

ÜBER DIE ROLLE DER DAMPFDICHTEMESSUNGEN IN DER ENTWICKLUNG DER ATOMTHEORIE IM 19. JAHRHUNDERT

I. HRONSZKY

Lehrstuhl für Philosophie, Technische Universität,
H-1521 Budapest

Eingegangen am 2. Februar 1982

Vorgelegt von Doz. Dr. G. KOVÁCS

Summary

Measurement of vapour density served as an empiric basis of atomic weight determination. It is known that this kind of measurement led, in several cases, to anomalous results. The article examines some of the characteristic attitudes of former leading chemists concerning these problems.

Seit Knight's einschlägiger Arbeit ist allgemein bekannt, daß die Geschichte der chemischen Atomtheorie im 19. Jahrhundert drei Abschnitte zeigt [1]. Dem anfänglichen Aufschwung des atomtheoretischen Denkens folgte ein immer stärker werdendes Mißtrauen, und in den dreißiger Jahren des 19. Jahrhunderts war eine aus einer fachlichen und einer wissenschaftstheoretischen Komponente, aus der das Wesen der wissenschaftlichen Arbeit betreffenden empiristischen Überzeugung stammende Krise im Entstehen. Die Anomalien der Dampfdichtemessungen von Dumas' hatten an der Herausbildung der Krise einen wesentlichen Anteil. Dieser Aspekt wird hier näher untersucht.

Es gibt Messungen, bei denen die Schaffung der Meßtechnik auf grundlegende Schwierigkeiten stößt. In anderen Fällen wiederum ist die Messung technisch leicht ausführbar, aber die Interpretation der Meßergebnisse bereitet Schwierigkeiten. Die vorliegende Studie beschäftigt sich mit einem historischen Fall, in dem ein geschickter technischer Kunstgriff die leichte Ausführbarkeit der Messung ermöglichte, die Interpretierung der Meßergebnisse jedoch problematisch wurde.

Die Dampfdichtebestimmung ist seit 1820 ein wichtiges Mittel zur Bestimmung des Atom- und Molekulargewichtes. Hier soll die Messung in bezug auf die Berechnung des Atomgewichtes behandelt werden. Es folgt kurz zusammengefaßt die Quintessenz der Geschichte. Die Anwendung der Meßmethode zur Bestimmung des Atomgewichtes war bis 1860 durch zwei Abschnitte gekennzeichnet. Obwohl die Dampfdichtemessung größtenteils eben zur Bestimmung von Atomgewichten, also für theoretische Ziele

eingeführt beziehungsweise verbessert wurde, war doch für etwa 30 Jahre die Ansicht vorherrschend, daß aus den Meßergebnissen nicht oder wenigstens nicht mit Sicherheit auf das Atomgewicht geschlossen werden könne. Dies hing mit einer bei der Dampfdichtebestimmung entdeckten Erscheinung zusammen. Die Meßergebnisse erzwangen nämlich die Annahme, daß die Moleküle in den Dämpfen in veränderlicher Weise assoziiert vorliegen können, daß die Dämpfe gewisser Stoffe nicht zweiatomig sind. Dieses Problem — nämlich, daß bei der Interpretation der Meßergebnisse die Existenz einer neuen Erscheinung hätte erkannt werden müssen — fügte sich aufs Engste in die Gruppe derjenigen Widersprüche ein, die verhinderten, daß die chemische Atomtheorie in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts eine feste wissenschaftliche Theorie wurde.

Es scheint von Nutzen, die Entwicklung der chemischen Atomtheorie am Beginn des 19. Jahrhunderts kurz zusammenzufassen. In den Jahren nach der Jahrhundertwende wurde das Gesetz der konstanten Gewichtsproportionen erkannt und anerkannt. Zu der gleichen Zeit wurde Daltons Atomhypothese bekannt, in der das Gesetz der multiplen Proportionen ausgesprochen wird. Die Atomhypothese war heuristisch und bot prinzipiell eine Erklärung für die chemischen Phänomene, aber streng genommen war sie nicht prädiktiv [2]. Über die theoretische Fundierung, die die Atomtheorie in bezug auf die Gesetze der Gewichtsproportionen gab, wurde die Lehre in gewissem Sinne auch prädiktionsfähig, gewannen doch in ihr die Gewicht (Volumen) betreffenden Einzelerfahrungen eine allgemeine Gültigkeit.

