universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie

in zwei Abtheilungen

Theoretische Chemie und Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften

Kopp, Hermann

1863

Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften

urn:nbn:at:at-ubi:2-6101

Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Es wurde im vorhergehenden Abschnitt (S. 118 ff.) besprochen, dass bei gleicher Zusammensetzung eine Substanz wesentlich verschiedene Krystallformen annehmen kann. Hier sollen die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform allgemeiner besprochen werden, namentlich das Auftreten gleicher Krystallform bei Körpern von verschiedener Zusammensetzung.

Im Allgemeinen haben verschiedenartig zusammengesetzte Körper verschiedene Krystallgestalt, und aus einer Lösung, welche verschiedene Salze enthält, krystallisiren diese getrennt voneinander; zuerst schiesst das schwerer lösliche Salz an, bei weiterem Verdunsten der Flüssigkeit setzen sich die Krystalle des anderen Salzes abgesondert von denen des ersteren ab. So z. B. bei der Krystallisation von schwefelsaurem Kali und Chlorkalium, von salpetersaurem Kali und Chlornatrium. Auch wenn die beiden Salze dieselbe Krystallform annehmen, krystallisiren sie doch gewöhnlich getrennt voneinander (so z. B. chlorsaures Natron und Chlornatrium, deren Formen beide dem regulären Systeme angehören); jeder der Krystalle enthält dann (abgesehen von mechanisch eingeschlossenen Verunreinigungen mit dem anderen Salz) nur Ein Salz.

Eine Ausnahme zeigt sich bei Körpern, welche eine ähnliche atomistische Zusammensetzung besitzen und in ihrer Löslichkeit nicht sehr verschieden sind. Solche Körper kann ein und derselbe Krystall gemischt, und zwar nach veränderlichen Mengen gemischt enthalten. Ein Krystall eines solchen Körpers wächst auch oft in einer gesättigten Lösung des anderen Salzes bei dem Abkühlen oder dem Verdunsten des Lösungsmittels gerade so fort, wie er es in einer Lösung der Substanz, aus welcher er selbst besteht, thun würde. — Eine Lösung z. B., welche Kalialaun und Ammoniakalaun enthält, giebt Krystalle, von denen ein jeder diese beiden Doppelsalze in sich enthält; und ebenso enthalten die Krystalle, welche bei dem Verdunsten einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd

und von selensaurem Kupferoxyd sich bilden, diese beiden Salze in veränderlichen Verhältnissen gemischt in sich. Ein Krystall von Kalialaun wächst auch in einer Lösung von Ammoniakalaun, ein Krystall von schwefelsaurem Kupferoxyd in einer Lösung von selensaurem Kupferoxyd ganz so fort, wie in einer Lösung seiner eigenen Substanz.

Für solche Körper, welche eine ähnliche atomistische Zusammensetzung besitzen und nach veränderlichen Verhältnissen in demselben Krystalle enthalten sein können, findet sich auch als Regel, dass sie selbst gleiche oder sehr ähnliche Krystallformen haben. Es zeigt sich dies z. B. bei den Salzen:

Salpetersaures Bleioxyd . . . . PbO, NO_5,
Salpetersaurer Baryt . . . . . BaO, NO_5,
Salpetersaurer Strontian . . . . SrO, NO_5;

dieselben krystallisiren in ganz gleichen regulären Formen (vorherrschend Octaëdern). — Ebenso die verschiedenen Alaune (in den sogenannten Ammoniaksalzen hat man bekanntlich die metallartige Atomgruppe $NH_4 = Am$, Ammonium, als näheren Bestandtheil anzunehmen):

Schwefels. Thonerde-Kali . . . $Al_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3 + 24HO$,
Schwefels. Thonerde-Ammoniak . $Al_2O_3, 3SO_3 + AmO, SO_3 + 24HO$,
Schwefels. Chromoxyd-Kali . . $Cr_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3 + 24HO$,

welche gleichfalls in regulären Formen (gewöhnlich Octaëdern) krystallisiren. — Die Salze:

Schwefelsaures Nickeloxydul . $NiO, SO_3 + 6HO$,
Selensaures Nickeloxydul . . $NiO, SeO_3 + 6HO$,
Selensaures Zinkoxyd . . . $ZnO, SeO_3 + 6HO$,

krystallisiren in denselben quadratischen Formen, mit fast genau denselben Neigungen der Flächen zueinander, und alle mit gleicher Spaltbarkeit, welche sehr deutlich rechtwinklig gegen die Hauptaxe stattfindet. — Die Salze:

Schwefelsaures Zinkoxyd . . . $ZnO, SO_3 + 7HO$,
Schwefelsaures Nickeloxydul . . $NiO, SO_3 + 7HO$,
Schwefelsaure Magnesia . . . $MgO, SO_3 + 7HO$,
Selensaure Magnesia . . . . $MgO, SeO_3 + 7HO$,
Chromsaure Magnesia . . . . $MgO, CrO_3 + 7HO$,

krystallisiren sämmtlich im rhombischen Systeme, in äusserst ähnlichen Formen, mit fast denselben Winkeln. — Die Salze:

Schwefelsaures Kali . . KO, SO_3,
Selensaures Kali . . . KO, SeO_3,
Mangansaures Kali . . KO, MnO_3,
Chromsaures Kali . . . KO, CrO_3,
Schwefelsaures Ammoniak AmO, SO_3,

krystallisiren alle in sehr ähnlichen Formen des rhombischen Systems, mit nahezu gleichen Neigungen der Flächen zueinander, und die Krystalle aller

dieser Salze zeigen Zwillingsbildung nach demselben Gesetz und Spaltbarkeit nach denselben Richtungen.

Die vorhergehenden Beispiele zeigen hinlänglich, wie mit gleicher atomistischer Zusammensetzung (ähnlicher atomistischer Formel) gleiche oder höchst ähnliche Krystallform oft zusammen vorkommt. Man nennt solche Körper, welche bei gleicher atomistischer Zusammensetzung gleiche Krystallform haben, isomorphe Körper.

Isomorphe Körper können nach veränderlichen Verhältnissen ein homogenes Ganze, die Substanz eines Krystalls, bilden. Einen solchen Krystall hat man als aus verschiedenartigen Atomen bestehend zu betrachten; einen rhombischen Krystall von der Form des Zinkvitriols oder Bittersalzes z. B., welcher aus einer diese beiden Salze enthaltenden Lösung krystallisirte und sie beide in sich enthält, als aus Atomen $ZnO, SO_3 + 7HO$ und Atomen $MgO, SO_3 + 7HO$ zusammengefügt. Während ein reines Salz nur Eine Art zusammengesetzter Atome in sich enthält, sind in einer krystallisirten Mischung isomorpher Salze mehrerlei Atome zu einem Krystall zusammengefügt; eine solche Mischung, wie die eben erwähnte, kann betrachtet werden als ein Zinkvitriolkrystall, in welchem ein Theil der Atome $ZnO, SO_3 + 7HO$ durch ebenso viele Atome $MgO, SO_3 + 7HO$ ersetzt ist, oder als ein Bittersalzkrystall, bei dessen Aufbau eine gewisse Anzahl von Atomen $ZnO, SO_3 + 7HO$ an der Stelle von Atomen $MgO, SO_3 + 7HO$ verwendet ist. In Einem Atom einer Verbindung kann man nicht theilweise Vertretung eines Bestandtheils nach wechselnden Verhältnissen durch einen andern Körper annehmen. — Wohl aber kann man solche Vertretung annehmen, wenn man für eine s. g. isomorphe Mischung die Zusammensetzung nach Aequivalentgewichten angiebt. Die Zusammensetzung der eben erwähnten Mischung kann man ausdrücken durch:

$$\left.\begin{matrix}ZnO, SO_3\\MgO, SO_3\end{matrix}\right\} + 7HO \text{ o. } \left.\begin{matrix}ZnO\\MgO\end{matrix}\right\}, SO_3 + 7HO \text{ o. } \left.\begin{matrix}Zn\\Mg\end{matrix}\right\}O, SO_3 + 7HO,$$

wo die Klammer immer die Substanzen zusammenfasst, welche sich zu 1 Aequivalentgewicht einer gemischt-zusammengesetzten Substanz vereinigen. Nach jeder der letzteren Ausdrucksweisen hätte man eine Verbindung nach bestimmten Aequivalentverhältnissen, wo der eine Bestandtheil aus zwei Substanzen nach veränderlichen Verhältnissen zusammengesetzt ist. Wir haben S. 78 ff. betrachtet, wie diese Auffassung, dass mehrere Substanzen zusammen Einen Bestandtheil in Beziehung auf die Aequivalentzusammensetzung constituiren können, Licht verbreitet hat über die gleiche Aequivalentzusammensetzung im Aeusseren höchst ähnlicher Verbindungen, welche ganz unähnlich zusammengesetzt zu sein schienen, so lange man nur die Procentgehalte an den verschiedenen Substanzen betrachtete.

Die Mischungen isomorpher Substanzen haben im Allgemeinen die Krystallform der letzteren; meistens zeigen sich an ihnen einfachere Formen (geringere Mannigfaltigkeit in den vorkommenden Flächen), als an den ungemischten Substanzen; die Winkel an den Krystallen der Mischungen liegen zwischen denen der dieselben zusammensetzenden isomorphen Substanzen. So z. B. zeigen sich an den Mischungen von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia im Allgemeinen einfachere Formen, als

an jedem der reinen Salze; die Mischungen krystallisiren wie die reinen Salze, im hexagonalen System, in rhomboëdrischen Formen; bei dem reinen kohlensauren Kalk stossen die Flächen in den Endkanten des Spaltungsrhomboëders unter 105°5′ zusammen, bei der reinen kohlensauren Magnesia unter 107°25′, bei den Mischungen beider unter einem Winkel, welcher, mit dem Mischungsverhältniss sich ändernd, zwischen den eben angegebenen liegt.

Wenn zwei isomorphe Verbindungen in einem Lösungsmittel sehr verschieden löslich sind, gelingt die Darstellung von Krystallen, welche sie beide in veränderlichen Verhältnissen enthalten, gewöhnlich nicht, weil von der weniger löslichen Verbindung sich alsdann fast schon Alles ausgeschieden hat, wenn die löslichere zu krystallisiren beginnt.

Wenn zwei Substanzen nach veränderlichen Verhältnissen mit einander gemischt Krystalle von derselben Form bilden, so zeigt dies an, dass jenen Substanzen auch im reinen Zustand diese Form zukommt. Gold und Silber finden sich in der Natur nach den wechselndsten Verhältnissen gemischt stets in denselben, dem regulären System angehörigen Formen; wäre die Krystallform des reinen Goldes oder des reinen Silbers auch nicht durch directe Beobachtung bekannt, so könnte man doch aus der Form dieser nach veränderlichen Verhältnissen gemischten Krystalle auf die der reinen Metalle, der Bestandtheile dieser isomorphen Mischungen, mit Sicherheit schliessen; der Schluss, dass diesen Metallen selbst reguläre Krystallform zukommt, ist indess auch direct bestätigt. — Aber ein solcher Schluss auf die Krystallform von Bestandtheilen aus der Krystallform von Verbindungen ist nicht zulässig, wenn die Bestandtheile in den Verbindungen nach festen Verhältnissen vereinigt sind. So gewiss es ist, dass Mischungen isomorpher Körper nach veränderlichen Verhältnissen in denselben Formen krystallisiren wie ihre Bestandtheile, so unabhängig ist die Krystallform von Verbindungen nach festen Verhältnissen von der Krystallform der Bestandtheile, und aus der ersteren Krystallform kann auf die letztere keineswegs geschlossen werden. Verbindungen des Mangans mit Schwefel in verschiedenen aber festen Verhältnissen, Mn S und $Mn S_2$, kommen in der Natur in Formen krystallisirt vor, welche demselben, dem regulären System angehören; aber so wenig man hieraus schliessen kann, auch der reine Schwefel krystallisire regulär (er krystallisirt in rhombischen oder monoklinometrischen Formen), so wenig ist eine solche Schlussfolgerung für das Mangan zulässig. Oder wenn Blei und Schwefelblei, Pb und Pb S, in Formen des regulären Systems krystallisiren, ist der Schluss, dass auch Schwefel in solchen Formen krystallisire, unzulässig und unrichtig, da Pb S eine Verbindung nach festem Verhältniss ist. Selbst Körper, welche für sich gleiche Krystallform zeigen, vereinigen sich nach festen Verhältnissen zu Verbindungen, deren Krystallform von der der Bestandtheile unabhängig und im Allgemeinen eine andere ist. Dies gilt nicht nur für Körper, welchen man eine verschiedene atomistische Constitution beilegt (Zinkoxyd und Thonerde krystallisiren beide in Formen des hexagonalen Systems, und Pyramiden mit sehr nahe übereinstimmenden Winkeln kommen an beiden Substanzen vor; aber die Verbindung Zn O, $Al_2 O_3$ krystallisirt regulär), sondern auch für solche, welchen man analoge atomistische Constitution zuschreibt (viele Chemiker betrachten z. B. die Beryllerde als $Be_2 O_3$, der Thonerde $Al_2 O_3$ analog, und beide Erden krystallisiren in

Formen des hexagonalen Systems und zeigen Pyramiden mit nahe übereinstimmenden Winkeln; aber die Krystallform der sich natürlich findenden Verbindung nach festem Verhältniss, des Chrysoberylls Be_2O_3, $3\,Al_2O_3$, gehört dem rhombischen System an).

Die Bezeichnung isomorph (gleichgestaltig), welche man streng genommen nur wirklich gleichgestaltigen Körpern von gleicher atomistischer Zusammensetzung beizulegen hat, überträgt man häufig auch auf die entsprechenden Bestandtheile dieser Verbindungen. Die nächste Veranlassung dazu gab, dass in der That in vielen Fällen für die entsprechenden Bestandtheile isomorpher Verbindung sich wiederum Isomorphismus nachweisen lässt. Isomorph sind z. B. die natürlich vorkommenden, in Formen des regulären Systems krystallisirenden Verbindungen:
Hercinit FeO, Al_2O_3; Chromeisen FeO, Cr_2O_3; Magneteisen FeO, Fe_2O_3.
Die entsprechenden Bestandtheile:

Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3,

welche entweder in der Natur krystallisirt vorkommen oder künstlich in Krystallen dargestellt werden können, sind wirklich isomorph; sie krystallisiren alle in rhomboëdrischen, unter sich äusserst ähnlichen Formen. Man geht nun noch einen Schritt weiter, und nennt die entsprechenden Bestandtheile der letzteren isomorphen Substanzen — nämlich Aluminium, Chrom und Eisen — selbst isomorph, obgleich über die Krystallform derselben, mit Ausnahme des Eisens, nichts Sicheres bekannt ist.

Isomorph, in fast gleichen rhomboëdrischen Formen krystallisirend, sind die als dunkles und lichtes Rothgültigerz bezeichneten, natürlich vorkommenden Verbindungen:

$3\,AgS, SbS_3$ und $3\,AgS, AsS_3$.

Die entsprechenden Bestandtheile:

SbS_3 und AsS_3

krystallisiren auch in demselben (dem rhombischen) System, und wenn auch die an ihnen gewöhnlich vorkommenden Formen nicht ganz ähnliche sind, lassen sie sich doch krystallographisch aufeinander beziehen, so dass man allerdings ihren Isomorphismus annehmen kann. Die entsprechenden Bestandtheile dieser Verbindungen:

Sb und As

krystallisiren in äusserst ähnlichen rhomboëdrischen Formen und ihre Krystalle haben die Winkel so annähernd gleich und verhalten sich in Beziehung auf Spaltbarkeit und Zwillingsbildung so übereinstimmend, dass man auch für sie den Isomorphismus als bewiesen ansehen muss.

In anderen Fällen aber bestätigt die Beobachtung solche Schlussfolgerungen nicht. Isomorph sind z. B. die rhombisch krystallisirenden Verbindungen:

$MgO, SO_3 + 7\,HO$; $NiO, SO_3 + 7\,HO$; $ZnO, SO_3 + 7\,HO$;

aber die entsprechenden Bestandtheile:

MgO, NiO, ZnO,

sind nicht sämmtlich gleichgestaltig, sondern für die Magnesia und das

Nickeloxydul ist reguläre Krystallform nachgewiesen worden, für das Zinkoxyd hingegen hexagonale. Doch nennt man diese drei Basen gewöhnlich isomorphe. — Ebenso nennt man Phosphor und Arsen isomorphe Körper, obgleich sie selbst nicht gleichgestaltig sind (der Phosphor krystallisirt in regulären, das Arsen in rhomboëdrischen Formen); man deutet damit an, dass die analogen Verbindungen des Arsens und des Phosphors in der Regel bei gleicher atomistischer Zusammensetzung auch gleichgestaltig sind.

Man hat hiernach zweierlei Bedeutungen des Wortes isomorph zu unterscheiden, welche nebeneinander gebraucht werden. Isomorphe Körper im strengen Sinn des Wortes sind solche, welche wirklich bei gleicher atomistischer Constitution gleiche oder nahezu gleiche Krystallform haben. Isomorphe Körper nennt man aber auch oft diejenigen, welche, ohne dass sie selbst gleiche Krystallform haben, in wirklich isomorphe Verbindungen als entsprechende Bestandtheile eingehen.

