *Bodländer*⁶⁰⁾ auf diesem Prinzip eine neue Klassifikation der unorganischen Verbindungen zu begründen. In der That gelang es ihnen, hierbei eine Reihe gesetzmässiger Beziehungen aufzufinden.

13⁶¹⁾. Die absolute Grösse der Atome⁶²⁾. Wenn auch bei den weitaus meisten physikalischen und chemischen Messungen die *absoluten* Dimensionen der Moleküle und Atome nicht in Betracht kommen, so hat es doch nicht an Spekulationen gefehlt, welche bezweckten, Anhaltspunkte auch für die *absoluten* Grössen und Dimensionen der Moleküle und Atome zu liefern. Die erste darauf hinzielende Be-

56) *Zeitschr. f. physikal. Chemie* 1 (1887), p. 631.

57) *Ostwald's Klassiker* Nr. 81, 86, 87, Leipzig.

58) Vgl. *G. C. Schmidt*, *Die Kathodenstrahlen*, Braunschweig 1904; *H. A. Lorentz*, *Sichtbare u. unsichtbare Bewegungen*, Braunschweig 1902.

59) *J. chem. Soc.* June 1881; *Vorträge u. Reden* 2, p. 275.

60) *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 20 (1899), p. 453.

61) Diese Nr. ist von *Hrn. L. Boltzmann* gütigst durchgesehen und wesentlich vervollständigt worden.

62) *Nernst*, *Theoretische Chemie*, 2. Aufl. 1898, p. 390; *J. Traube*, *Grundriss d. physikal. Chemie*, Stuttgart 1904, p. 96; *Maxwell*, *Scientific papers* 2, p. 460, Art. „Atom“.