Der größte Mangel von Daltons Lehre war, daß sie auf willkürlichen Atomgewichtswerten ruhte. Hier muß kurz daran erinnert werden, daß die gleichzeitig bestehende Problematik der Bestimmung des Atomgewichts und der Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindungen eine Diophantes-Aufgabe bildete, und Dalton führte — wenigstens zur vorübergehenden Benutzung — das willkürliche sog. Vereinfachungsprinzip ein. Dieser Annahme entsprechend nahm er zum Beispiel für die Zusammensetzung des Wassers HO und das Atomgewicht des Sauerstoffes dementsprechend an. 1808 entdeckte Gay-Lussac das Volumengesetz sich verbindender Gase. Gay-Lussac setzte voraus, daß die Volumenverhältnisse der Zusammensetzung entsprechen. Diese Voraussetzung bot die Möglichkeit, das Vereinfachungsprinzip auszuschließen. Das Prinzip von Avogadro (1811 Avogadro, 1814 Ampère) schuf eine nach beiden Seiten eindeutige Beziehung zwischen den gemessenen Dichtewerten und dem Molekulargewicht sowie eindeutige Beziehung zwischen den gemessenen Dichtewerten und dem Atomgewicht. Avogadro erkannte auch, daß — erkennt man die Gültigkeit des Avogadro-Prinzips an — auf Grund des Volumengesetzes nur dann mit Recht auf die Zusammensetzung der Verbindungen geschlossen werden kann, wenn man die Existenz zwei- oder mehratomiger Elementmoleküle voraussetzt [3]. Letztere

Voraussetzung wird — um den Unterschied von Avogadro-Prinzip durch einen Name zu fixieren — im folgenden als Avogadros Hypothese bezeichnet.

Die Ergebnisse von Gay-Lussac und Avogadro boten demnach kein mechanisches Rezept zur Bestimmung der Atomgewichte, aber sie ermöglichten es, die offensichtliche Willkür des Vereinfachungsprinzips durch eine experimentell prüfbar Annahme zu ersetzen. Das Interpretations- (nicht Meßproblem, bestand hier darin, daß die die Zusammensetzung der Elementmoleküle betreffende Annahme in den einzelnen Fällen durch chemische Analogien noch glaubhaft gemacht werden mußte. Über die letztere Tatsache geht ein Teil der Chemiehistoriker einfach hinweg.

Berzelius war es, der mit seiner ab etwa 1815 vorgenommenen Experimentierarbeit eine umfassende Atomgewichtstabelle aufstellte. Mit seinen genauen Messungen leistete er bei der Bestimmung der Atomgewichte das Maximum dessen, was mit den technischen Möglichkeiten seiner Zeit erreichbar war. Zu den Bestimmungen benutzte er ab 1819 neben den Ergebnissen der Gasdichtemessungen und den chemischen Analogien auch die die Atomwärme betreffende Beobachtung von Dulong und Petit sowie eine neuentdeckte Erscheinung, die Isomorphie. So problemlos die technische Ausführung war, so problematisch war der theoretische Standpunkt Berzelius', so auch sein Verhältnis zu der Hypothese von Avogadro und dem Gesetz von Gay-Lussac.

Wollaston gab 1813 der Meinung Ausdruck, die Chemie bedürfe der Kenntnis der Atomgewichte nicht, der Chemiker könne sich mit den Äquivalentgewichten begnügen. Wollaston formulierte damit eigentlich die Ansprüche eines analytischen Chemikers, auch tritt bei ihm ein empiristisch-positivistisches Wissenschaftsideal in Erscheinung.