In dem letzteren Sinne spricht man gewöhnlich von isomorphen Elementen; denn nur von den wenigsten Elementen kennt man die Krystallform durch directe Beobachtung. Wenn man die Elemente in Gruppen eintheilt, deren Glieder durch Isomorphismus verknüpft seien, so bezieht sich dies nur darauf, dass die analogen Verbindungen der Glieder jeder Gruppe häufig isomorph sind.

Nützlich ist eine Kenntniss dieser Gruppen. Die wichtigsten sind:

1) Schwefel, Selen, Mangan, Chrom. — Genauer bekannt sind für diese Elemente im freien Zustand nur die Krystallformen des Schwefels und des Selens, und diese sind nicht übereinstimmend (das Selen krystallisirt in monoklinometrischen Formen, welche aber von denen der monoklinometrischen Modification des Schwefels ganz verschieden sind). Aber schon die einfacheren Verbindungen von Schwefel und Selen sind häufig isomorph, so z. B. PbS und PbSe, AgS und AgSe. Die vier genannten Elemente werden als isomorph betrachtet, weil die analog zusammengesetzten Verbindungen ihrer Säuren (SO_3, SeO_3, MnO_3 und CrO_3) mit derselben Base gewöhnlich isomorph sind (vergl. z. B. S. 137). Hinsichtlich des Isomorphismus von Mangan und Chrom vergl. auch unter 3).

2) Magnesium, Calcium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Kupfer werden gewöhnlich als die isomorphen Metalle der Magnesiumgruppe bezeichnet. Die meisten von ihnen bilden mit Sauerstoff und Kohlensäure isomorphe Verbindungen von der Formel MeO, CO_2 und rhomboëdrischer Form und Spaltbarkeit, und an den Spaltungsrhomboëdern sind die Winkel sehr annähernd gleich. Alle diese Metalle (nur für das Calcium fehlt noch der directe Beweis) bilden mit Sauerstoff und Schwefelsäure und weiter mit schwefelsaurem Kali (oder schwefelsaurem Ammoniak) und Wasser vereinigt Doppelsalze von der allgemeinen Formel $MeO, SO_3 + KO, SO_3 + 6HO$, deren monoklinometrische Krystalle äusserst ähnlich sind. Auch viele einfachere Verbindungen dieser Metalle sind wirklich gleichgestaltig: MgO, MnO, CdO und NiO zeigen dieselbe Krystallform (nicht aber ZnO, vergl. S. 140 f.), MnS_2 krystallisirt in denselben Formen wie der Eisenkies FeS_2. Die schwefelsauren Salze dieser Metalle sind bei gleichem Wassergehalt oft gleichgestaltig und fähig, sich zu gemischten Krystallen zu vereinigen; die chlorsauren und die bromsauren Salze von Magnesia, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Nickeloxydul und Manganoxy-

dul ($MgO, ClO_5 + 6HO$ u. s. w.) zeigen bei analoger atomistischer Zusammensetzung gleiche (reguläre) Krystallform, ebenso oft die Haloidverbindungen dieser Metalle und Doppelsalze derselben (vergl. bei 6) u. s. w.

3) Mangan und Eisen stehen in einer anderen Gruppe mit Chrom und Aluminium zusammen. In die vorhergehende gehören sie namentlich nach der Krystallform ihrer Oxydulverbindungen. Fe_2O_3, Cr_2O_3 und Al_2O_3 haben nachgewiesener Maassen gleiche (rhomboëdrische) Krystallform (Mn_2O_3 ist natürlich vorkommend quadratisch krystallisirt beobachtet); sie geben mit Basen MeO die isomorphe (durch reguläre Krystallform charakterisirte) Gruppe der sogenannten Spinelle, mit der allgemeinen Formel MeO, Me_2O_3, z. B. FeO, Fe_2O_3, FeO, Cr_2O_3, MgO, Al_2O_3 u. s. w.; nahe übereinstimmende (rhombische) Krystallform haben die Hydrate Fe_2O_3, HO, Al_2O_3, HO, Mn_2O_3, HO. (Auch das Titan betrachtet man manchmal als mit diesen Metallen isomorph, weil das Eisenoxyd Fe_2O_3 mit dem titansauren Eisenoxydul $FeO, TiO_2 = FeTiO_3$ gleichgestaltig ist.) Jene Metalle geben als Oxyde mit Schwefelsäure, schwefelsaurem Alkali ($AlkO, SO_3$) und Wasser verbunden die sogenannten Alaune, regulär krystallisirende Doppelsalze von der allgemeinen Formel

$$Me_2O_3, 3SO_3 + AlkO, SO_3 + 24HO,$$

worin Me_2O_3 durch Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 oder Mn_2O_3 vertreten sein kann; und noch bei mehreren anderen Verbindungen dieser Metalle zeigt sich Isomorphismus.

4) Calcium steht noch in einer Gruppe mit Strontium, Baryum und Blei zusammen. Die kohlensauren Salze dieser Metalle (der kohlensaure Kalk als Arragonit) krystallisiren z. B. in sehr ähnlichen rhombischen Formen. Die Verbindungen CaO, WO_3 und PbO, WO_3 krystallisiren in quadratischen Formen, welche einfach beziehbar aufeinander und als isomorphe zu betrachten sind. Die wasserfreien schwefelsauren Salze von Strontium, Baryum und Blei krystallisiren gleichgestaltig (in rhombischen Formen; die Form des wasserfreien schwefelsauren Kalks ist auch rhombisch und, obgleich von den gewöhnlichen Formen der eben genannten schwefelsauren Salze abweichend, doch auf diese einfach beziehbar); ebenso die wasserfreien salpetersauren Salze von Strontium, Baryum und Blei (in regulären Formen). Gleichgestaltig krystallisiren bei gleichem Wassergehalt die bromsauren Salze von Baryt und Strontian ($BaO, BrO_5 + HO$ und $SrO, BrO_5 + HO$, in monoklinometrischen Formen), die essigsauren Salze von Baryt und Bleioxyd ($BaO, C_4H_3O_3 + 3HO$ und $PbO, C_4H_3O_3 + 3HO$, gleichfalls in monoklinometrischen Formen), die Chlorverbindungen von Strontium und Calcium ($SrCl + 6HO$ und $CaCl + 6HO$, in hexagonalen Formen), und bei analoger Zusammensetzung die als Pyromorphit und Apatit (auch in hexagonalen Formen) vorkommenden phosphorsauren Verbindungen des Bleis und des Calciums ($3[3PbO, PO_5] + PbCl$ und $3[3CaO, PO_5] + CaCl$), u. a.

5) Wolfram und Molybdän betrachtet man als isomorph; die Verbindungen PbO, WO_3 und PbO, MoO_3 krystallisiren gleichgestaltig (in quadratischen Formen).

6) Zinn und Titan betrachtet man als isomorph. SnO_2 (Zinnstein) hat nahe übereinstimmende quadratische Krystallform mit TiO_2 (als Rutil). Gleichgestaltig (in hexagonalen Formen) krystallisiren die Doppelsalze von Fluorzinn und Fluortitan mit den Fluorverbindungen vieler Metalle aus

der Magnesiumgruppe (vergl. bei 2), $SnFl_2$, $MeFl + 6HO$ und $TiFl_2$, $MeFl + 6HO$, wo Me = Zn, Ni, Co, Cd, Fe, Cu, Mn oder Mg. Das Silicium (für welches gerade hiernach Si = 14 zu setzen ist, vergl. S. 60) bildet ebensolche Doppelsalze $SiFl_2$, $MeFl + 6HO$, welche mit den vorerwähnten ganz gleichgestaltig sind, und es wird deshalb mit Zinn und Titan in Eine s. g. isomorphe Gruppe gestellt; aus für das Zirkonium sind einige, doch nur wenige Fluor-Doppelsalze bekannt, welche mit den vorgenannten analoge Zusammensetzung ($ZrFl_2$, $MeFl + 6HO$, wenn Zr = 44,8) und gleiche Krystallform haben. Es ist beachtenswerth, dass auch für das Platin zwar nicht Fluor- aber doch Chlorverbindungen von analoger Zusammensetzung $PtCl_2$, $MeCl + 6HO$ und sehr nahe übereinstimmender Form bekannt sind; über gleichgestaltige und analog zusammengesetzte Verbindungen von Zinn und Platin vergl. bei 7). Ob ein Oxyd des Rutheniums, welches mit Zinnstein SnO_2 und Rutil TiO_2 gleichgestaltig ist, auch analoge Zusammensetzung hat, ist noch nicht ermittelt. — Dass das in diese Gruppe gestellte Titan auch als isomorph mit Eisen u. a. betrachtet wird, wurde unter 3) erinnert.

7) Palladium, Platin, Iridium und Osmium werden als isomorph betrachtet, weil die Verbindungen ihrer Chloride $MeCl_2$ mit Chlorkalium oder Chlorammonium (z. B. $KCl + PtCl_2$ und $KCl + IrCl_2$) gleichgestaltet (regulär krystallisirend) sind. (Auch die entsprechenden Verbindungen des Zinnchlorids mit Chlorkalium, $KCl + SnCl_2$, und Chlorammonium haben diese Krystallform, ohne dass indessen das Zinn als mit den genannten Metallen isomorph betrachtet würde; vergl. auch bei 6).

8) Kalium und Ammonium (welche letztere Substanz, NH_4 = Am, sich dem Kalium hinsichtlich der Bildung von Verbindungen ganz analog verhält) werden als isomorph betrachtet; die entsprechenden Verbindungen beider Substanzen sind in der That sehr häufig, wenn auch keineswegs immer, gleichgestaltet. Beispiele dafür sind die (regulär krystallisirenden) Chlorverbindungen KCl und NH_4Cl, die (in quadratischen Formen krystallisirenden) Doppelsalze CuCl, $KCl + 2HO$ und CuCl, $NH_4Cl + 2HO$, die unter 7) erwähnten Chlor-Doppelsalze, die S. 137 besprochenen schwefels. Salze, die unter 11) erwähnten phosphor- und arsensauren Salze, die unter 2) erwähnten schwefelsauren Doppelsalze der Metalle der Magnesiumgruppe und die unter 3) angeführten Alaune; in allen diesen und vielen anderen Fällen sind analog zusammengesetzte Verbindungen, deren eine K an der Stelle von NH_4 in der anderen enthält, gleichgestaltet. — Für fast alle eben genannte Verbindungen sind auch analog zusammengesetzte und gleichgestaltete bekannt, in welchen an der Stelle von Kalium oder Ammonium Cäsium oder Rubidium enthalten ist, so dass auch diese neu entdeckten Alkalimetalle mit Kalium und Ammonium in Eine Gruppe zusammenzustellen sind. — Seltener zeigen die Verbindungen des Natriums Isomorphismus mit denen von Kalium und Ammonium. Das salpetersaure Kali ist zwar in Einer Modification rhomboëdrisch krystallisirt (vergl. S. 123), und diese Krystalle scheinen der Form nach mit denen des salpetersauren Natrons übereinzukommen, aber die rhomboëdrische Modification des salpetersauren Kalis konnte bis jetzt nur vorübergehend beobachtet werden. Die einfacheren Verbindungen des Kaliums krystallisiren im Allgemeinen in anderen Formen, als die entsprechenden des Natriums; Kalium und Natrium bilden selbst mit den Metallen der Magnesiumgruppe ungleich zusammengesetzte und verschiedenartig krystallisirte schwefelsaure Doppelsalze (für das

Kalium kennt man viele Doppelsalze $MeO, SO_3 + KO, SO_3 + 6HO$, welche schon S. 141 besprochen wurden, für das Natrium eine kleinere Zahl von Doppelsalzen $MeO, SO_3 + NaO, SO_3 + 4HO$, welche, unter sich isomorph, in anders gestalteten monoklinometrischen Formen krystallisiren); in complicirteren Verbindungen von analoger Zusammensetzung, z. B. dem Kali-Alaun und dem Natron-Alaun, oder dem Kali-Feldspath und dem Natron-Feldspath, können sich aber allerdings beide Substanzen ohne alle oder ohne grosse Veränderung in der Krystallform vertreten.

9) Das Natrium und das Silber betrachtet man als isomorph; die Chlorverbindungen beider Metalle sind gleichgestaltet (regulär), ebenso die schwefelsauren und die selensauren Salze derselben (rhombisch). In vielen Fällen sind indess, bei ganz gleicher atomistischer Zusammensetzung, die Natrium- und die Silberverbindungen wesentlich verschieden krystallisirt. Jodnatrium krystallisirt z. B. im regulären, Jodsilber im hexagonalen System; salpetersaures Natron krystallisirt im hexagonalen, salpetersaures Silberoxyd im rhombischen System (vergl. indessen S. 247).

10) Der Isomorphismus von Silber und Gold ergiebt sich daraus, dass beide Metalle nach veränderlichen Verhältnissen Krystalle von derselben Form (reguläre Krystalle) zusammensetzen, wie jedes einzelne im reinen Zustand; die Verbindungen dieser Elemente mit derselben anderen Substanz haben im Allgemeinen ungleiche atomistische Zusammensetzung und bei ihnen ergiebt sich somit kein Isomorphismus.

11) Phosphor, Arsen und Antimon betrachtet man als Eine Gruppe isomorpher Elemente bildend. Im freien Zustande sind nur Arsen und Antimon gleichgestaltet, beide nämlich rhomboëdrisch krystallisirend; die Krystalle des Phosphors sind regulär. Den Isomorphismus von Phosphor und Arsen nimmt man hauptsächlich wegen des Isomorphismus an, welchen die Salze der (gewöhnlichen) Phosphorsäure und der Arsensäure bei gleicher atomistischer Zusammensetzung in der Regel zeigen; gleichgestaltete quadratische Krystalle bilden z. B. $KO, 2HO, PO_5$ und $KO, 2HO, AsO_5$, gleichgestaltete monoklinometrische $2NaO, HO, PO_5 + 24HO$ und $2NaO, HO, AsO_5 + 24HO$, gleichgestaltete hexagonale $3[3PbO, PO_5] + PbCl$ und $3[3PbO, AsO_5] + PbCl$, u. s. w. Arsen und Antimon zeigen in ihren Oxyden (vergl. S. 146), ihren Schwefelverbindungen und den weiteren Verbindungen der letzteren mit anderen Schwefelmetallen (vergl. z. B. S. 140) sehr häufig Isomorphismus.

12) Jod, Brom und Chlor zeigen in ihren einfacheren Verbindungen häufig Isomorphismus. Die Verbindungen NaI, NaBr und NaCl z. B. sind isomorph (regulär krystallisirend), und die Hydrate dieser Verbindungen, $NaI + 4HO$, $NaBr + 4HO$ und $NaCl + 4HO$ sind wiederum isomorph (in übereinstimmenden monoklinometrischen Formen krystallisirend). In übereinstimmenden rhombischen Formen krystallisiren $BaCl + 2HO$ und $BaBr + 2HO$, in übereinstimmenden hexagonalen Formen $PtCl_2, ZnCl + 6HO$ und $PtBr_2, ZnBr + 6HO$. Isomorphe Verbindungen, welche Chlor und Brom als entsprechende Bestandtheile enthalten, sind viel häufiger, als solche, in welchen Jod als entsprechender Bestandtheil an der Stelle des Chlors oder Broms in den vorhergehenden enthalten ist. Isomorph sind viele analoge Verbindungen der Chlorsäure und der Bromsäure (NaO, ClO_5 und NaO, BrO_5, dann auch die unter 2) erwähnten Salze der Metalle der Magnesiumgruppe, $MeO, ClO_5 + 6HO$ und $MeO, BrO_5 + 6HO$, krystallisiren in gleich-

gestalteten regulären, AgO, ClO_5 und AgO, BrO_5 in gleichgestalteten quadratischen Formen), aber selten zeigt sich Isomorphismus eines jodsauren mit einem chlorsauren oder bromsauren Salz (gleichgestaltet sind die monoklinometrischen Krystalle von $BaO, ClO_5 + HO$, $BaO, BrO_5 + HO$ und $BaO, JO_5 + HO$). — Nur für wenige Verbindungen des Fluors zeigt sich Isomorphismus mit entsprechenden der vorgenannten Elemente. KFl und NaFl krystallisiren z. B. in regulären Formen wie KCl und NaCl, KBr und NaBr oder KJ und NaJ; in den hexagonal krystallisirenden Verbindungen $3(3PbO, PO_5) + PbCl$, $3(3PbO, AsO_5) + PbCl$, $3(3CaO, PO_5) + CaCl$ kann das Chlor theilweise oder auch vollständig durch Fluor ohne Formänderung ersetzt sein; vergl. auch unter 6). — Für einfachere Verbindungen des Cyans, aber nur für wenige (z. B. für KCy und NH_4Cy) ist auch Gleichgestaltigkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Chlors, Broms und Jods nachgewiesen; doch sind schon die einfacheren Verbindungen des Cyans selten, die complicirteren überhaupt nicht mit den entsprechenden der anderen genannten Elemente isomorph.