Soweit die Vorgeschichte. Dumas begann 1826 mit seinen Dampfdichtemessungen. Das Ziel dieser Messungen war nicht der Gewinn empirischer Informationen über den Gaszustand der Stoffe, sondern die Messungen hatten ausgesprochen theoretische Ziele. Le Chatelier umriß in einer kurzen Studie die Situation folgendermaßen: Dumas nahm Dampfdichtemessungen vor, um die richtigen Atomgewichte zu bestimmen [4]. Es wird noch zu zeigen sein, daß diese Meinung durch eine etwas differenziertere ersetzt werden muß.

Die Methode der Dampfdichtemessung selbst stammte nicht von Dumas. Gay-Lussac beschrieb bereits 1811 einen Apparat dafür und nahm Messungen vor [5]. In diesen Experimenten maß er das von dem Dampf einer bestimmten Menge Stoff bei einer bestimmten Temperatur eingenommene Volumen, wobei er die Dämpfe über Quecksilber auffing. Despretz nahm Dampfdichtemessungen vor, um das Verhalten der Dämpfe zu studieren, d. h. nicht zur Bestimmung von Atom- oder Molekulargewichten [6]. Dumas bemerkt an einer Stelle, daß Dulong einen Apparat zur Bestimmung der Dichte des Schwefeldampfes gebaut und ihm diesen auch gezeigt habe [7].

Es ist interessant zu erwähnen, daß Berzelius in dem „Lehrbuch der Chemie“ den Standpunkt vertritt, daß die Methode der Dampfdichtemessung grundlegende technische Schwierigkeiten in sich berge und in der Ausführung deshalb hohe Geschicklichkeit erfordere. Als Möglichkeit zur Molekulargewichtsbestimmung nahm er die Dampfdichtemessung nicht ernst [8]. Trotzdem war es natürlich, daran zu denken, neben Gasdichtemessungen auch Dampfdichtemessungen vorzunehmen und die bisher nur mittelbar bestimmten Atom- und Molekulargewichte auch unmittelbar zu bestimmen.

Dumas brach mit der Gewohnheit, das von einer bestimmten Stoffmenge eingenommene Volumen zu messen und machte umgekehrt das Gewicht der in einem bestimmten Volumen befindlichen Stoffmenge zum Gegenstand seiner Untersuchungen. Damit war mit einem Schlag das in dem Meßverfahren nach Gay-Lussac auftretende Problem verschwunden, nämlich daß bei höheren Temperaturen ein Teil der zu untersuchenden Stoffe Quecksilber angreift. Dumas erweiterte seine Versuche auch auf höhere Temperaturen. Technische Schwierigkeiten hatte er nur beim Einhalten identischer Temperaturen beziehungsweise der Temperaturmessung. Die von Dumas benutzten Wasser-, Schwefelsäure- und Schmelzbäder machten es möglich, daß Dumas in dem gesamten Bereich zwischen Raumtemperatur und Rotglut messen konnte. Zu seinen Messungen verwendete er Quecksilber- und Luftthermometer. Das Verfahren von Dumas zeigt ein Beispiel für die gewaltige Bedeutung einfacher technischer Kunstgriffe in der Entwicklung der experimentellen Technik, in der Verbreitung einer bestimmten Methode. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß der wahrscheinlich geschickteste Experimentator seiner Zeit, Berzelius, in der Dampfdichtebestimmung wenig Phantasie sah. Dumas wußte, daß ihm mit dem von ihm eingeführten technischen Verfahren eine Vereinfachung gelungen war, die die Verbreitung des Verfahrens in den Laboratorien garantieren. Das Problem, das nun untersucht werden muß, ist: wozu war dieses Verfahren in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts brauchbar?

Noch einmal sei daran erinnert, daß der Weg von den Dampfdichtedaten zum Atomgewicht über die Anerkennung des Avogadro-Prinzips und der Hypothese von Avogadro führt. Ein grundlegender Faktor des um die Atomgewichte entstandenen Durcheinanders scheint darin zu liegen, daß die von Avogadro aufgestellte Hypothese über die Existenz mehratomiger Elementmoleküle von den Chemikern in jener Zeit ausnahmslos unrichtig verstanden wurde. Es wurde ihnen nicht klar, daß Avogadros Hypothese eine notwendige Folge dessen ist, wenn man das Volumengesetz und das Prinzip von Avogadro akzeptiert. Deren gemeinsame Anwendung auf die einzelnen Fälle machte die Einführung der Hypothese von Avogadro erforderlich. Ein Teil der Chemiker akzeptierte die Behauptung Avogadros, daß die bisher bekannten Elementmoleküle zweiatomig seien, und behandelte dies als induktive Arbeitshypothese. Berzelius, der Avogadros Hypothese nicht

akzeptierte, betrachtete das Avogadro-Prinzip als nur für einige einfache Gase gültig und arbeitete mit seiner Volumen-Atom-Theorie.

Dumas begann mit seinen Dampfdichtemessungen als Teil eines allgemeinen Programms. Ziel dieses Programmes war es, „die willkürlichen Daten, auf denen beinahe die Gesamtheit der Atomtheorie ruht, durch positive Begriffe zu ersetzen.“ [9]. „Die Bestrebungen zur Bestimmung der absoluten Atomgewichte haben zu unsicheren Ergebnissen geführt“ [10], meint er, und „Diese Unsicherheit stammt zweifellos daher, daß ... unterschiedliche Methoden angewendet wurden, die manchmal zu dem gleichen Ergebnis führten, in den meisten Fällen jedoch schwer miteinander zu vergleichen sind.“ Deshalb beschloß er, „eine Versuchsreihe vorzunehmen, um durch die Messung der Dampf- oder Gasdichte das Atom- oder Molekulargewicht vieler Körper zu bestimmen. „Dazu muß man voraussetzen, daß in den elastischen Fluiden unter identischen Bedingungen die gleiche Anzahl von Molekülen ist ... und diese der Art der entstehenden Verbindung entsprechend variiert“ [10]. Gleichzeitig sah er deutlich, vor welche Schwierigkeiten diese Folgerung, die er Ampère zuschrieb, die Atomgewichtsbestimmung stellte. Zitieren wir: „Wenn wir die Frage unter diesem Aspekt betrachten, nehmen wir bald wahr, daß die Bestimmung der wahren Atome durch (Dichtemessung der) Gase oder Dämpfe beim gegenwärtigen Stand der Wissenschaft unüberwindliche Schwierigkeiten bereitet. Wahrlich, wenn die Moleküle (Atome) im Gaszustand noch immer in einem gewissen Maße Gruppen bilden, so können diese Stoffe unter Bedingungen, unter denen sie eine identische Anzahl Gruppen (Moleküle) enthalten, gut miteinander verglichen werden; augenblicklich ist es uns aber unmöglich zu erkennen, wieviel elementare Moleküle (Atome) in jeder dieser Gruppen sind“ [10].

Die Widersprüchlichkeit der Situation war für Dumas offensichtlich: ohne richtige Atomgewichtswerte blieb die Atomtheorie willkürlich, obwohl „die Bedeutung ihrer wunderbaren Konzeption mit jedem Tag wächst.“ Andererseits sah er kein sicheres Prinzip, auf dessen Grundlage man auf die in den Elementmolekülen enthaltene Anzahl der Atome schließen könnte. Deshalb hielt Dumas die sichere Bestimmung der Atomgewichte — jedenfalls zur Zeit, als er seine Messungen durchführte — für unmöglich. Gleichzeitig war ihm klar, daß eine genaue Methode zur Bestimmung der Dichte des Dampfes einfacher und zusammengesetzter Körper einen außerordentlichen Schritt bedeutete. „Das ist tatsächlich der einzige Weg, auf dem wir zur Erkenntnis ihrer wahren Zusammensetzung gelangen können, und der einzige, der zur Beleuchtung der Fragen, die sich auf die molekulare Anordnung der Stoffe im Augenblick ihrer Vereinigung und auf die allgemeinen Eigenschaften der Moleküle beziehen, richtige Ergebnisse beitragen kann“ [10].