Man sieht leicht ein, dass man darin vorsichtig sein muss, aus dem Isomorphismus von Verbindungen auf den der entsprechenden Bestandtheile zu schliessen, und dass die auf solche Schlussfolgerungen gegründete Eintheilung der Elemente in Gruppen sogenannter isomorpher Elemente eine unsichere ist. Denn bei consequenter Anwendung dieser Art zu schliessen müsste man fast für alle Elemente Isomorphismus annehmen, womit eine Eintheilung derselben wieder aufgehoben würde. Unter den oben aufgezählten Gruppen würden z. B. die 1), 2) und 3) durch das Mangan, die 2) und 4) durch das Calcium, die 3) und 6) durch das Titan verbunden, und für alle in diesen Gruppen genannten Elemente könnte man den Isomorphismus als indirect bewiesen betrachten. Die oben angegebenen Gruppen sind nützlich, um sich zu merken, die Verbindungen welcher Elemente vorzugsweise häufig isomorph sind, aber man muss nicht den Isomorphismus aller Glieder Einer Gruppe als bewiesen ansehen.

Die Erkenntniss, dass sehr häufig Verbindungen von gleicher atomistischer Constitution auch gleiche oder annähernd gleiche Krystallform zeigen, muss man nicht so auffassen, als ob gleiche atomistische Constitution bei Verbindungen nothwendig auch Gleichheit der Krystallform bedinge. Dieses findet in einer sehr grossen Zahl von Fällen nicht statt. Chromsaures Bleioxyd und molybdänsaures Bleioxyd haben z. B. gleiche atomistische Constitution, PbO, CrO_3 und PbO, MoO_3, und doch krystallisirt das erstere im monoklinometrischen, das letztere im quadratischen System; beide Formen sind ganz verschieden. Selbst analoge Verbindungen, deren entsprechende Bestandtheile gewöhnlich isomorph sind, zeigen manchmal wesentlich verschiedene Krystallformen. Chlorsilber AgCl und Bromsilber AgBr krystallisiren z. B. in regulären, Jodsilber AgJ hingegen in hexagonalen Formen; salpetersaures Kali KO, NO_5 und salpetersaures Ammoniak AmO, NO_5 krystallisiren zwar beide in rhombischen, aber unter sich keine Uebereinstimmung zeigenden Formen, und die salpetersauren Salze von Cäsium und Rubidium, CsO, NO_5 und RbO, NO_5, krystallisiren (unter sich isomorph) hexagonal; das jodsaure Kali KO, JO_5, krystallisirt regulär, das jodsaure Ammoniak AmO, JO_5 quadratisch, das bromsaure Kali KO, BrO_5 hexagonal und das chlorsaure Kali KO, ClO_5 monoklinometrisch.

Schwefelsaures Kali KO, SO_3 und chromsaures Kali KO, CrO_3 krystallisiren isomorph in denselben Formen des rhombischen Systems; aber schwefelsaures Bleioxyd PbO, SO_3 krystallisirt in Formen des rhombischen Systems, während chromsaures Bleioxyd PbO, CrO_3 ganz anders, in Formen des monoklinometrischen Systems, krystallisirt.

In einzelnen Fällen hat sich gleiche Krystallform für gleiche atomistische Zusammensetzung nachträglich ergeben. So war z. B. lange Zeit die arsenige Säure AsO_3 nur in regulären Krystallen, das Antimonoxyd SbO_3 nur in rhombischen Krystallen (den Formen des Weissspiessglanzerzes) bekannt. Später erst wurde wahrgenommen, dass die arsenige Säure bei der Sublimation neben regulären Octaëdern manchmal auch die rhombischen Formen des Weissspiessglanzerzes zeigt, und dass dieselbe rhombische Form sich auch an den Krystallen zeigen kann, welche aus einer Lösung von arseniger Säure in Kali nach dem Verdünnen derselben sich allmälig abscheiden; andererseits fand man, dass das Antimonoxyd manchmal statt in rhombischen Prismen oder neben denselben auch in regulären Krystallen sublimiren kann, und später hat man es auch natürlich vorkommend in regulären Krystallen gefunden (Senarmontit). Während früher bei arseniger Säure und Antimonoxyd der Isomorphismus ganz zu fehlen schien, ist er jetzt zweimal erkannt; beide Substanzen sind dimorph, und die zwei wesentlich verschiedenen Krystallformen sind bei beiden Substanzen dieselben. Solche Substanzen nennt man isodimorph. Für das Schwefelzink ZnS war bis in die neueste Zeit nur reguläre Krystallform (die der Zinkblende) bekannt, für das (als Greenockit sich natürlich findende) Schwefelcadmium CdS nur hexagonale; für analoge Verbindungen von zwei s. g. isomorphen (derselben Gruppe, vergl. S. 141, angehörigen) Metallen fehlte also der Isomorphismus. Man hat jetzt gefunden, dass Schwefelzink künstlich, z. B. durch Glühen von amorphem Schwefelzink in einem langsamen Strom von Wasserstoffgas, in Krystallen erhalten werden kann, welche auch dem hexagonalen System angehören und denen des Schwefelcadmiums ganz entsprechen, und hexagonales Schwefelzink soll auch natürlich vorkommen (Wurtzit). Früher schien für ZnS und CdS der Isomorphismus ganz zu fehlen; jetzt ist er nachgewiesen in Folge der Entdeckung des Dimorphismus von ZnS, und es ist nun sehr wahrscheinlich, dass auch CdS dimorph sei und dass man noch den Isodimorphismus von ZnS und CdS erkennen werde. — Für krystallisirtes Eisenchlorür und Manganchlorür, $FeCl + 4HO$ und $MnCl + 4HO$, kannte man längere Zeit nur Krystalle, welche zwar für beide Substanzen dem monoklinometrischen System angehören, aber unter sich keinerlei Uebereinstimmung bieten; hier war wiederum kein Isomorphismus, bis man fand, dass das Manganchlorür aus übersättigter Lösung sich in sehr vergänglichen Krystallen (vergl. S. 122) ausscheiden kann, welche bei derselben Zusammensetzung $MnCl + 4HO$, wie sie den gewöhnlichen Manganchlorür-Krystallen zukommt, eine ganz andere, mit der der Eisenchlorür-Krystalle ganz übereinstimmende Form zeigen. — So liessen sich noch andere Fälle aufzählen, wo der Isomorphismus für zwei analog constituirte Verbindungen erst nachträglich, zugleich mit der Entdeckung des Dimorphismus einer der Verbindungen, nachgewiesen wurde.

Manchmal ist die Möglichkeit des Isomorphismus von zwei Verbindungen, beziehungsweise der Dimorphismus einer derselben oder beider, noch nicht so direct dargethan, aber doch mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen.

Für mehrere entsprechende Natrium- und Silberverbindungen ist Isomorphismus nachgewiesen (vergl. bei 9), aber salpetersaures Silberoxyd krystallisirt rhombisch, während das salpetersaure Natron hexagonal, in Rhomboëdern, krystallisirt; Dimorphismus ist jedoch für salpetersaures Silberoxyd wahrscheinlich, sofern eine Lösung, welche dieses Salz zusammen mit salpetersaurem Natron enthält, gemischte (beide Salze nach wechselndem Verhältniss in isomorpher Mischung enthaltende) Krystalle von der Form des salpetersauren Natrons geben kann. — Der allgemeinen Formel für gewässerte schwefelsaure Salze der s. g. Metalle aus der Magnesiumgruppe (vergl. S. 141): $MeO, SO_3 + 7HO$, sind zwei wesentlich verschiedene Krystallformen als zukommend erkannt worden: rhombische bei dem Nickelsalz, dem Zinksalz und dem Magnesiasalz, monoklinometrische bei dem Eisensalz, dem Kobaltsalz und dem Mangansalz. Die Möglichkeit eines Dimorphismus für jedes dieser Salze lässt sich nicht leugnen. Mischungen rhombisch krystallisirender Salze krystallisiren in rhombischen, und Mischungen monoklinometrisch krystallisirender in monoklinometrischen Krystallen; Mischungen, welche Salze enthalten, die für sich in verschiedenen Systemen krystallisiren, können je nach dem Mengenverhältniss der Bestandtheile in dem einen oder dem andern System krystallisirt sein.

Man hat die Ansicht aufgestellt, dass allerdings gleiche atomistische Zusammensetzung immer gleiche Krystallform bedinge, und wenn dies so häufig widerlegt erscheine, so sei der Grund, dass die verglichenen Verbindungen dimorphe oder trimorphe seien, und dass wir bis jetzt bei der einen nur die eine, und bei der anderen nur die andere der krystallinischen Modificationen kennen. Man muss aber dann für die meisten Substanzen alle möglichen Krystallformen als ihnen zukommend und als indirect nachgewiesen anerkennen, und der consequente Schluss aus jener Ansicht ist, jeder Zusammensetzung könne jede Krystallform zukommen. Eine Beziehung zwischen Zusammensetzung und Krystallform ist dann wohl nicht mehr nachzuweisen, und es ist besser, im Allgemeinen nicht über die Grenzen der Beobachtung hinauszugehen: kennen zu lernen, wo bei gleicher atomistischer Zusammensetzung gleiche Krystallform sich zeigt, ohne behaupten zu wollen, dies müsse nothwendig immer der Fall sein.

In einzelnen Fällen hat man für atomistisch ähnlich zusammengesetzte Substanzen eine Uebereinstimmung in der Form auf die Art nachweisen wollen, dass man selbst Krystallgestalten aus verschiedenen Systemen verglich. Das Eisenoxydul $Fe_3O_4 = FeO, Fe_2O_3$ krystallisirt z. B. in Regulär-Octaëdern, an welchen die Flächen in allen Kanten unter $109^0\,28'$ zueinander geneigt sind; das Manganoxydoxydul $Mn_3O_4 = MnO, Mn_2O_3$ krystallisirt in quadratischen Pyramiden, dem Octaëder allerdings ähnlichen Formen, an welchen die Flächen in den Endkanten unter $105^0\,51'$, in den Seitenkanten unter $116^0\,59'$ zueinander geneigt sind; man hat beide Krystallformen als annähernd gleichgestaltige betrachtet. Das jodsaure Kali KO, JO_5 krystallisirt regulär; das jodsaure Ammoniak AmO, JO_5 krystallisirt quadratisch, aber die an ihm vorkommenden Formen sind auf eine quadratische Pyramide als Grundform zu beziehen, für welche die Neigung der Flächen in den Endkanten $= 109^0\,7'$, in den Seitenkanten $= 110^0\,12'$, und die somit dem Regulär-Octaëder äusserst ähnlich ist; das bromsaure Kali KO, BrO_5 krystallisirt hexagonal, aber das an ihm vorkommende Rhomboëder mit dem Endkantenwinkel $= 86^0\,18'$ und dem Seitenkanten-

winkel = 93° 42′ ist dem Würfel, an welchem alle Kanten = 90°, ziemlich ähnlich; man hat auf Grund der Aehnlichkeit dieser, obwohl verschiedenen Systemen angehörigen Formen das jodsaure Ammoniak und das bromsaure Kali als mit jodsaurem Kali isomorph betrachten wollen. — Wo bei Körpern von gleicher atomistischer Constitution die vorkommenden Formen verschiedenen Systemen angehören und in der Gestalt und den Winkeln keine Uebereinstimmung zeigen, hat man Formen abgeleitet, die nach den krystallographischen Gesetzen als mögliche betrachtet werden können, und man hat mit einer an Einer Substanz wirklich beobachteten Form eine für die andere nur als möglich abgeleitete als ähnliche verglichen. Solche Versuche haben viel Unsicheres, denn durch willkürliche Abänderung der Axendimensionen nach Verhältnissen, welche vom krystallographischen Standpunkt aus nicht unmöglich sind, lässt sich von jeder irgend beobachteten Krystallform eine ableiten, welche mit einer gewissen Krystallform einer anderen Substanz Aehnlichkeit in der Form und annähernde Uebereinstimmung in den Neigungswinkeln der Flächen ergiebt. Es wird bei solchen Versuchen auch wohl zu wenig Gewicht darauf gelegt, dass nicht nur das Aussehen einer Krystallform im Allgemeinen und die Neigungswinkel der Flächen an ihr beachtenswerth sind, sondern dass das Krystallsystem, das Symmetriegesetz, nach welchem überhaupt die regelmässige Begrenzung durch Flächen statt hat, etwas ganz vorzugsweise Wichtiges ist. Es verdient in dieser Beziehung Beachtung, dass für solche analog constituirte Verbindungen, deren Krystallformen zwar ähnliche aber verschiedenen Krystallsystemen angehörige sind, die Möglichkeit eines Zusammenkrystallisirens, nach wechselnden Verhältnissen zu s. g. isomorphen Mischungen, nicht constatirt ist*).

In der Lehre vom Isomorphismus liegt für die Aufstellung einer Theorie, wie die Krystallform durch die atomistische Zusammensetzung bedingt ist, einerseits eine Schwierigkeit darin, dass Verbindungen von gleicher atomistischer Zusammensetzung nicht immer dieselbe Krystallform zeigen; andererseits erwächst jener Lehre auch daraus eine Schwierigkeit, dass mitunter Verbindungen von ungleicher atomistischer Zusammensetzung auffallend übereinstimmende Krystallform zeigen.

Der eigentliche Begriff des Isomorphismus beruht auf gleicher atomistischer Constitution und gleicher Krystallform. Die Körper, welche

---

*) Einen beachtenswerthen Fall, wo die Krystallformen isomorpher Substanzen verschiedenen Krystallsystemen angehören oder zugerechnet werden, bieten verschiedene Arten des Feldspaths. Die Krystalle des Orthoklases, $KO, Al_2O_3, 6\,SiO_2$, werden fast allgemein dem monoklinometrischen System zugerechnet und wurden auch S. 33 in Abtheil. I bei diesem besprochen; die ganz ähnlichen, in den Winkeln etwas verschiedenen Krystalle des Albits, $NaO, Al_2O_3, 6\,SiO_2$, gehören dem triklinometrischen System an. Aber es deutet an dem Orthoklas selbst Manches (namentlich, dass an dem Prisma ∞P zwei sich parallele Flächen ein anderes Verhalten zeigen als die beiden anderen, in der Richtung der beiden ersteren z. B. einige Spaltbarkeit stattfindet, wie sie in der Richtung der beiden anderen nicht wahrzunehmen ist) darauf hin, dass seine Krystallform in aller Strenge richtiger auch dem triklinometrischen System zuzurechnen wäre. Orthoklas und Albit gehörten dann demselben System an; bei dem ersteren wären nur von den drei Neigungswinkeln der drei Axen des triklinometrischen Systems (vergl. S. 34 in Abtheil. I) zwei nicht merklich von 90° verschieden, während bei dem letzteren die drei Neigungswinkel sehr bemerkbar von 90° verschieden sind.

sich nach veränderlichem Verhältniss zur Bildung eines Krystalls vereinigen oder sich in einer Verbindung ohne Aenderung der Krystallform derselben vertreten können, sind in der Regel nach ganz analogen atomistischen Formeln zusammengesetzt. Kalk CaO vertritt Magnesia MgO, Eisenoxyd Fe_2O_3 vertritt Thonerde Al_2O_3, Schwefelsäure SO_3 vertritt Selensäure SeO_3 u. s. w. Wenn Salze, welche für sich gewöhnlich mit verschiedenem Wassergehalt und verschiedener Form krystallisiren, sich zu der Bildung eines gemischt-zusammengesetzten Krystalls vereinigen, so haben sie in dieser Mischung auch gleichen Wassergehalt (nach Atomen oder Aequivalenten desselben). — Schwefelsaures Kupferoxyd krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in triklinometrischen Krystallen von der Zusammensetzung $CuO, SO_3 + 5\,HO$, schwefelsaures Eisenoxydul in monoklinometrischen Krystallen von der Zusammensetzung $FeO, SO_3 + 7\,HO$; die gemischten Krystalle, welche aus einer Lösung beider Salze in Wasser anschiessen, haben entweder (gewöhnlich) die monoklinometrische Krystallform des Eisenvitriols, und dann ist auch das in ihnen enthaltene schwefelsaure Kupferoxyd mit 7 Atomen Wasser verbunden $\left(\text{sie enthalten } \begin{matrix} FeO, SO_3 + 7\,HO \\ CuO, SO_3 + 7\,HO \end{matrix}\right)$, oder (wenn das Kupfersalz weit vorherrscht) sie haben die triklinometrische Krystallform des Kupfervitriols, und dann enthält auch das in ihnen enthaltene Eisensalz nur 5 Atome Wasser $\left(\text{die Zusammensetzung ist dann } \begin{matrix} CuO, SO_3 + 5\,HO \\ FeO, SO_3 + 5\,HO \end{matrix}\right)$; niemals aber krystallisirt $CuO, SO_3 + 5\,HO$ mit $FeO, SO_3 + 7\,HO$ nach veränderlichen Verhältnissen zusammen, d. h. in einem solchen gemischten Krystall sind auf 1 Aeq. Schwefelsäure 5 Aeq. Wasser oder 7 Aeq. Wasser enthalten (das erstere bei triklinometrischer, das letztere bei monoklinometrischer Krystallform), niemals aber eine zwischen 5 und 7 liegende Anzahl von Wasseräquivalenten.