Dumas sah richtig — obwohl er es mit einer sehr unglücklichen Terminologie ausdrückte —, daß das System Berzelius' widersprüchlich war, die Formeln der Verbindungen waren nicht auf die Volumeneinheit des Dampfes oder Gases des Stoffes bezogen [11]. Dementsprechend waren die Atomgewichte Berzelius' zweifelhaft. Die theoretische Bedeutung seiner Arbeit scheint aus heutiger Sicht gerade darin zu liegen, daß er versuchte, die Berechnung der Atomgewichte auf eine folgerichtigeren Grundlage zu stellen.

Dumas stieß schon bald auf Probleme. Zur Bestimmung der Atomgewichte des Schwefels, Phosphors, Arsens und Quecksilbers mußte nämlich angenommen werden, daß im Dampfzustand der Schwefel sechsatomige und das Quecksilber einatomige Moleküle bildet, während Phosphor und Arsen vieratomig vorliegen. Das bedeutete einen scheinbaren Widerspruch, denn gemäß der chemischen Analogie hätten die Dämpfe dieser Elemente zweiatomige Moleküle enthalten müssen. Die gemäß der chemischen Analogie und die aus der Dampfdichtebestimmung berechneten Molekulargewichte stimmten demnach nur überein, wenn man für diese Elemente einen Dampfzustand annahm, der von dem ihrer chemischen Analogen abwich. Bei Berzelius traten diese Widersprüche nicht auf, weil er die Atomgewichte der genannten Elemente auf der Grundlage chemischer Analogien berechnete.

Zwischen 1826 und 1832 führte Dumas eine Reihe von Analysen durch und untersuchte auch erneut die eine abnorme Dampfdichte aufweisenden Elemente [12]. Diese Messungen erfolgten bereits in einer intellektuellen Umgebung, in der das Wort Atom mit immer unklarer Bedeutung gebraucht wurde, in der die Atomhypothese in gewissem Sinne als bereits überholt galt, und die es nicht — von wenigen Ausnahmen abgesehen — für nötig hielt, die Begriffe Atom, Äquivalent usw. genau zu unterscheiden [13].

Mitscherlich nahm 1833 sich auf zahlreiche Elemente erstreckende Dampfdichtemessungen vor [14]. Es verdient Beachtung, wie er seine Messungen einführte: er wünschte allgemeine Kenntnisse über diejenigen Verhältnisse zu erwerben, die zwischen den von den Verbindungen beziehungsweise Elementen eingenommenen Volumina (sic!) bestehen.

In seiner Studie weist er darauf hin: es scheint wahrscheinlich, daß sich in identischen Volumina die gleiche Anzahl Atome befindet. Diese Annahme erwies sich jedoch nur für die einfachen Gase als richtig, für die zusammengesetzten nicht . . . [15].

Das Zitat zeigt eine Vermengung der Begriffe Atom und Molekül. Auch seine die Dampfdichte des Schwefels betreffenden Ergebnisse interpretiert Dumas so: er hat bewiesen, daß ebenso wie bei den Gasen der Verbindungen auch im Falle der einfachen Gase die Anzahl der Atome nicht gleich zu sein braucht.

Mitscherlich betrachtete Sauerstoff und Wasserstoff als einatomig, Phosphor und Arsen als zweiatomig, den Schwefel als dreiatomig und das

Quecksilber als halbatomig. Daraus sieht man, daß er die Begriffe Atom und Molekül tatsächlich durcheinanderwarf.

1831 wies Gaudin darauf hin, daß bei konsequenter Anwendung des Prinzips und der Hypothese von Avogadro — was auch eine genaue Unterscheidung zwischen den Begriffen Atom und Molekül erfordert — eine widerspruchsfreie Atomgewichtstabelle aufgestellt werden kann. Die von Dumas als Elemente abnormalen Verhaltens nachgewiesenen Elemente müssen demnach als aus ein-, sechs- beziehungsweise vieratomigen Molekülen bestehend angenommen werden. Das würde gleichzeitig bedeutet haben, daß die Dampfdichtemessung zur Bestimmung der Atomgewichte geeignet ist. Es ist bekannt, daß die Ansichten Gaudins kein Gehör fanden [16].

Die Einführung der Dampfdichtebestimmung zur Bestimmung der Atomgewichte begann als einfaches empirisches Informationssammeln. Das erste Problem bedeutete die Erkenntnis der sich aus der Unkenntnis der atomischen Zusammensetzung der Moleküle ergebenden Unsicherheit. Die Lösung hätte in dem Ausbau eines immer vollkommeneren Systems der Stützung durch Scharen von Analogien, auf Wahrscheinlichkeit beruhender Folgerungen bestanden [17].

Dementsprechend ist die endgültige Konfirmation der Atomgewichte die Übereinstimmung der mit unterschiedlichen Methoden erhaltenen Ergebnisse. Wenn man auch davon absieht, daß sowohl bei der Bestimmung der Atomwärme wie auch bei der sich auf die Feststellung von Isomorphie stützenden Methode Probleme auftraten, so muß doch berücksichtigt werden, daß die als einfaches empirisches Anhäufen von Informationen begonnene Dampfdichtemessung auf eine neue Erscheinung hinwies. Mit den übrigen Problemen der Atomhypothese im Hintergrund scheint es besonders bedeutungsvoll, daß die Existenz von Dämpfen anormaler Molekularstruktur gut fundierte chemische Analogien einschränkte, zum Beispiel die Analogie zwischen Sauerstoff und Schwefel. Dabei war die Annahme mehratomiger Elementmoleküle auch ansonsten problematisch, die diese Annahme ergänzenden konkreten Annahmen über den Dampfzustand des Schwefels, Phosphors und Quecksilbers nahmen nachgerade den Charakter von zur Rettung der Hypothese ad hoc fabrizierter Hilfhypothesen an. Für die Weiterentwicklung der Atomtheorie konnte die Chemie zwischen zwei Wegen wählen. Der zuletzt erwähnte schien zu sehr hypothetisch, die zwischen den Einschränkungen von Berzelius angesiedelte Atomtheorie hingegen beruhte auf einer inkonsequenten Basis. Es ist bekannt, daß die Chemie schließlich eine Zeitlang auf einem dritten Weg, der Betonung der Gmelin-Äquivalente, weiterschritt.

Die Rolle der Dampfdichtemessung hatte sich um etwa 1832 demnach gewandelt. Die Ergebnisse bewiesen für Dumas immer mehr, daß vom Dampfzustand der Elemente nur sehr bedingt auf das Atomgewicht

geschlossen werden dürfe. Dies alles war dann mit einer Überprüfung der Einführung der Atomtheorie in die Chemie, mit einer Überprüfung ihrer Funktion verbunden und führten im Endergebnis dazu, daß Dumas den Lehrsatz von der Existenz der Atome der chemischen Elemente leidenschaftlich zurückwies [18].

Dumas betrachtete 1836 die Atomtheorie bereits als eine dogmatisch eingeführte Lehre, aus welcher sich ergebende gewisse Folgerungen zwar beweisbar waren, was jedoch nicht das geringste an der Willkürlichkeit des Ganzen ändert. Diese Willkür wird durch die auftauchenden Widersprüche beziehungsweise dadurch bewiesen, daß die zu ihrer Lösung unternommenen Versuche die Krise nur vertieften. Sehen wir kurz einige seiner Behauptungen aus der „Philosophie Chimique“ durch, die den 1836 gehaltenen Vortrag von Dumas als Buch enthält. Ein Teil der folgenden Abschnitte faßt seine richtigen Erkenntnisse zusammen, während der andere Teil pessimistische Äußerungen über die Möglichkeiten der Dampfdichtemessung enthält.

„Die Folgerung“, führt er in Zusammenhang mit der Hypothese der Zweiatomigkeit der Moleküle einfacher Gase aus, „die wir auf Grund der Beobachtung der vier einfachen, von Natur aus gasförmigen Körper und des Brom- beziehungsweise Joddampfes ziehen können, müssen wir auf Grund derjenigen Beobachtungen, die sich auf Schwefel, Phosphor und Arsen beziehen, ganz offensichtlich zurückweisen“ [19].