Die Erkenntniss, dass isomorphen Körpern gleiche atomistische Constitution beizulegen ist und dass die Mengen verschiedener Substanzen, welche sich in einer Verbindung ohne Formänderung ersetzen können (wenn wir uns z. B. KO, SO_3 in KO, SeO_3 oder FeO, Cr_2O_3 in FeO, Al_2O_3 oder FeO, Fe_2O_3 übergehend denken), im Verhältniss der Atom- oder Aequivalentgewichte stehen, war die Grundlage der Lehre vom Isomorphismus. Sie wurde, als sie sich für zahlreiche Verbindungen bewährt hatte, angewendet, die Ansichten über die atomistische Constitution einzelner Verbindungen und das Atom- oder Aequivalentgewicht einzelner Elemente festzustellen oder zu berichtigen. Der Thonerde ist die Formel Al_2O_3 wesentlich deshalb beigelegt worden, weil sie das Eisenoxyd, für welches eine andere Formel als Fe_2O_3 nicht aufstellbar zu sein schien, in Verbindungen ohne Formänderung vertreten kann. Die Mengen verschiedener Substanzen, welche sich hinsichtlich ihres Einflusses auf die Krystallform äquivalent sind, sind es in der Regel auch hinsichtlich ihrer chemischen Wirkung; und solche Bestandtheile, welche als isomorphe bezeichnet werden, sind der Natur der Sache nach meistens auch chemisch ähnliche, nämlich solche, welche als entsprechende Bestandtheile in chemisch ähnliche Verbindungen eingehen.

In einzelnen Fällen findet aber Gleichgestaltigkeit ähnlicher Verbindungen statt, ohne dass die entsprechenden Bestandtheile nach den gewöhnlich geltenden Ansichten gleiche atomistische Constitution haben, oder ohne dass die Mengen von Körpern, welche man als in Verbindungen sich ohne Formänderung ersetzend betrachten kann, auch chemisch äquivalente sind. In ganz übereinstimmenden rhombischen Formen krystallisiren z. B. die Kalisalze (auch die Ammoniaksalze) der Ueberchlorsäure und der Uebermangansäure, und sie bilden sogar, wie wahre isomorphe Substanzen, gemischte Krystalle, in welchen sie nach veränderlichen Verhältnissen enthalten sind; die Formeln derselben, KO, ClO_7 und KO, Mn_2O_7, sind aber nicht atomistisch gleiche, Cl (35,5 Gewichtstheile Chlor) in der einen steht an der Stelle von Mn_2 (2 . 27,5 = 55 Gewichtstheilen Mangan) in der anderen, während bei der früheren Bestimmung der Aequivalentgewichte sich, wenn auch nur auf indirectem Wege, ergab, es sei im Allgemeinen Cl (= 35,5 Gewichtstheile Chlor) mit Mn (= 27,5 Gewichtstheilen Mangan) chemisch äquivalent (vergl. S. 57 f. und 62). — Das sogenannte Halb-Schwefelkupfer Cu_2S zeigt, durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile dargestellt, reguläre Krystallform wie das als Silberglanz vorkommende Schwefelsilber AgS. Das natürlich vorkommende Halb-Schwefelkupfer (Kupferglanz) zeigt hingegen rhombische Krystallform, übereinstimmend mit der des Silberkupferglanzes, welchem die Formel $Cu_2AgS_2 = Cu_2S + AgS$ beizulegen ist; will man an die Gleichheit der Form des Silberkupferglanzes und des Kupferglanzes in den chemischen Formeln erinnern, so muss man die der letzteren Verbindung $Cu_2Cu_2S_2 = Cu_2S + Cu_2S$ schreiben, oder wenn man dem Kupferglanz die Formel Cu_2S giebt, muss man dem Silberkupferglanz als isomorpher Mischung (vgl. S. 138) die Formel $\left.\begin{matrix}Cu_2\\Ag\end{matrix}\right\}S$ geben. Auch in dem sogenannten Polybasit, einem rhomboëdrisch krystallisirenden Mineral, welches Schwefelantimon SbS_3 und Schwefelarsen AsS_3 nebst Schwefelkupfer Cu_2S und Schwefelsilber AgS enthält, können die letzteren Bestandtheile wie die ersteren in veränderlichen Mengen enthalten sein und sich als isomorphe Bestandtheile vertreten. In allen diesen Fällen scheinen also Cu_2 und Ag die Mengen Kupfer und Silber zu sein, welche sich ohne Formänderung vertreten können, während die durch Cu (31,7 Gew.-Th.) und Ag (108 Gew.-Th.) ausgedrückten Mengen Kupfer und Silber die in Beziehung auf chemische Wirkung als äquivalent betrachteten sind.

Solche Thatsachen, auf deren Betrachtung gemäss den neueren Ansichten über Atomgewichte wir im letzten Abschnitt zurückkommen, hat man bisher in zweierlei Weise zu deuten versucht: in der Art, dass man solchen isomorphen Verbindungen unter Annahme, das Atomgewicht eines Elementes sei darin ein anderes als das gewöhnlich angenommene, doch gleiche atomistische Constitution beilegte, oder indem man als eine Gesetzmässigkeit nachzuweisen suchte, es könnte 1 Atom eines Elementes oder Körpers überhaupt bezüglich der Krystallbildung dieselbe Wirkung ausüben wie mehrere Atome eines anderen Elementes oder Körpers.

Es wurde schon S. 61 f. und 110 f. erörtert, dass die Aequivalent- und nach Ansicht Einiger damit auch die Atomgewichtsverhältnisse der Elemente, je nachdem dasselbe Element unter verschiedenen Umständen ein verschiedenes chemisches Verhalten zeigen kann, wechselnde sein können. Speciell für Chlor und Mangan wurde S. 62 erinnert, dass ihr Aequivalentverhältniss sich bei

verschiedenen Vergleichungen verschieden ergiebt; es wäre eine nach dem S. 110 f. Erörterten zulässige (übrigens nicht in Anwendung gekommene) Annahme, dass dem Mangan in der Uebermangansäure ein anderes Atomgewicht zukomme, als das diesem Metall gewöhnlich (nach der Untersuchung des Oxyduls, der Oxydulsalze und anderer dem Oxydul entsprechender Verbindungen) beigelegte, und damit würde sich für das übermangansaure und das überchlorsaure Kali gleiche atomistische Constitution ergeben. S. 111 wurde für das Kupfer erinnert, welche Thatsachen zu der Annahme leiteten, dass diesem Metall ausser dem Atomgewicht Cu = 31,7 auch das Atomgewicht cu = 63,4 zukommen könne; nimmt man Kupfer mit dem letzteren Atomgewicht in dem Silberkupferglanz an, so erhält derselbe die Formel $cu\,Ag\,S_2$ oder (als isomorphe Mischung) $\left.\begin{matrix}cu\\Ag\end{matrix}\right\} S$, welche der des Kupferglanzes $cu\,cu\,S_2$ oder $cu\,S$ ganz analog ist. — Für mehrere Mineralien, welche Oxyde MeO und Oxyde Me_2O_3 und Kieselsäure enthalten, hat man gefunden, dass das Verhältniss der Sauerstoffgehalte dieser drei Bestandtheile, einzeln unter sich verglichen, sich weniger genau als ein einfaches und constantes ergiebt (vergl. S. 81 f.), als wenn man die Summe der Sauerstoffgehalte der Oxyde MeO und Me_2O_3 mit dem Sauerstoffgehalt der Kieselsäure vergleicht. Es hat dies Anlass zu der Annahme gegeben, die gewöhnlich als Me_2O_3 betrachteten Oxyde könnten, richtiger dann als meO betrachtet (vergl. S. 110 f.), mit den Oxyden MeO zusammen Einen bezüglich der Constitution und Krystallbildung für das Mineral in Betracht kommenden Bestandtheil ausmachen; oder anders ausgedrückt, die beiderlei Arten von Oxyden könnten sich isomorph vertreten. Es wäre dann anzunehmen, dass demselben Element auch in demselben Krystall verschiedene Atomgewichte zukommen können, dem als Oxydul darin enthaltenen Eisen z. B. das Atomgewicht Fe = 28, dem als Oxyd darin enthaltenen das Atomgewicht fe = 18,7 (weil Fe_2O_3 dann als 3 feO betrachtet wird; vergl. S. 110).

Man hat andererseits in solchen Thatsachen, wie die im Vorstehenden erwähnten, einen Beweis dafür gesehen, dass überhaupt mehrere Atom- oder Aequivalentgewichte eines Elements Einem Atom- oder Aequivalentgewicht eines anderen Elementes isomorph (dasselbe in Verbindungen ohne Formänderung derselben vertretend) sein können. Auf die letztere Anschauungsweise gründet sich die Lehre vom polymeren Isomorphismus, nach welcher im Allgemeinen unbestimmte Mengen verschiedener Körper, ohne dass diese Mengen in chemischer Beziehung äquivalent sein müssen, hinsichtlich des Einflusses auf die Krystallform der Verbindungen, in welche sie eingehen, äquivalent sein sollen. Das, was gewöhnlich als Isomorphismus bezeichnet wird — dass nämlich die sich ohne Formänderung ersetzenden Bestandtheile auch gleiche atomistische Constitution haben und ihre Mengen in dem Verhältniss der chemischen Aequivalentgewichte stehen —, wäre nur ein specieller Fall und die einfachste Art des polymeren Isomorphismus. Nach Untersuchungen, welche vorzugsweise an Mineralien angestellt worden sind, soll z. B. 1 MgO durch 3 HO, sollen 2 SiO_3 (wenn Si = 21, oder 3 SiO_2 wenn Si = 14) durch 3 Al_2O_3 bei gleichbleibender Form der Verbindung vertreten werden können. Die Grundlagen dieser Betrachtungsweise sind indess bis jetzt noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Sie stützt sich darauf, dass bei vielen Mineralien die gleiche Form einen ein-

facheren Ausdruck in der die Zusammensetzung angebenden Formel findet, wenn man jene Annahmen zulässt. Aber einzelne Mineralien, welche hier als mit anderen in der Art gleichgestaltig betrachtet werden, dass für jedes Mineral die an ihm beobachtete Form auch eine wesentliche sei, sind nach der Ansicht Vieler nur Pseudomorphosen; es ist nach der letzteren Ansicht bei ihnen Aenderung in der Zusammensetzung eingetreten, während die Form blieb, die aber dann für die abgeänderte Zusammensetzung nicht mehr eine wesentliche wäre. Beachtenswerth erscheint auch, dass viele, selbst gut krystallisirte und das Gemengtsein durch das äussere Ansehen nicht verrathende Mineralien mechanische Gemenge einer die Krystallform bedingenden Substanz und einer Einmengung sind; wenn man durch Lösungsmittel beide von einander trennen kann, ist eine Verwechselung solcher Krystalle mit homogenen Körpern nicht wohl möglich; wenn aber beide, die die Krystallform bedingende Substanz und die Einmengung, z. B. Silicate sind, welche sich nur durch dieselben Mittel aufschliessen lassen, ist das Gemengstein der Substanz des Krystalls und die Natur der das Gemenge zusammensetzenden Körper schwerer zu erkennen. Viele in der Natur vorkommenden Krystalle enthalten Einmengungen, und sie erscheinen nicht als die zuverlässigsten Grundlagen, eine Theorie darauf zu stützen, welche geradezu dem widerspricht, was bei den reinsten chemischen Verbindungen sich als Regel ergeben hat. Uebrigens scheint gegen die Annahme, dass $2\,SiO_3 = 3\,SiO_2$ isomorph durch $3\,Al_2O_3$ vertreten werden können, auch die Thatsache zu sprechen, dass Verbindungen, deren eine SiO_2 an der Stelle von Al_2O_3 in der anderen enthält, nicht gleiche Krystallform besitzen (die zum Augit gehörigen Mineralien MeO, SiO_2 krystallisiren z. B. monoklinometrisch, die thonerdehaltigen Glieder der Spinellgruppe MeO, Al_2O_3 regulär.)

Ausdrücklich muss hier erwähnt werden, dass die Vertretung von 1 Atom eines sogenannten Elements durch mehrere Atome anderer Elemente dann nicht als ein Fall des sogenannten polymeren Isomorphismus betrachtet werden kann, wenn jene mehrere Atome zusammen erst einen dem anderen Element in chemischer Beziehung ähnlichen Körper bilden und die sich vertretenden Mengen beider Körper wirklich die dem Aequivalenzverhältniss derselben entsprechenden sind. Wenn K und $Am = NH_4$ in vielen, Cl und $Cy = C_2N$ in manchen ihrer Verbindungen isomorph sind, so hat man hier Fälle des gewöhnlichen Isomorphismus: chemisch ähnlich wirkende Körper ersetzen sich hier im Verhältniss ihrer Atom- oder Aequivalentgewichte ohne Aenderung der Form der Verbindung. Die Verbindungen sind auch dann atomistisch gleich constituirte; die eine enthält 1 Atom Kalium da, wo die andere 1 Atom Ammonium enthält. Dass wir für das Atom Am angeben können, es enthalte NH_4 in sich, und für das Kalium eine solche Kenntniss noch nicht erlangt ist, hebt die chemische Aehnlichkeit von K und Am nicht auf, und die Vergleichbarkeit dieser Substanzen ist nicht mit der Vergleichung von MgO und $3\,HO$ oder von $2\,SiO_3$ und $3\,Al_2O_3$ als Mengen verschiedener Substanzen, die gleichen Einfluss auf die Krystallform einer Verbindung ausüben sollen, zu verwechseln.

Es giebt einzelne Verbindungen von ganz ungleichartiger atomistischer Constitution, deren Krystallform eine auffallende Uebereinstimmung zeigt. So z. B. krystallisiren salpetersaures Kali, KO, NO_5, und kohlensaurer Baryt, BaO, CO_2, in nahe übereinstimmenden rhombischen Formen.

Salpetersaures Natron, NaO, NO_5, und kohlensaurer Kalk, CaO, CO_2 (als Kalkspath), krystallisiren in sehr nahe übereinstimmenden rhomboëdrischen Formen. Uebermangansaurer Baryt, BaO, Mn_2O_7, krystallisirt in denselben rhombischen Formen, wie das schwefelsaure Natron, NaO, SO_3. In dem Mineralreich finden sich sehr zahlreiche Fälle von höchst ähnlicher Form bei gänzlich ungleichartiger Zusammensetzung.

Für solche Thatsachen, den s. g. geometrischen oder krystallographischen Isomorphismus, mangelt bis jetzt meist die Erklärung*). Man hat versucht, den eben genannten Salzen eine mindestens annähernd ähnliche atomistische Constitution in der Weise beizulegen, dass man 2 Atome oder Aequivalente des einen Salzes mit Einem Atom oder Aequivalent des anderen verglich, und nur die empirischen, nicht die gewöhnlich angenommenen rationellen Formeln berücksichtigen wollte. Man verglich z. B.:

$$\begin{aligned} KO, NO_5 &= K\,N\,O_6 \\ 2\,(BaO, CO_2) &= Ba_2\,C_2\,O_6 \\ NaO, NO_5 &= Na\,N\,O_6 \\ 2\,(CaO, CO_2) &= Ca_2\,C_2\,O_6 \\ BaO, Mn_2O_7 &= Ba\,Mn_2\,O_8 \\ 2\,(NaO, SO_3) &= Na_2\,S_2\,O_8 \end{aligned}$$

und sagte in diesem Sinne, es scheinen 2 Atome oder Aequivalente kohlensaurer Baryt mit 1 Atom oder Aequivalent salpetersaurem Kali isomorph zu sein, u. s. w. Aber solche Vergleichungen führten doch nicht genügend zu einer Erklärung der gleichen Krystallform, soweit eine solche aus gleicher atomistischer Zusammensetzung abgeleitet werden könnte. — Solche Vergleichungen lassen sich endlich gar nicht versuchen für die zahlreichen Fälle, wo im höchsten Grad ungleichartig constituirte Substanzen merkwürdig übereinstimmende Krystallformen zeigen. So finden sich quadratische Pyramiden mit solcher Uebereinstimmung der Winkel, wie sie nur für wirklich isomorphe Substanzen erwartet werden kann, an so verschiedenen Substanzen wie Rutil (TiO_2), Strontianhydrat ($SrO + 9\,HO$), saures phosphorsaures Kali ($KO, 2\,HO, PO_5$), chlorsaures Silberoxyd (AgO, ClO_5) u. a., oder ebenso übereinstimmende hexagonale Pyramiden an so verschiedenen Substanzen wie Zinkoxyd (ZnO), Thonerde (Al_2O_3), Schwefelcadmium (CdS), Jodsilber (AgJ), Campher ($C_{20}H_{16}O_2$) u. a., oder ebenso übereinstimmende Rhomboëder an so verschiedenartigen Substanzen wie Antimon, Thonerde (Al_2O_3), schwefelsaures Natron-Kali ($3\,(KO, SO_3) + NaO, SO_3$), Aldehyd-Ammoniak ($C_4H_4O_2, NH_3$) u. a. Die Frage, weshalb in allen (von dem regulären System verschiedenen) Krystallsystemen, wo für gewisse Formen die grösste Mannigfaltigkeit der Winkel denkbar ist und alle Winkel von vornherein als gleich wahrscheinlich und gleich oft vorkommend vermuthet werden sollten, doch gewisse Winkel sich vorzugsweise häufig finden (z. B. in dem quadratischen, hexagonalen und rhombischen System Pyramiden mit gewissen Neigungen der Flächen in den verschiedenen Kanten viel häufiger als Pyramiden mit anderen Neigungen, oder in dem rhombischen und monoklinometrischen System Prismen und Domen mit gewissen Kantenwinkeln viel häufiger als solche mit anderen), ist noch ganz und gar unbeantwortet.

*) Auf einzelne hierhergehörige Fälle kommen wir im letzten Abschnitt zurück.