Danach mußte jedoch ausgesprochen werden: „Es muß klar festgestellt werden, daß die Gase, auch wenn sie einfach sind, in identischen Volumina nicht die gleiche Anzahl von Atomen, jedenfalls nicht von chemischen Atomen, enthalten.“ Diese zum ersten Mal 1832 mit starker Betonung vorgebrachte Behauptung wurde von Berzelius ein Jahr später eindeutig wiederholt: die Ergebnisse Dumas' haben gezeigt, daß von der Messung der Dampfdichte der einfachen Gase kein direkter und zwangsläufiger Weg zur Atomgewichtsbestimmung führt [20].

(Nach allem, was hier über die Ansichten Dumas' gesagt wurde, muß man es als Mißverständnis empfinden, wenn ihm ein Teil der Historiker vorwirft, er habe die Gültigkeit des Avogadro-Prinzips nicht erkannt [21]. Cannizzaro beurteilte die Situation richtiger. Wie aus den bisherigen Ausführungen folgt, gelangte Dumas eben dadurch, daß er die Gültigkeit des Prinzips von Avogadro anerkannte, zu der Erkenntnis, daß die Annahme der Mehrbeziehungsweise Einatomigkeit eingeführt werden muß und als Folge dessen betrachtete er die Folgerung auf die Atomgewichte als zu hypothetisch. „Wenn wir anerkennen, daß die Chemie ein Mittel zur Bestimmung der Atomgewichte besitzt (die Dampfdichtemessung), so können wir sagen, daß wir in identischen Volumina manchmal die gleiche Anzahl, manchmal das Doppelte, manchmal das Dreifache finden, weniger jedoch niemals.“) [30]

Für die weitere Forschung schlägt Dumas das folgende vor: „statt tiefer in diese Hypothesen einzudringen, wäre es viel besser, für feste Theorien sicherere Grundlagen zu finden. Zweifellos wird man denken, daß es nützlicher wäre, die Dampfdichte der Dämpfe zu bestimmen, die uns unbekannt sind, mit den uns zur Verfügung stehenden Methoden oder neuen Methoden, währenddessen auch die Untersuchung der Dichte der zusammengesetzten Körper nicht vernachlässigt wird, obgleich die Erforschung der letzteren scheinbar weniger wichtig ist, da sie auch zu bedeutenden Verdichtungsgesetzen führen können. Heute jedoch“ — setzt er hinzu — „können keine absoluten Gesetze gefunden werden, sondern lediglich sich ändernde, obzwar recht einfache Verhältnisse“ [31].

Wissenschaftstheoretisch betrachtet ist die Sache einfach: Die Erkenntnis der Anomalien erforderte, daß die Avogadro-Hypothesen, die die daltonsche Atomtheorie für Messungen benutzbar machten, durch die Hypothese über die Assoziation ergänzt werden mußten, was notwendigerweise die Form einer Hypothese ad hoc hatte. Dumas, der die Situation am klarsten sah, übernahm es nicht, Hypothesen mit Hypothesen zu retten, weil er fürchtete, daß dies auf einen völlig willkürlichen Weg führt. In den folgenden Jahrzehnten zählte die Assoziation im Dampfzustand für einige Elementmoleküle jedoch bereits als Tatsache, war sie doch von mehreren Seiten gestützt. Damit konnte der Faden erneut aufgenommen werden.

Zusammenfassung

Die Dampfdichtemessungen wurden geplant um eine empirische Grundlage der Atomgewichtberechnungen herauszuarbeiten. Bekannt ist, daß diese Messungen in mehreren Fälle zu anomalous Ergebnissen geführt haben. Der Artikel analysiert einige charakteristische Stellungnahmen von ehemaligen führenden Chemiker zu der Problematik.