Für derartige Substanzen von ungleicher atomistischer Zusammensetzung und gleicher Krystallform ist — auch wenn sie derselben Ordnung chemischer Verbindungen, z. B. den Salzen, zugehören — nicht bekannt, dass sie nach veränderlichen Verhältnissen sich mischend homogene Krystalle bilden könnten. Man hat dies indessen öfters angenommen, um die schwankende Zusammensetzung von gleichkrystallisirten Substanzen zu erklären. So ergaben z. B. die verschiedenen Varietäten des durch seine Krystallform so bestimmt charakterisirten Turmalins Zusammensetzungen, welche sich bis jetzt nicht gut durch Eine Formel darstellen liessen, wenn man auch in dieser annimmt, ein Bestandtheil könne durch mehrere isomorphe Substanzen (von analoger atomistischer Constitution) repräsentirt sein; aber die Zusammensetzungen jener Varietäten von Turmalin lassen sich so auffassen, wie wenn in ihnen zwei ganz verschieden zusammengesetzte Silicate nach veränderlichen Verhältnissen gemischt wären. Die verschiedenen Arten Feldspath zeigen bezüglich ihrer Krystallform eine Uebereinstimmung, welche sich in der Zusammensetzung nicht wieder findet; je nachdem man Si = 21 und Kieselsäure = SiO_3 oder Si = 14 und Kieselsäure = SiO_2 setzt, ist die Formel, wenn MeO Alkali und alkalische Erde, Me_2O_3 vorzugsweise Thonerde bedeutet:

für Orthoklas und Albit:	$MeO, Me_2O_3, 4SiO_3$	oder	$MeO, Me_2O_3, 6SiO_2$
„ Oligoklas:	$MeO, Me_2O_3, 3SiO_3$	„	$2(MeO, Me_2O_3), 9SiO_2$
„ Labrador:	$MeO, Me_2O_3, 2SiO_3$	„	$MeO, Me_2O_3, 3SiO_2$
„ Anorthit:	$3(MeO, Me_2O_3), 4SiO_3$	„	$MeO, Me_2O_3, 2SiO_2$.

Für diese Mineralien wie auch für andere besonders unterschiedene Feldspatharten glaubte man die Uebereinstimmung in der Krystallform bei so ungleicher Zusammensetzung durch die Annahme erklären zu können, die Endglieder der Reihen, $MeO, Me_2O_3, 4SiO_3$ und MeO, Me_2O_3, SiO_3 (als anzunehmendes Endglied) oder $MeO, Me_2O_3, 6SiO_2$ und $MeO, Me_2O_3, 2SiO_2$ seien bei aller Ungleichheit in der atomistischen Constitution doch als isomorphe Substanzen zu betrachten, welche auch nach wechselnden Verhältnissen zu ebenso geformten Mischungen, den verschiedenen zwischenstehenden Feldspathen, zusammen krystallisiren können. — Eine solche Auffassung kann den Ueberblick des bis jetzt empirisch Bekannten erleichtern, ohne in theoretischer Beziehung eine Wahrheit auszusprechen. Für viele solche Fälle hat man sogenannten heteromeren Isomorphismus oder Gruppenisomorphismus angenommen, dass nämlich atomistisch ungleichartig constituirte Substanzen sich nach veränderlichen Verhältnissen zu Verbindungen von gleicher Krystallform vereinigen können; aber diese Annahme ist nur ein Ausdruck dafür, dass das die Gleichheit der Form solcher Substanzen Bedingende noch nicht erkannt ist. Wir sehen in vielen Fällen, dass atomistisch ungleich constituirte Substanzen von gleicher oder annähernd gleicher Krystallform nicht nach veränderlichem Verhältniss gemischt krystallisiren können; es lässt sich nicht gut für einzelne Fälle das dieser Wahrnehmung Entgegengesetzte als Hypothese, welche eine Erklärung geben soll, aufstellen.

Auf die Krystallform einer Verbindung haben alle darin enthaltenen Bestandtheile Einfluss. Wenn bei zwei Verbindungen von analoger atomistischer Constitution die Krystallform dieselbe ist, so kann dies von einer

gleichen Wirkung der entsprechenden Bestandtheile in ihnen, was den Einfluss derselben auf die Krystallform betrifft, herrühren; jedenfalls wirkt aber auch der Einfluss der in beiden Verbindungen gleichartig enthaltenen Bestandtheile mit. Die Vermuthung liegt nahe, dass zwei Körper, als entsprechende Bestandtheile in analog constituirte Verbindungen eingehend, ungeachtet ihres ganz verschiedenen Einflusses auf die Krystallform doch Verbindungen von gleicher Form geben können, wenn nämlich in diesen Verbindungen der Einfluss des gemeinsam Enthaltenen überwiegt. Mit dieser Auffassung stimmt überein, dass die analogen einfacheren Verbindungen zweier Körper *A* und *B* oft nicht isomorph sind, während die analogen complicirteren Verbindungen derselben Körper, worin mit ihnen grosse Mengen der nämlichen anderen Substanzen vereinigt sind, Isomorphismus zeigen; in dem ersten Falle wäre es der verschiedene Einfluss der Körper *A* und *B* auf die Krystallform, auf welchem die Verschiedenheit der letzteren beruhte, in dem zweiten Falle wäre es der überwiegende gleichartige Einfluss der gemeinsamen Bestandtheile, welcher, den verschiedenen Einfluss von *A* und *B* überwindend, die Gleichheit der Krystallform hervorbrächte. — Die einfacheren Verbindungen des Cadmiums sind z. B. mit den entsprechenden der meisten übrigen Metalle der Magnesiumgruppe (vergl. S. 141) nicht isomorph; aber die Verbindungen

$$\mathrm{CdO, SO_3 + KO, SO_3 + 6\,HO}$$
$$\text{und } \mathrm{MnO, SO_3 + KO, SO_3 + 6\,HO,}$$

in welchen der Gehalt an gemeinsamen Bestandtheilen überwiegend ist, sind isomorph. Es ist sehr fraglich, ob man nicht hier die Gleichheit der Form eher dem Einfluss des gemeinsam Enthaltenen, als einer gleichartigen Wirkung von Cd und Mn auf die Krystallform zuschreiben muss. — Natronsalze sind im Allgemeinen mit Kalisalzen nicht isomorph, aber in so complicirten Verbindungen wie die Alaune

$$\mathrm{Al_2O_3, 3\,SO_3 + KO, SO_3 + 24\,HO}$$
$$\text{und } \mathrm{Al_2O_3, 3\,SO_3 + NaO, SO_3 + 24\,HO}$$

können sich Kali und Natron ohne Formänderung ersetzen; vielleicht auch nicht deswegen, weil sie als isomorphe (gleiche Krystallform bedingende) Bestandtheile zu betrachten sind, sondern weil ihr ungleichartiger Einfluss auf die Krystallform gegen den überwiegenden Einfluss der anderen Bestandtheile nicht aufkommt. — Natronsalze sind im Allgemeinen mit den entsprechenden Kalksalzen nicht isomorph; in Verbindungen jedoch, wo die Menge anderer gemeinsamer Bestandtheile sehr gross ist, können sich Natron und Kalk ohne Formänderung vertreten (so in Feldspath-Arten, vergl. S. 154; so in dem Chabasit und vielen anderen Mineralien, wo Kalk und Natron mit Kieselsäure, ferner mit kieselsaurer Thonerde und Wasser verbunden sind). — Auch diese Betrachtung zeigt, wie unsicher es oft ist, aus dem Isomorphismus complicirt zusammengesetzter Verbindungen auf den der entsprechenden Bestandtheile schliessen zu wollen.

Die Regelmässigkeiten in der Raumerfüllung, welche sich bei isomorphen Körpern zeigen, werden wir in dem folgenden Abschnitte erörtern.

Beziehungen zwischen dem Aequivalentgewicht oder der Zusammensetzung und dem specifischen Gewicht.

Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem specifischen Gewicht sind für alle drei Aggregatzustände nachgewiesen; am sichersten erkannt sind sie für den elastisch-flüssigen Zustand, wo sie in grösster Einfachheit statt haben.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und specifischem Gewicht bei Gasen und Dämpfen.

Wenn sich zwei gasförmige oder dampfförmige Körper nach festem Verhältniss chemisch verbinden, so sind die sich verbindenden Volume entweder gleich, oder sie stehen in einem einfachen Verhältniss zueinander, vorausgesetzt, dass sie unter denselben Umständen (bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck) gemessen werden. Das Volum der entstehenden Verbindung, wenn diese gasförmig ist und ihr Volum wiederum unter denselben Umständen gemessen wird, steht in einem einfachen Verhältniss zu der Summe der Volume der gasförmigen Bestandtheile.

1 Vol. Chlorgas vereinigt sich z. B. mit 1 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Chlorwasserstoffgas. 1 Vol. Stickstoffgas vereinigt sich mit 3 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Ammoniakgas. 1 Vol. Sauerstoffgas vereinigt sich mit 2 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Wasserdampf.

Im Zusammenhang mit dieser Regelmässigkeit stehen die verschiedenen Volume eines und desselben Gases, welche sich mit einem bestimmten Volum eines anderen Gases zu verschiedenen Verbindungen nach festen Verhältnissen vereinigen können, unter sich in einfachen Verhältnissen. Auf 1 Vol. Stickstoffgas ist in dem Stickstoffoxydul $^1/_2$, in dem Stickstoffoxyd 1, in der salpetrigen Säure $1^1/_2$, in der Untersalpetersäure 2 und in der Salpetersäure $2^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas enthalten; bei der Zerlegung dieser Verbindungen erhält man die Bestandtheile in diesen Volumverhältnissen.

Es ergab sich früher (S. 64 f.), dass sich die Körper nach Aequiva-

lentgewichten oder nach einfachen Multiplen derselben verbinden. Wir sehen jetzt, dass sich die Gase nach gleichen Volumen oder nach einfachen Verhältnissen der Volume vereinigen. Es muss somit bei den gasförmigen Körpern ein Zusammenhang zwischen Aequivalentgewicht und Volum bestehen. Gleiche Volume verschiedener Gase müssen Gewichtsmengen einschliessen, welche geradezu den Aequivalentgewichten proportional sind, oder zu ihnen in einfachen Verhältnissen stehen.

Die Gewichte gleicher Volume verschiedener Gase sind aber ihre specifischen Gewichte. Die specifischen Gewichte der Gase müssen also zu den Aequivalentgewichten derselben in einfachen Beziehungen stehen.

Dieses ist denn auch in der That der Fall. Bezieht man die specifischen Gewichte und die Aequivalentgewichte auf eine und dieselbe Einheit (auf das specifische Gewicht und das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs z. B. = 1), so sind beide entweder durch dieselben Zahlen gegeben oder durch Zahlen, welche unter sich in einfachen Verhältnissen stehen. Reducirt man z. B. die specifischen Gewichte folgender Gase auf das des Wasserstoffs als Einheit, und vergleicht die so sich ergebenden Zahlen mit den Aequivalentgewichten, wie sie in der Tabelle S. 63 verzeichnet sind, so findet man:

	Specifisches Gewicht		Aequivalent-Gewicht
	das der atmosph. Luft = 1	das des Wasserstoffs = 1	das des Wasserstoffs = 1
Wasserstoff . . .	0,0693	1	1
Sauerstoff . . .	1,108	16	8
Stickstoff . . .	0,969	14	14
Chlor	2,458	35,5	35,5

Die Zahlen, welche die specifischen Gewichte, bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit, ausdrücken, sind hier entweder den Aequivalentgewichten geradezu gleich, oder die Zahl für das specifische Gewicht steht (wie bei dem Sauerstoff) in einem einfachen Verhältniss zu der Aequivalentgewichtszahl. Bei vielen Elementen stehen die specifischen Gewichte für den gasförmigen Zustand unter sich in demselben Verhältniss, wie die Aequivalentgewichte, aber nicht immer; bei Sauerstoff und Chlor stehen z. B. die Aequivalentgewichte in dem Verhältniss 8 zu 35,5, während die specifischen Gewichte der Gase in dem Verhältniss 16 zu 35,5 oder 8 zu 17,75 stehen. — Die chemischen Formeln, welche angeben, in welchem Aequivalentverhältniss zwei Elemente in einer Verbindung vereinigt sind, drücken auch häufig aus, in welchem Volumverhältniss die gasförmigen Elemente sich zu der Verbindung vereinigten. In dem Chlorwasserstoff ClH sind, wie gleiche Aequivalente Chlor und Wasserstoff, so auch gleiche Volume dieser beiden Körper vereinigt; im Ammoniak NH_3 sind, wie 3 Aequivalente Wasserstoff auf 1 Aequivalent Stickstoff, so auch 3 Volume Wasserstoffgas auf 1 Volum Stickstoffgas enthalten. Aber nicht immer drückt die Aequivalentformel auch das Verhältniss der Volume der elementaren Bestandtheile im Gaszustand aus; in dem Wasser HO nimmt man gleichviel Aequivalente beider Bestandtheile an, während es aus der Vereinigung von 2 Volumen Wasserstoffgas mit 1 Volum Sauerstoffgas entsteht.

Wiederholt hat man vorgeschlagen, durch die chemischen Formeln stets auszudrücken, nach welchem Volumverhältniss die gasförmigen Ele-

mente zu einer Verbindung vereinigt seien, d. h. durch die chemischen Zeichen solche Quantitäten der gasförmig darstellbaren Elemente auszudrücken, welche genau im Verhältniss der specifischen Gewichte derselben stehen. Diese relativen Gewichtsmengen der Elemente bezeichnete man als Atomgewichte; man unterschied diese in der Art von den chemischen Aequivalentgewichten, dass man annahm, beide brauchten keineswegs stets identisch zu sein, in einzelnen Fällen könne 1 Aequivalentgewicht eines Elements durch 2 Atomgewichte desselben ausgemacht werden. Indem man bei dem Sauerstoff Atom- und Aequivalentgewicht gleich setzte, musste man für Wasserstoff, Stickstoff, Chlor und Jod annehmen, bei ihnen sei das Atomgewicht nur halb so gross, als das Aequivalentgewicht. Thut man dieses, setzt man

für Sauerstoff das Atomgewicht O = 8
„ Wasserstoff „ „ H = $^1/_2$ (= $^1/_2$. 1)
„ Stickstoff „ „ N = 7 (= $^1/_2$. 14)
„ Chlor „ „ Cl = 17,75 (= $^1/_2$. 35;5)

so stehen diese Zahlen im Verhältniss der specifischen Gewichte dieser Elemente im Gaszustande; diese Zahlen repräsentiren Gewichtsmengen dieser Körper, welche im gasförmigen Zustande, unter gleichem Druck und bei gleicher Temperatur, gleich grosse Räume erfüllen. Die mittelst der Zeichen, welche diese Zahlen bedeuten, geschriebenen Formeln sind natürlich häufig von denen verschieden, welche bisher gebraucht wurden, da in den letzteren die Zeichen chemisch-äquivalente Mengen ausdrückten. Versteht man unter den chemischen Zeichen die eben angeführten, im Gaszustande gleich grosse Räume erfüllenden Gewichtsmengen, so wird die Formel des Wassers (worin auf 8 Gewichtstheile Sauerstoff 1 Gewichtstheil Wasserstoff) H_2O, die der Salpetersäure (worin auf 40 Gewichtstheile Sauerstoff 14 Gewichtstheile Stickstoff) N_2O_5, die des Chlorkaliums (wenn man unter K wie früher 39,1 Gewichtstheile Kalium versteht) KCl_2 u. s. f. Um doch die Aequivalentverhältnisse der Elemente, und wie die Verbindungen nach Aequivalentgewichten der Elemente zusammengesetzt sind, erkennen zu lassen, schrieb man für die Elemente, bei welchen 2 Atomgewichte als 1 Aequivalentgewicht ausmachend betrachtet wurden, das durchstrichene Zeichen als 2 At. Gew. oder 1 Aeq. Gew. bedeutend; so z. B. $\dot{H}O$, $\dot{N}O_5$, $K\dot{C}l$ u. s. f.

Die Annahme, die wahren Atomgewichte der Elemente stehen im Verhältniss der specifischen Gewichte derselben im Gaszustande, stützte sich darauf, dass man durch Betrachtung physikalischer Eigenschaften von Gasen zu dem Schluss kam, gleiche Volume von ihnen, unter demselben Drucke und bei derselben Temperatur gemessen, enthalten gleichviel Atome. Die gleiche Zusammendrückbarkeit verschiedener Gase, die gleiche Ausdehnung derselben durch die Wärme glaubte man als Beweise dafür ansehen zu können; ebenso die gleiche specifische Wärme, welche einige elementare Gase bei gleichem Volum zeigen. Dass gleiche Volume verschiedener Gase durch dieselbe Kraft eine gleiche Volumverminderung, durch dieselbe Erwärmung eine gleiche Volumvergrösserung erleiden, glaubte man als dafür sprechend betrachten zu müssen, dass die Zwischenräume zwischen den Atomen (auf welche Zwischenräume alle Volumänderungen zu beziehen sind) gleich gross seien. Wenn nun bei den Gasen (für gleichen Druck

und gleiche Temperatur) die Zwischenräume zwischen den Atomen gleich gross angenommen werden müssen, so folgt daraus allerdings, dass gleiche Volume verschiedener Gase dieselbe Anzahl Atome in sich enthalten, und dass das Verhältniss der Gewichte dieser gleichen Volume auch das Verhältniss der Gewichte der einzelnen Atome der verschiedenen Gase giebt. — Aber die erwähnten Thatsachen nöthigen nicht zur Annahme gleich grosser Zwischenräume zwischen den Atomen bei verschiedenen Gasen, wenn auch diese Annahme als die einfachste erscheinen mag; sie erklären sich auch daraus, dass bei den Gasen überhaupt das Volum der Atome gegen das der Zwischenräume zwischen ihnen verschwindend klein ist.