Literatur und Anmerkungen

1. KNIGHT, D. M.: *Atoms and Elements*, London, 1967
2. Dieser Charakterzug bildete den Grund der Debatten über den Wert der Atomtheorie.
3. Siehe in: „*Molecules, Atomes et Notations Chimiques*“, Paris, 1913, S. 20.
4. „*Molecules . . .*“ loc. cit. S. 34.
5. GAY-LUSSAC, J. L.: *Ann. Chim.* 29. 1811.
6. DESPRETZ, H.: *Journal de Physique* 21. 1822.
7. DUMAS, J. B.: *Ann. Chim.* 33. 1826.
8. *Pogg. Annalen* 7. 1826.
9. DUMAS, J. B.: *Ann. Chim.* 33. 1826.
10. *ibid.*
11. Dumas wird in dieser Beziehung häufig mißverstanden. Man interpretiert seine Ansichten über die Existenz von Halbatomen als hätte er nicht klar einen Unterschied zwischen dem Atom- und Molekülbegriff verstanden. Er hat hier jedoch nur auf die inkonsequente Auffassung von Berzelius hingewiesen.

12. Dumas, J. B.: *Ann. Chim.* 50. 1830; 52. 1832.
13. Es ist allgemein bekannt, daß der Inhalt des Atombegriffes in dem ersten Viertel des neunzehnten Jh'ts weitgehend unbestimmt war. Manchmal hat man ihn als einen anderen Ausdruck von Volumen benutzt. Es ist merkwürdig wie Poggendorf die Artikel Dumas' aus dem Jahre 1826 auf Deutsch ausgegeben hat. Den theoretischen Teil hat er weggelassen und den Grundsatz der Arbeit hat er folgenderweise interpretiert: Nach Dumas' Annahme vereinigen sich alle Körper in einfachen Volumenverhältnissen und so gibt das spezifische Gewicht ihrer Dämpfe das wahre Atomgewicht der Körper. Siehe: *Pogg. Annalen* 8. 1826. 18. Mitscherlich besuchte im Jahre 1832 Dumas und diskutierte mit ihm die anomalische Ergebnisse der Dampfdichtemessungen. Seine Artikel aus dem Jahre 1833 zeigt daß er auf den exakten Gebrauch des Atombegriffes kein besonderes Gewicht gelegt hat.
14. Mitscherlich, E.: *Pogg. Annalen* 29. 193—230. 1833.
15. *ibid.*
16. Gaudin hat klar darauf hingewiesen, daß die Atomtheorie durch die Einführung von entsprechenden Hilfsannahmen auf Grund eines nicht widersprüchlichen Atomgewichtsystems dargelegt werden kann. Bei der Wertung Gaudins Gedanken darf man jedoch nicht vergessen, daß die dualistische Theorie zur gleichen Zeit ihre Gültigkeit noch nicht verloren hatte und deshalb die Annahme mehratomiger Elementenmolekel problematisch geblieben ist. Außerdem hat sich Dumas gezwungen gefühlt anzunehmen, nicht ausschließen zu können, daß verschiedene Elementenmolekel in unterschiedlichen Reaktionen unterschiedlich aufgespaltet werden. Auch diese These hat den chemischen Atombegriff problematisch gemacht. Gaudin hat auch keinen Grund vorgelegt, warum man unbedingt den Begriff des chemischen Atoms in dem Begriffssystem der Chemie zu beharren hätte.
17. Genau auf diesem Weg vermehrten sich die Widersprüche.
18. In seinem Buch (*Philosophie Chimique*, Paris, 1837) ist es zu sehen, daß er in dieser Zeit schon eindeutig ein grundlegendes Problem in der hypothetisch-deduktiven Einführungsweise der Atomtheorie in das chemische Wissen zu erblicken meinte.
19. *ibid* Kap. 6
20. Siehe Dumas' Artikel in *Ann. Chim.* 69. 1832., Berzelius' Artikel in *Pogg. Annalen* 62. 1833.
21. Siehe unter anderen in J. R. Partington: *A History of Chemistry IV*. London, 1964, S. 218. In diesem Buch findet man folgendes: Dumas nahm an, daß „in all elastic fluids . . . the atoms are at equal distances from one another“.

Dr. Imre HRONSKY H-1521 Budapest