Gegen den Vorschlag, die Atomgewichte der Elemente — in dem Sinne, dass hierunter die kleinsten Mengen der Elemente verstanden seien, welche in Verbindungen eingehen — solche Gewichtsmengen bedeuten zu lassen, welche im Gaszustande gleich grosse Räume erfüllen, sprach noch, dass er nicht als consequent durchführbar erschien.

Dieselben physikalischen Eigenschaften, auf welche man sich zur Begründung dieses Vorschlags stützte, zeigen sich bei den unzerlegbaren (sogenannten elementaren) und bei den zerlegbaren (zusammengesetzten) Gasen. Doch beschränkte man die Folgerung aus jenen Thatsachen nur auf die ersteren, und musste es thun, wenn man nicht die Richtigkeit des Satzes, dass das Atomgewicht einer Verbindung durch die Summe der Gewichte der in einem Atome derselben enthaltenen elementaren Atome gegeben sei, in Abrede stellen wollte. Man nahm an, in einem Volum Chlorgas seien ebensoviel Atome Chlor enthalten, als Wasserstoffatome in einem gleichen Volum Wasserstoffgas. Dieselbe Anzahl Chlorwasserstoffatome nahm man in der durch Vereinigung beider Gase entstehenden Menge Chlorwasserstoffgas an, sofern sich durch Aneinanderlagerung von je 1 At. Chlor und 1 At. Wasserstoff 1 At. Chlorwasserstoff bilde; aber diese Menge Chlorwasserstoff erfüllt den doppelten Raum, wie das darin enthaltene Chlorgas oder das darin enthaltene Wasserstoffgas. In gleichen Volumen Chlorwasserstoffgas und Chlorgas nahm man nicht gleichviel Atome an, sondern in 1 Volum des ersteren nur halb so viel als in 1 Volum des letzteren. Für eine grosse Zahl zusammengesetzter Gase musste man annehmen, 1 Volum von ihnen enthalte eine andere Anzahl Atome, wie 1 Volum eines unzerlegbaren Gases. Es liess sich aber kein Grund angeben, weshalb die unzerlegbaren Gase als eine besondere Classe von Körpern zu betrachten seien, für deren atomistische Constitution, namentlich was die Grösse der Zwischenräume zwischen den Atomen und die Zahl der in gleichen Volumen enthaltenen Atome betrifft, aus ganz denselben physikalischen Eigenschaften etwas Anderes zu folgern sei, als für die zerlegbaren; als richtiger musste die Ansicht erscheinen, die sogenannten elementaren Gase seien nicht einfache, sondern sie seien Gase von jetzt noch unbekannter Zusammensetzung. Wenn man für die viel grössere Menge von nachweisbar zusammengesetzten Gasen zugeben musste, die durch ihre Atomgewichte ausgedrückten Mengen können im gasförmigen Zustande ungleichgrosse Räume erfüllen, oder gleichgrosse Räume können bei ihnen ungleiche Mengen von Atomen enthalten, — so war es viel wahrscheinlicher, dass dasselbe auch für die noch unzerlegbaren Gase anzunehmen sei, als dass man für sie ein besonderes Gesetz aufstellen dürfe, welchem zu Liebe man zu einer nicht durchführbaren Unterscheidung von Atom- und Aequivalentgewicht gezwungen wäre.

Wenn man sich nämlich auch auf die chemisch unzerlegbaren Körper beschränken wollte, liess es sich doch nicht wohl durchführen, die Atomgewichte derselben immer so gross anzunehmen, dass die dadurch repräsentirten Gewichtsmengen im Gaszustande gleich grosse Räume erfüllten. Von dem Phosphor z. B. erfüllen in Dampfzustand 31 Thle. den Raum, welchen 8 Thle. Sauerstoffgas, $^1/_2$ Thl. Wasserstoffgas, 7 Thle. Stickstoffgas u. s. w. (vergl. S. 158) erfüllen. Wollte man consequenter Weise — unter Beibehaltung, dass $O = 8 = 1$ At. Sauerstoff, $H = {}^1/_2 = 1$ At. Wasserstoff, $N = 7 = 1$ At. Stickstoff — auch $P = 31$ 1 Atomgewicht Phosphor bedeuten lassen, so würden Phosphor- und Stickstoff-Verbindungen, deren Analogie nicht zu bestreiten ist, ganz verschiedenartige Formeln erhalten: der Phosphorwasserstoff z. B. die Formel PH_6 oder PH_3, während die des Ammoniaks N_2H_6 oder NH_3 wäre. Man hat die Festsetzung des Atomgewichts aus dem specif. Gewicht im Gas- oder Dampfzustand nicht auf den Phosphor erstreckt, sondern Diejenigen, welche das Atomgewicht des Stickstoffs $N = 7$ setzten, nahmen für das des Phosphors die mit 7 Thln. Stickstoff chemisch äquivalente (aber im elastisch-flüssigen Zustand einen halb so grossen Raum erfüllende) Quantität $P = 15{,}5$ als Atomgewicht an und schrieben die Formel des Phosphorwasserstoffs, jetzt der des Ammoniaks analog, P_2H_6 oder PH_3. — Denselben Raum erfüllen $^1/_2$ Gewichtstheil Wasserstoff und 8 Gewichtstheile Sauerstoff, und mit Rücksicht hierauf schlug man vor, die Formel des Wassers H_2O zu schreiben; denselben Raum erfüllen aber auch 50 Gewichtstheile Quecksilberdampf, und wenn man, wie bei dem Wasserstoff, auch bei dem Quecksilber das Atomgewicht als die Hälfte des Aequivalentgewichtes annehmen ($Hg = 50$ setzen) wollte, müsste man die Formel des Quecksilberoxyds Hg_2O, die des Quecksilberoxyduls Hg_4O schreiben. Letztere Formel betrachtete man als eine unwahrscheinliche, und mit Rücksicht hierauf und darauf, dass man vielen anderen mit den Quecksilberoxyden analogen Metalloxyden die atomistische Formel MeO beilegte, gab man auch dem Quecksilberoxyd die Formel HgO und dem Quecksilber das Atomgewicht $Hg = 100$, obgleich $Hg = 100$ und $O = 8$ nicht solche Gewichtsmengen beider Elemente sind, welche im elastisch-flüssigen Zustande gleichen Raum erfüllen.

Die Unterscheidung von Atomgewicht und Aequivalentgewicht, welche wir hier besprochen haben, wurde zuerst in einer Zeit gemacht, wo die specifischen Gewichte nur weniger Elemente im Gaszustande bekannt waren (fast nur die der S. 158 genannten); man glaubte damals, eine solche Unterscheidung lasse sich ohne Nachtheil in die Chemie einführen, und die Bestimmung der Atomgewichte gewinne an Sicherheit, wenn sie auf eine physikalische Eigenschaft basirt werde. Jene Unterscheidung wäre wohl nicht versucht worden, wenn damals schon die specifischen Gewichte auch anderer Elemente bekannt gewesen wären, die erst später ermittelt wurden und wo die Resultate der Art waren, dass auf sie eine Bestimmung des Atomgewichtes, für das was dieser Begriff in der Chemie leisten sollte, nicht gegründet werden konnte. Die Mehrzahl der Chemiker hat später diese Unterscheidung zwischen Atomgewicht und Aequivalentgewicht wieder aufgegeben, und es wurde wieder gewöhnlicher, die chemischen Zeichen für die Elemente die chemischen Aequivalentgewichte, so gut man diese bestimmen konnte, bedeuten zu lassen und letztere als auch die Atomgewichte ausdrückend zu betrachten. Jetzt noch geschieht dies Seitens einer sehr

grossen Zahl von Chemikern. Und die Erkenntniss der neueren Zeit hat bestätigt, dass es unzulässig ist, das Verhältniss der Atomgewichte zweier Elemente allgemein aus dem Verhältniss der specifischen Gewichte derselben für den Gas- oder Dampfzustand ableiten, nämlich beide Verhältnisse stets als gleiche betrachten zu wollen; so lange man nämlich unter Atomgewichten der Elemente die kleinsten relativen Gewichtsmengen derselben versteht, welche in vergleichbaren Mengen der Verbindungen enthalten sind. Wohl aber betrachtet man jetzt vielfach die Verhältnisse der specif. Gewichte der Körper für den Gas- oder Dampfzustand — und zwar nicht bloss der Elemente sondern auch der Verbindungen — als andere Gewichtsverhältnisse von grosser Wichtigkeit, die der Molekulargewichte nämlich, ausdrückend, unter welchen letzteren man die relativen Gewichtsmengen der verschiedenen Körper versteht, welche bezüglich der Eigenschaften im freien Zustande mit einander vergleichbar sind; und man hat den Begriff des Atomgewichts von dem des Molekulargewichts getrennt und den ersteren dahin festgestellt, dass unter Atomgewichten der Elemente die kleinsten Gewichtsmengen derselben zu verstehen seien, welche in Molekulargewichten sie enthaltender Körper vorkommen. Es kann diese Unterscheidung von Atom- und Molekulargewichten, und was zu der Aufstellung des letzteren Begriffs führte und die Beziehungen zwischen den Molekulargewichten und den specifischen Gewichten für den elastisch-flüssigen Zustand betrifft, erst in dem letzten Abschnitt dieser Schrift dargelegt werden. Hier erschien es zweckmässig, die ältere Betrachtungsweise, wie die Verhältnisse der Atomgewichte der Elemente durch die der specifischen Gewichte derselben für den elastisch-flüssigen Zustand gegeben seien, zu besprechen und zu erörtern, in wiefern diese Betrachtungsweise, welche für die Schreibart der chemischen Formeln mehrere Jahrzehnte lang fast allgemein maassgebend war, eine gegründete ist. — Dass diese ältere Betrachtungsweise sich nicht erhalten konnte, vermindert nicht die Wichtigkeit der Beziehungen, welche zwischen den specifischen Gewichten für den Gas- oder Dampfzustand und den Atom- oder Aequivalentgewichten der Körper stattfinden. Wenn auch auf diese Beziehungen und daran sich knüpfende Folgerungen in umfassenderer Weise erst später eingegangen werden kann, ist es doch schon hier am Ort, die Regelmässigkeiten, welche sich unabhängig von theoretischen Anschauungen bezüglich des Zusammenhangs zwischen den specifischen Gewichten und den gewöhnlich angenommenen Aequivalentgewichten ergeben, und einige wichtige Anwendungen derselben darzulegen.

Die Beziehungen zwischen den specifischen Gewichten gas- oder dampfförmiger Körper treten am deutlichsten und übersichtlichsten hervor, wenn man aufsucht, welche Räume äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Substanzen im elastisch-flüssigen Zustande erfüllen. Diese Räume selbst ergeben sich durch Division des specifischen Gewichtes in das Aequivalentgewicht. Die Aequivalentgewichte von Sauerstoff und Chlor stehen z. B. in dem Verhältniss 8 zu 35,5. Die specifischen Gewichte beider Gase sind (bezogen auf das der atmosphärischen Luft als Einheit) 1,108 und 2,458; d. h. Gewichtsmengen beider Körper, welche im Verhältniss der letzteren Zahlen stehen, erfüllen denselben Raum. Setzen wir den durch 1,108 Sauerstoffgas oder 2,458 Chlorgas erfüllten Raum = 1, so erhalten wir die

durch äquivalente Mengen (8 Gewichtstheile und 35,5 Gewichtstheile) Sauerstoffgas und Chlorgas erfüllten Räume durch die Rechnungen:

$$1{,}108 : 1 = 8 : x \qquad \left(x = \frac{8}{1{,}108} = 7{,}22\right)$$

$$2{,}458 : 1 = 35{,}5 : x \qquad \left(x = \frac{35{,}5}{2{,}458} = 14{,}44\right)$$

und in ganz gleicher Weise, durch Division des specifischen Gewichtes in das Aequivalentgewicht, erhalten wir für andere Körper die Räume, welche äquivalente Gewichtsmengen dieser Körper im Gas- oder Dampfzustand erfüllen. Diese Räume werden natürlich nur durch relative Zahlen ausgedrückt; es ist nur das Verhältniss zwischen diesen Zahlen, welches eine Wahrheit ausspricht. So sagen die Zahlen 7,22 und 14,44, welche sich in der obigen Rechnung für Sauerstoff und Chlor durch Division der specifischen Gewichte in die Aequivalentgewichte ergaben, nur, dass sich die Räume äquivalenter Gewichtsmengen Sauerstoffgas und Chlorgas verhalten wie 1 zu 2. Nimmt man für die Aequivalentgewichte der Körper andere Zahlen an, als wir es hier thun (z. B. solche, welche sich auf das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs = 100 beziehen, vergl. S. 63 f.), so werden selbstverständlich auch die Quotienten aus den specifischen Gewichten in diese Aequivalentgewichte andere; dasselbe tritt ein, wenn man die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe auf das specifische Gewicht einer anderen Gasart, als der atmosphärischen Luft, als Einheit bezieht (was ja nur conventionell, aber ganz willkürlich ist); aber die Verhältnisse zwischen diesen Zahlen, die Verhältnisse der Raumerfüllungen äquivalenter Gewichtsmengen verschiedener Gase bleiben dabei unverändert, so lange die Ansichten darüber dieselben bleiben, in welchem Verhältniss die Aequivalentgewichte dieser Gase stehen.

Sucht man in dieser Weise die relativen Raumerfüllungen, welche äquivalenten Gewichtsmengen verschiedener Gase und Dämpfe zukommen, so findet man, dass sie in vielen Fällen unter sich gleich sind, in anderen untereinander in einfachen Verhältnissen stehen. Es ergiebt sich z. B. für die unzerlegten Körper und für einige Verbindungen:

Substanz.	Formel.	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Gewicht (Luft = 1).	Relative Raum-erfüllung.
Sauerstoff	O	8	1,108	7,22
Schwefel	S	16	2,216	7,22
Phosphor	P	31	4,294	7,22
Arsen	As	75	10,388	7,22
Arsenige Säure	AsO_3	99	13,713	7,22
Wasserstoff	H	1	0,0693	14,44
Stickstoff	N	14	0,969	14,44
Chlor	Cl	35,5	2,458	14,44
Brom	Br	80	5,540	14,44
Jod	J	127	8,795	14,44
Cyan	C_2N	26	1,800	14,44
Quecksilber	Hg	100	6,925	14,44
Cadmium	Cd	56	3,878	14,44
Wasser	HO	9	0,623	14,44
Schwefelwasserstoff	HS	17	1,177	14,44
Schweflige Säure	SO_2	32	2,216	14,44
Kohlenoxyd	CO	14	0,969	14,44
Kohlensäure	CO_2	22	1,524	14,44
Schwefelkohlenstoff	CS_2	38	2,632	14,44
Zinnchlorid	$SnCl_2$	130	9,003	14,44
Quecksilberchlorid	HgCl	135,5	9,384	14,44
Stickoxydul	NO	22	1,524	14,44
Stickoxyd	NO_2	30	1,039	28,88
Chlorwasserstoff	HCl	36,5	1,264	28,88
Phosphorchlorür	PCl_3	137,5	4,761	28,88
Ammoniak	NH_3	17	0,589	28,88
Quecksilberchlorür	Hg_2Cl	235,5	8,154	28,88
Sumpfgas	C_2H_4	16	0,554	28,88
Aethylen	C_4H_4	28	0,969	28,88
Chloräthyl	C_4H_5Cl	64,5	2,233	28,88
Chloräthylen	$C_4H_4Cl_2$	99	3,428	28,88
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	60	2,078	28,88
Benzoësäure	$C_{14}H_6O_4$	122	4,224	28,88
Cyanwasserstoff	C_2NH	27	0,935	28,88
Essigsaures Aethyl	$C_8H_8O_4$	88	3,047	28,88
Valeriansaures Aethyl	$C_{14}H_{14}O_4$	130	4,501	28,88

Diese Zusammenstellung, welche sich durch die Aufnahme vieler anderer Verbindungen von bekanntem specifischem Gewicht vermehren liesse, zeigt, dass die durch die gewöhnlich angenommenen Aequivalentgewichte ausgedrückten Gewichtsmengen verschiedener Substanzen im gasförmigen Zustande entweder gleichgrosse Räume erfüllen, oder solche, die unter sich in einfachen Verhältnissen stehen. Bezieht man die Aequivalentgewichte, wie es oben geschehen, auf das des Sauerstoffs = 8, so ist die relative Raumerfüllung von Einem Aequivalentgewicht irgend eines Körpers (der Quotient aus dem specifischen Gewicht des Gases in das Aequivalentgewicht) entweder gleich der von 1 Aeq. Sauerstoff (der Quotient ist dann = 7,22), oder 2mal so gross (der Quotient ist dann = 14,44), oder 4mal so gross (der Quotient ist dann = 28,88). Von einer Substanz, deren Aequivalentgewicht im Gaszustande denselben oder den 2- oder den 4fachen Raum erfüllt, wie 1 Aeq. Sauerstoffgas, sagt man, sie sei im Gaszustande auf 1 oder 2 oder 4 Volume condensirt*). Von dem Phosphor sagt man z. B. in diesem Sinne, er zeige im Dampfzustande Condensation auf 1 Volum, von dem Wasserstoff, er zeige als Gas Condensation auf 2 Volume; das Wasser mit der Formel HO ist auf 2, das Ammoniak mit der Formel NH_3 oder der Chlorwasserstoff mit der Formel HCl auf 4 Volume condensirt. Wenn man sagt, dem Kohlenoxyd komme bei Beilegung der Formel CO Condensation auf 2 Volume, dem Stickoxyd bei Beilegung der Formel NO_2 Condensation auf 4 Volume zu, so heisst dies, dass CO = 14 Gewichtstth. Kohlenoxydgas einen 2mal und NO_2 = 30 Gewichtstth. Stickoxydgas einen 4mal so grossen Raum erfüllen, als O = 8 Gewichtstth. Sauerstoffgas unter denselben Umständen (bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck). Für die hier gebrauchten Aequivalentgewichte der Elemente (welche auf das des Wasserstoffs als Einheit bezogen sind) ist der Quotient aus dem specifischen Gewicht in das Aequivalentgewicht bei den auf 1 Volum condensirten Körpern = 7,22, bei den auf 2 Volume condensirten = 14,44, bei den auf 4 Volume condensirten = 28,88. — Den für die organischen Verbindungen angenommenen Formeln entspricht in der Regel Condensation auf 4 Volume; wir kommen hierauf und auf die Verallgemeinerungen, welche man an diese Wahrnehmung geknüpft hat, im letzten Abschnitt dieser Schrift zurück.

Alle Körper, deren specifisches Gewicht im Gas- oder Dampfzustande mit grösster Genauigkeit bestimmbar ist, zeigen Uebereinstimmung mit diesem Gesetz, dass die von äquivalenten Gewichtsmengen derselben erfüllten Räume gleich sind oder in einfachem Verhältniss zu einander stehen. Dieses Gesetz kann man auch so aussprechen: Gleiche Volume verschiedener Gase oder Dämpfe schliessen Gewichtsmengen ein, welche entweder geradezu oder nach einfachen Verhältnissen abgeändert den Aequivalentgewichten proportional sind. Die Mengen verschiedener Körper, welche sich in Be-

*) Es ist noch am Gebräuchlichsten, für die Angabe der Condensation einer Substanz — des Raumes, welchen 1 Aeq. von ihr oder die durch die ihr beigelegte Formel ausgedrückte Menge im Gas- oder Dampfzustand erfüllt — den von 1 Aeq. Sauerstoffgas erfüllten Raum als Einheit zu nehmen. Aber manchmal wird jetzt auch der von 1 Aeq. Wasserstoffgas erfüllte Raum bei Angabe der Condensation als Einheit genommen; dann ist natürlich dem Sauerstoff (O = 8) und dem Phosphor (P = 31) Condensation auf $\frac{1}{2}$ Volum, dem Wasser (HO) Condensation auf 1 Volum, dem Ammoniak (NH_3) und dem Chlorwasserstoff (HCl) Condensation auf 2 Volume u. s. w. beizulegen.

ziehung auf Raumerfüllung äquivalent sind (d. h. denselben Raum im Gaszustande einnehmen), sind es nicht immer auch in chemischer Beziehung, aber dann stehen die in Hinsicht auf Raumerfüllung äquivalenten Mengen in einfachen Verhältnissen zu den in chemischer Beziehung äquivalenten Mengen. Es sind z. B. äquivalent:
in chemischer Wirkung:
8 Gewichtsth. Sauerstoff u. 35,5 Chlor; oder 31 Phosphor u. 14 Stickstoff,
in Raumerfüllung:
8 Gewichtsth. Sauerstoff u. 17,75 Chlor; oder 31 Phosphor u. 7 Stickstoff.

Dieses Gesetz, welches das specifische Gewicht gasförmiger Körper in so enge Beziehung zu dem Aequivalentgewichte bringt, zeigt sich nur, wenn das specifische Gewicht genau und unveränderlich bestimmt ist. Es wurde in der I. Abtheil., wo die Bestimmung des specif. Gewichtes von Dämpfen besprochen wurde, erörtert, dass einige Körper bei Temperaturen, welche ihrem Siedepunkte nahe liegen, kein constantes specifisches Gewicht haben; dass z. B. das der Essigsäure dicht über ihrem Siedepunkte 3,18mal so gross ist, als das der atmosphärischen Luft (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur), dass es mit steigenden Temperaturen abnimmt, und dass es erst bei Temperaturen, welche wenigstens 120° C. über dem Siedepunkte der Essigsäure liegen, ein constantes, = 2,08, ist; es wurde dort erinnert, dass ein ähnliches Verhalten für den Schwefel nachgewiesen ist und auch dieser Körper nur bei hoch über seinem Siedepunkt liegenden Temperaturen ein constantes specifisches Gewicht zeigt. Es sind nur solche constante specifische Gewichte, welche man als die wahren betrachten kann, und nur sie entsprechen dem eben besprochenen Gesetze, dass die Quotienten aus ihnen in die zugehörigen Aequivalentgewichte mit denen bei anderen Körpern sich ergebenden gleich sind oder in einfachem Verhältniss stehen; d. h., wenn man die hier gebrauchten Aequivalentgewichte nimmt, dass die Quotienten 7,22 oder 14,44 oder 28,88 sind.

Für bei weitem die meisten Substanzen hat sich ergeben, dass die durch die ihnen gewöhnlich beigelegten Aequivalentgewichte ausgedrückten Gewichtsmengen im Gas- oder Dampfzustand das gleiche, oder das zweifache, oder das vierfache Volum erfüllen, wie 1 Aeq. Sauerstoffgas, oder: dass ihnen Condensation auf 1 oder 2 oder 4 Vol. zukommt. Neben diesen Condensationen, den s. g. normalen, hat man noch einige andere, s. g. abnorme Condensationen gefunden; aber in dem Maasse, wie die Grundlagen zur Bestimmung der Condensationen — nämlich Kenntniss des specifischen Gewichtes für den Gas- oder Dampfzustand, und Kenntniss des Aequivalentgewichtes — sicherer festgestellt wurden, hat sich auch die Zahl der Körper, welchen man abnorme Condensation zuschreiben musste, mehr und mehr vermindert. — Für den Schwefel wusste man längere Zeit nur, das specifische Gewicht seines Dampfes sei bei 450 bis 500° C. = 6,9 bis 6,6 etwa; es schien dies darauf hinzuweisen, dass 1 Aeq. Schwefel als Dampf einen $^1/_3$ so grossen Raum erfülle als 1 Aeq. Sauerstoff (der bei Division von 6,6 in S = 16 sich ergebende Quotient ist nahezu = 2,41 = $^1/_3$. 7,22), dem Schwefel also eine Condensation auf $^1/_3$ Volum zukomme, und man nahm das Statthaben dieser abnormen, sonst bei keinem Körper wieder gefundenen Condensation, für den Schwefel wirklich an. Aber es wurde später erkannt, dass bei noch höheren Temperaturen das specifische

Gewicht des Schwefeldampfs rasch abnimmt und dann constant wird, dass das constante specif. Gewicht, bei 860°C. wie oberhalb 1000°C., = 2,2 ist; es war damit auch nachgewiesen, dass dem Schwefel für die Temperaturen, wo das specif. Gewicht seines Dampfes ein constantes geworden ist, dieselbe Condensation wie dem Sauerstoff, die auf 1 Volum, zukommt. — Für die möglichst entwässerte Essigsäure $C_4H_4O_4$ wusste man früher bezüglich des specifischen Gewichtes des Dampfes nur, dass dasselbe gegen 150°C. = 2,77 etwa sei, und dies (der Quotient aus dem specif. Gewicht 2,77 in das Aequivalentgewicht 60 ist = 21,66) liess annehmen, dass der Essigsäure die abnorme Condensation auf 3 Volume zukomme; mit der Erkenntniss, dass das specif. Gewicht des Essigsäuredampfes erst oberhalb 240°C. constant wird und dann = 2,08 ist, war auch nachgewiesen, dass die Essigsäure nicht abnorm auf 3, sondern wie die meisten organischen Verbindungen auf 4 Volume condensirt ist. — So lange man das Aequivalentgewicht des Siliciums Si = 21 setzte und demgemäss das des Chlorsiliciums = $SiCl_3$ = 127,5 und das des Fluorsiliciums = $SiFl_3$ = 78, musste man, da die specifischen Gewichte des Chlorsiliciums (5,886) und des Fluorsiliciums (3,601) bei Division in die vorstehenden Aequivalentgewichte den Quotienten 21,66 ergeben, für diese Verbindungen abnorme Condensation auf 3 Vol. annehmen; jetzt, wo das Aequivalentgewicht des Siliciums richtiger als Si = 14 (vergl. S. 60) und damit das des Chlorsiliciums = $SiCl_2$ = 85 und das des Fluorsiliciums = $SiFl_2$ = 52 erkannt ist, kommt auch diesen Verbindungen die häufiger vorkommende Condensation auf 2 Volume zu. — Noch giebt es jedoch Körper, über deren Aequivalentgewicht eine Unsicherheit, wie sie bezüglich der Siliciumverbindungen vorlag, nicht stattfindet, für welche die jetzt vorliegenden Bestimmungen des specifischen Gewichtes Condensation auf 3 Volume ergeben (so für Schwefelquecksilber HgS, dessen Dampfdichte gegen 670°C. = 6,5 bis 7,0 gefunden wurde; so für chlorige Säure ClO_3, für welches Gas das specifische Gewicht = 2,6 bis 2,7 bestimmt wurde); es ist für diese Substanzen noch nicht entschieden, ob die abnorme Condensation auf 3 Volume für sie wesentlich ist, oder ob ein Umstand noch nicht erkannt ist, bei dessen Beachtung auch ihnen eine normalere Condensation zukäme.

Für noch andere Verbindungen haben die Bestimmungen des specifischen Gewichtes des Dampfes noch andere abnorme Condensationen ergeben, auf 6, 8 und 12 Volume. Es ist wahrscheinlich, dass solche Fälle abnormer Condensationen nur scheinbar sind; dass nämlich hier nicht das specifische Gewicht des Dampfes einer unzersetzten Verbindung bestimmt wurde, sondern das eines Gemisches gas- oder dampfförmiger Zersetzungsproducte, in welche die Verbindung bei höherer Temperatur zerfällt und aus welchen sie sich bei niedrigerer Temperatur wieder bilden kann. Für das Wasser ist z. B. bekannt, dass ihm für die Formel HO eine Condensation auf 2 Volume zukommt, d. h. dass HO = 9 Gewichtstth. Wasserdampf einen 2mal so grossen Raum erfüllen als O = 8 Gewichtstth. Sauerstoffgas; aber wenn Wasserdampf bis zur Schmelzhitze des Platins erhitzt wird, so zerfällt HO = 2 Vol. Wasserdampf zu H = 2 Vol. Wasserstoffgas und O = 1 Vol. Sauerstoffgas, welche Gase bei dieser Temperatur im freien Zustande mit einander gemischt sind (vergl. S. 11) und bei Temperaturerniedrigung sich wieder zu Wasser vereinigen können; wollte man, ohne dies Verhalten zu kennen, das specifische Gewicht des Wasserdampfs für

die Schmelzhitze des Platins bestimmen, oder erlitte der Wasserdampf schon bei niedrigeren Temperaturen, für welche man sein specifisches Gewicht zu bestimmen versucht, ein solches Zerfallen, so ergäbe sich für ihn die scheinbare abnorme Condensation auf 3 Volume. Gleichfalls auf einem Zerfallen — oder darauf, dass, was als Dampf erscheint, in Wirklichkeit ein Gemenge von Zersetzungsproducten ist, die bei dem Abkühlen wieder zur ursprünglichen Verbindung zusammentreten können — beruht nun auch wohl, dass der Versuch einer Dampfdichte-Bestimmung für Schwefelammonium NH_4S eine Condensation auf 6 Volume ergab (wie wenn NH_4S beim Verdampfen zu $NH_3 = 4$ Vol. und $HS = 2$ Vol. zerfiele), für Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium NH_4S, HS eine Condensation auf 8 Volume (wie wenn NH_4S, HS zu $NH_3 = 4$ Vol. und $2\,HS = 4$ Vol. zerfiele), eine Condensation auf 8 Volume auch für Chlorammonium NH_4Cl (entsprechend einer Zersetzung von NH_4Cl zu $NH_3 = 4$ Vol. und $HCl = 4$ Vol.) und für Phosphorchlorid PCl_5 (entsprechend einer Zersetzung von PCl_5 zu $PCl_3 = 4$ Vol. und $2\,Cl = 4$ Vol.), eine Condensation auf 12 Volume für das carbaminsaure Ammoniak $NH_4O, NH_2C_2O_3$ (entsprechend einer Zersetzung zu $2\,NH_3 = 8$ Vol. und $2\,CO_2 = 4$ Vol.). Analogien und einzelne Thatsachen, die man an den Dämpfen solcher Verbindungen wahrgenommen hat, sprechen für die Richtigkeit dieser Erklärung, mit welcher indessen auch wieder Einiges bezüglich solcher Dämpfe Bekannte weniger in Einklang steht. Es kann hierauf an diesem Orte nicht specieller eingegangen werden; dass die Versuche zur Bestimmung der Dampfdichte einzelner Verbindungen zu s. g. abnormen Condensationen führen, weil diese Verbindungen bei dem Uebergang in Dampf zerfallen, ist eine Vermuthung, welche grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat, ohne dass sie jedoch bis jetzt, wenigstens für alle oben angeführten Fälle, als eine erwiesene zu betrachten wäre.

Die Erkenntniss der Beziehungen zwischen dem specifischen Gewichte und dem Aequivalentgewichte gas- oder dampfförmiger Körper macht es möglich, dass man aus dem genau bekannten Aequivalentgewichte einer Substanz das specifische Gewicht sehr genau berechnen kann, wenn es durch einen Versuch nur einigermaassen richtig ermittelt worden ist.

Nach den genauesten Bestimmungen ist der Quotient aus dem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht (letzteres auf das des Wasserstoffs = 1 oder des Sauerstoffs = 8 bezogen) in der Regel = 7,22 oder 14,44 oder 28,88. Da indessen meistens die Bestimmung des specifischen Gewichtes sich nicht ganz genau, sondern nur annähernd richtig ausführen lässt, so wird in einem solchen Falle der Quotient zwar einer dieser Zahlen nahe kommen, aber nicht damit identisch sein. Wenn die Uebereinstimmung nur eine so genäherte ist, dass kein Zweifel bleibt, welcher unter den Quotienten angezeigt ist, d. h. auf wieviel Volume 1 Aeq. der untersuchten Substanz im Gaszustande condensirt ist, so berechnet sich leicht das richtigere, sogenannte theoretische, specifische Gewicht, indem man mit demjenigen unter den obigen genau bestimmten Quotienten, welcher angezeigt ist, in das Aequivalentgewicht der Substanz dividirt.

Das specifische Gewicht des Dampfes der wasserfreien Schwefelsäure SO_3 ist z. B. 3mal so gross als das der atmosphärischen Luft gefunden worden. Das Aequivalentgewicht dieser Substanz ist = 40, der Quotient

aus dem gefundenen specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht $= \frac{40}{3} = 13{,}3$; dieser stimmt unter den obigen genau ermittelten Quotienten so nahe mit 14,44 überein, dass kein Zweifel sein kann, dieser sei angezeigt, und der wasserfreien Schwefelsäure mit der Formel SO_3 komme eine Condensation auf 2 Vol. zu; das theoretische specifische Gewicht dieser Substanz berechnet sich dann, mit Benutzung der angezeigten genaueren Zahl, zu $\frac{40}{14{,}44} = 2{,}769$.

Das specifische Gewicht des Jodwasserstoffgases JH ist $= 4{,}40$ beobachtet worden; der Quotient aus diesem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht ist $= \frac{128}{4{,}40} = 29{,}1$; dieses Resultat zeigt unter den obigen genau ermittelten Zahlen auf 28,88, die der Condensation auf 4 Volume entsprechende, und mit Benutzung der letzteren Zahl berechnet sich das theoretische specifische Gewicht des Jodwasserstoffgases aus dem sehr zuverlässig festgestellten Aequivalentgewichte zu $\frac{128}{28{,}88} = 4{,}432$.

Das specifische Gewicht des Chlortitans $TiCl_2$ ist $= 6{,}8$ beobachtet worden. Der Quotient aus dem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht 96 ist $= 14{,}12$. Dieses Resultat zeigt unter den obigen Zahlen auf 14,44 als den theoretisch richtigen Quotienten (also auf eine Condensation auf 2 Volume), und rückwärts berechnet sich mittelst des letzteren das theoretische specifische Gewicht zu 6,648.

Dem essigsauren Aethyl kommt nach seiner Bildung aus Essigsäure und Weingeist und nach seiner Zusammensetzung die Formel $C_8H_8O_4$ zu; nach dieser ist sein Aequivalentgewicht $= 88$. Das specifische Gewicht ergab ein Versuch $= 3{,}112$, und der Quotient aus diesem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht ist $= \frac{88}{3{,}112} = 28{,}2$. Dieses Resultat deutet unverkennbar unter den oben genau ermittelten Zahlen auf 28,88, die der Condensation auf 4 Volume entsprechende, und das theoretische specif. Gewicht des Dampfes des essigsauren Aethyls berechnet sich nun zu $\frac{88}{28{,}88} = 3{,}047$.

Die meisten der in der Tabelle S. 163 angeführten specifischen Gewichte sind in dieser Weise theoretisch berichtigte.

Man sieht leicht ein, dass es einer Formel zur Bestätigung gereicht, wenn das aus ihr folgende Aequivalentgewicht zu dem gefundenen specifischen Gewichte des Dampfes oder Gases in der Beziehung steht, welche hier als die gesetzmässige nachgewiesen wurde. Für das Furfurol ergab z. B. die Analyse eine Zusammensetzung, welche am einfachsten durch die Formel $C_5H_2O_2$ ausgedrückt wird; das specifische Gewicht des Dampfes wurde $= 3{,}375$ gefunden; der Quotient aus diesem specifischen Gewichte in das aus der Formel folgende Aequivalentgewicht ist $\frac{48}{3{,}375} = 14{,}2$, und es kann kein Zweifel sein, dass hier unter den genau ermittelten Zahlen auf 14,44 hingewiesen ist, dass nämlich dem Furfurol mit der Formel

$C_5H_2O_2$ eine Condensation auf 2 Vol. zukomme. Unentschieden bleibt hier zunächst, ob nicht die Formel des Furfurols zu verdoppeln und $C_{10}H_4O_4$ zu schreiben ist, für welche Formel die Condensation die bei organischen Verbindungen gewöhnliche auf 4 Volume wäre. Aber eine Bestätigung für die Analyse und für die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes liegt jedenfalls darin, dass die aus der Analyse folgende Formel ($C_5H_2O_2$ oder $C_{10}H_4O_4$) zu einem Aequivalentgewicht führt, welches zusammen mit dem gefundenen specifischen Gewichte des Dampfes ein Resultat giebt, das mit den bei gasförmigen Substanzen anerkannt herrschenden Regelmässigkeiten übereinstimmt. Wäre die Analyse und damit das der daraus abgeleiteten Formel entsprechende Aequivalentgewicht unrichtig, oder die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes mit groben Fehlern behaftet, so würde der Quotient aus dem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht höchst wahrscheinlich mit keiner der drei Zahlen 7,22; 14,44, 28,88 auch nur annähernd übereinstimmen, und dieser Umstand würde darauf aufmerksam machen, dass etwas in den erhaltenen Resultaten — die Formel oder das specifische Gewicht — fehlerhaft sei.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, hängt das specifische Gewicht einer gas- oder dampfförmigen Substanz davon ab, wie gross das Aequivalentgewicht derselben ist und auf wieviel Volume 1 Aeq. der Substanz condensirt ist. Die Art der Vergleichung eines gefundenen specifischen Gewichtes mit dem sich theoretisch berechnenden, welche eben erörtert wurde, ist unabhängig davon, ob das specifische Gewicht der Bestandtheile einer Verbindung (für den gasförmigen Zustand) bekannt sei oder nicht. Die Formel einer Verbindung kommt hierbei nur insofern in Betracht, als sie zur Feststellung des Aequivalentgewichtes nöthig ist; weiter aber wird nicht berücksichtigt, welche Elemente und wieviel Aequivalente eines jeden in die Verbindung eingehen. In der That zeigt sich bei sehr vielen Verbindungen, dass das specifische Gewicht mit der Grösse des Aequivalentgewichtes zusammenhängt und nicht dadurch bedingt ist, wieviel Aequivalente von Elementen, und welcher Elemente, das Aequivalentgewicht der Verbindung als Summe sich ergeben lassen. So z. B. haben Caproylalkohol $C_{12}H_{14}O_2$, propionsaures Aethyl $C_{10}H_{10}O_4$, und die als wasserfreie Essigsäure bezeichnete Verbindung $C_8H_6O_6$ sehr verschiedene Formeln, aber alle diese Substanzen haben dasselbe Aequivalentgewicht 102 und auch alle dasselbe specifische Gewicht im Dampfzustande 3,532; Kohlensäure CO_2 und Stickoxydul NO haben dasselbe Aequivalentgewicht 22 und dasselbe specifische Gewicht 1,524; Ameisensäure $C_2H_2O_4$ und Weingeist $C_4H_6O_2$ haben dasselbe Aequivalentgewicht 46 und dasselbe specifische Gewicht im Dampfzustande 1,593; die so äusserst ungleich zusammengesetzten Verbindungen Phenol $C_{12}H_6O_2$ und sogenanntes Zweifach-Schwefelmethyl $C_4H_6S_4$ haben dasselbe Aequivalentgewicht 94 und dasselbe specifische Gewicht im Gaszustande 3,255. Durchweg zeigen Körper von gleichem Aequivalentgewicht im Gas- oder Dampfzustande entweder gleiche specifische Gewichte oder solche, welche untereinander in den einfachsten Verhältnissen stehen. Für unzerlegbare wie für zerlegbare Körper stehen die specifischen Gewichte für den Gas- oder Dampfzustand in einfachen Verhältnissen, wenn die Aequivalentgewichte in solchen Verhältnissen stehen, es ist z. B.:

für	Stickstoff	Kohlenoxyd CO	Aethylen C_4H_4	Cadmium
das Aeq.-Gew. =	14	14	28	56
das spec. Gew. =	0,969	0,969	0,969	3,878

Deshalb erscheint es allerdings gerechtfertigt, das specifische Gewicht nur mit dem Aequivalentgewichte zu vergleichen, ohne Rücksicht darauf, aus was sich das letztere zusammensetzt.

Eine andere Anschauungs- und Berechnungsweise für das specifische Gewicht wurde indessen während längerer Zeit angewendet, welche bei Verbindungen die specifischen Gewichte der Bestandtheile im gasförmigen Zustande berücksichtigt. Diese Berechnungsweise ist umständlicher und involvirt öfters unbewiesene Annahmen, aber als die früher immer und jetzt noch öfters angewandte muss sie hier besprochen werden.

Erinnern wir uns, dass das Volum einer gasförmigen (oder dampfförmigen) Verbindung immer in einem einfachen Verhältniss steht zu der Summe der gasförmigen Bestandtheile (S. 156). Wenn man auf Grund der Formel, welche die Zusammensetzung nach Aequivalenten der Bestandtheile angiebt, ausdrückt, wieviel Volume der gasförmigen Bestandtheile sich zur Bildung der Verbindungen vereinigen, so erfüllt die entstehende Verbindung erfahrungsgemäss in der Regel 1, oder 2, oder 4 Volume; dies entspricht dem, was wir oben als Condensation auf 1, oder 2, oder 4 Volume bezeichneten. Bei der Ableitung, wieviel Volume gasförmiger Bestandtheile zusammentreten, muss man berücksichtigen, dass gleichviel Aequivalente verschiedener Körper nicht immer gleichviel Volumen entsprechen. Setzen wir bei Sauerstoff das von 1 Aeq. erfüllte Volum = 1, so ist z. B. auch bei dem Phosphor das von 1 Aeq. erfüllte Volum = 1, bei Wasserstoff oder Stickstoff oder Chlor oder Jod aber = 2. Die relativen Gewichte gleicher Volume werden durch die specifischen Gewichte gegeben; man betrachtet das Gewicht der Volumeinheit als ausgedrückt durch das specifische Gewicht.

Wenn die Formel des Jodwasserstoffs = JH ist, so ergiebt sich die Zusammensetzung nach Volumen und die relativen Gewichtsmengen der in diesen Volumen enthaltenen Bestandtheile (das specifische Gewicht des Joddampfes ist = 8,795, das des Wasserstoffgases = 0,0693):

1 Aeq. Jod entspricht 2 Vol. Dampf, welche wiegen	2 . 8,795	= 17,590
1 Aeq. Wasserstoff entspricht 2 Vol., welche wiegen	2 . 0,0693	= 0,139
Summe dieser Gewichte		17,729

Wenn die hier angeführten Volume der Bestandtheile 1 Volum der Verbindung gäben (die Verbindung auf 1 Volum condensirt wäre), müsste das specifische Gewicht derselben (d. i. das Gewicht der Volumeinheit) = 17,729 sein. Gäben sie 2 Volume der Verbindung (wäre diese auf 2 Volume condensirt), so wäre das specifische Gewicht oder das Gewicht von 1 Volum der Verbindung $= \frac{17,729}{2} = 8,864$. Geben sie 4 Volume

der Verbindung (ist diese auf 4 Volume condensirt), so ist das specifische Gewicht $= \frac{17,729}{4} = 4,432$. Mit dem letzteren Resultate stimmt aber das empirisch gefundene specifische Gewicht des Jodwasserstoffgases, 4,40, fast genau überein; man betrachtet demgemäss das Jodwasserstoffgas J H als auf 4 Volume condensirt, und hat für sein theoretisches specifisches Gewicht 4,432, genau so wie es sich oben (S. 168) ergab.

Die empirische Bestimmung des specifischen Gewichtes der Verbindung dient auch hier dazu, unter den möglichen Condensationen die wirklich stattfindende zu erkennen; das nach einer der möglichen Condensationen sich berechnende specifische Gewicht muss mit dem durch einen directen Versuch gefundenen innerhalb der Grenze der Versuchsfehler übereinstimmen.

Für die Bestimmung der Condensation, welche dem Phosphorchlorür PCl_3 im Dampfzustande zukommt, und die Berechnung des theoretischen specifischen Gewichtes seines Dampfes hätte man (das specifische Gewicht des Phosphordampfes ist = 4,294, das des Chlorgases = 2,458):

1 Aeq. Phosphor entspricht 1 Vol. Dampf, welches wiegt . . .	1 . 4,294 =	4,294
3 Aeq. Chlor entsprechen 6 Vol., welche wiegen	6 . 2,458 =	14,748
Summe dieser Gewichte		19,042

Bei einer Condensation von PCl_3 auf 1 Volum müsste das specifische Gewicht des Dampfes = 19,042 sein, bei einer Condensation des Dampfes auf 2 Volume $= \frac{19,042}{2} = 9,521$, und bei einer Condensation auf 4 Volume $= \frac{19,042}{4} = 4,761$. Das gefundene specifische Gewicht 4,875 kommt dem letzten dieser möglichen specifischen Gewichte am nächsten, und dieses wird deshalb als das richtigere theoretische specifische Gewicht des Dampfes des Phosphorchlorürs betrachtet und für letzteres bei der Formel PCl_3 eine Condensation auf 4 Volume angenommen.

Diese Art der Rechnung ist unbequem, weil man immer erst die Aequivalente der Bestandtheile, welche sich zur Verbindung vereinigen, auf Volume reduciren muss, und das specifische Gewicht der Bestandtheile im gas- oder dampfförmigen Zustande als bekannt vorausgesetzt werden muss. Häufig ist letzteres gar nicht der Fall; für die Berechnung des specifischen Gewichtes des Zinnchlorids, des Titanchlorids und vieler anderer Verbindungen fehlt die Kenntniss ganz und gar, welches specifische Gewicht man dem einen ihrer Bestandtheile im Dampfzustande beilegen soll; in anderen Fällen ist dies sogar für beide Bestandtheile einer Verbindung unbekannt*).

Das specifische Gewicht des Kohlenstoffs im Dampfzustande ist unbekannt. Um die Rechnung für das specifische Gewicht der Dämpfe orga-

*) So z. B. für das Fluorbor BFl_3, für welches das specifische Gewicht des Gases = 2,31 bis 2,37 gefunden wurde und sich nach dem S. 167 f. Erörterten das theoretisch berichtigte specifische Gewicht = 2,351 ergiebt.

nischer Verbindungen nach der eben in Rede stehenden Weise auszuführen, hat man zu bestimmen gesucht, welches specifische Gewicht dem Kohlenstoffdampf mit Wahrscheinlichkeit zukomme.

1 Aeq. jedes bis jetzt in dieser Beziehung untersuchten Elementes erfüllt im Gas- oder Dampfzustande entweder denselben Raum, wie 1 Aeq. Sauerstoffgas, oder den zweifachen. Es ist die Frage, ob für den Kohlenstoff das erstere oder das letztere mit grösserer Wahrscheinlichkeit anzunehmen sei. Erfüllt 1 Aeq. Kohlenstoffdampf denselben Raum wie 1 Aeq. Sauerstoffgas, so entsteht die Kohlensäure CO_2 durch die Vereinigung von 1 Vol. Kohlenstoffdampf mit 2 Vol. Sauerstoffgas, das Kohlenoxyd CO durch die Vereinigung von 1 Vol. Kohlenstoffdampf mit 1 Vol. Sauerstoffgas. Erfüllt hingegen 1 Aeq. Kohlenstoffdampf den zweifachen Raum wie 1 Aeq. Sauerstoffgas, so entsteht die Kohlensäure durch die Vereinigung von 2 Vol. Kohlenstoffdampf mit 2 Vol. Sauerstoffgas, das Kohlenoxyd durch die Vereinigung von 2 Vol. Kohlenstoffdampf mit 1 Vol. Sauerstoffgas. Die Erfahrung zeigt, dass gewöhnlich bei der Vereinigung gleicher Volume zweier Gase keine Raumverminderung eintritt, sondern das Volum der Verbindung gleich ist der Summe der Volume der Bestandtheile (1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoffgas geben z. B. 2 Vol. Chlorwasserstoffgas, 1 Vol. Stickstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas geben 2 Vol. Stickoxydgas); dass aber bei der Vereinigung von 1 Vol. eines Gases mit 2 Vol. eines anderen die entstehende Verbindung 2 Vol. erfüllt (1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas geben z. B. 2 Vol. Wasserdampf, 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Stickstoffgas geben 2 Vol. Stickoxydulgas). Bei der Umwandlung von Sauerstoffgas in Kohlensäuregas bleibt nun das Volum ungeändert, und bei der Umwandlung von Sauerstoffgas in Kohlenoxydgas verdoppelt sich das Volum des ersteren. Diese Erscheinungen betrachtet man als dafür sprechend, es sei in dem Kohlensäuregase CO_2 auf 2 Vol. Sauerstoff 1 Vol. Kohlenstoffdampf, und in dem Kohlenoxydgase CO auf 1 Vol. Sauerstoff 1 Vol. Kohlenstoffdampf enthalten; d. h. es erfülle 1 Aeq. Kohlenstoff im Dampfzustande denselben Raum wie 1 Aeq. Sauerstoffgas. Dann ist für das specifische Gewicht des Kohlenstoffdampfes anzunehmen, es verhalte sich zu dem des Sauerstoffgases (1,108) wie das Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs (6) zu dem des Sauerstoffs (8); das specifische Gewicht des Kohlenstoffdampfes bestimmt sich hiernach zu 0,831.

Nimmt man für den Kohlenstoff an, 1 Aeq. desselben entspreche 1 Vol. Dampf und das specifische Gewicht des letzteren sei 0,831, so berechnen sich die theoretischen specifischen Gewichte und Condensationen der organischen Verbindungen im Gaszustande ganz den vorhergehenden Beispielen entsprechend. Für das essigsaure Aethyl $C_8H_8O_4$, für dessen Dampf das specifische Gewicht zu 3,112 bestimmt wurde (vergl. S. 168), wäre z. B. die Rechnung:

8 Aeq. Kohlenstoff entsprechen 8 Vol. Dampf, welche wiegen	8 . 0,831	= 6,648
8 Aeq. Wasserstoff entsprechen 16 Vol., welche wiegen	16 . 0,0693	= 1,109
4 Aeq. Sauerstoff entsprechen 4 Vol., welche wiegen	4 . 1,108	= 4,432
Summe dieser Gewichte		12,189

Mit dem gefundenen specifischen Gewichte stimmt die Annahme einer Condensation auf 4 Volume, nach welcher sich das theoretische specifische Gewicht zu $\frac{12,189}{4} = 3,047$ (wie oben, S. 168) berechnet.

Dass dem Kohlenstoffdampf Condensation auf 1 Volum und das specifische Gewicht 0,831 zukomme, ist aber nicht erwiesen. Welches specifische Gewicht man diesem Dampf, und ebenso dem Dampf mancher anderer Elemente, für welche die Dampfdichte noch nicht experimentell ermittelt werden konnte, beilegen solle, ist hauptsächlich deshalb unsicher, weil die s. g. (auch S. 172 in Anwendung gebrachten) Condensationsregeln, dass z. B. gleiche Volume zweier Gase sich gewöhnlich ohne Raumverminderung vereinigen oder dass 2 Volume eines Gases mit 1 Volum eines anderen Gases gewöhnlich zu 2 Volumen der Verbindung zusammentreten, selbst unsicher sind. Wenn auch diese Regeln der Mehrzahl der jetzt bekannten Fälle entsprechen mögen, sind doch auch Ausnahmen bekannt. 1 Vol. Quecksilberdampf vereinigt sich z. B. mit 1 Vol. Chlorgas nicht zu 2 sondern zu 1 Vol. Quecksilberchloriddampf. Wenn man für den Kohlenstoff eine Condensation seines hypothetischen Dampfes auf 1 Vol. annimmt, hat man auch anzunehmen, in dem Cyangas (C_2N; specif. Gewicht = 1,800) seien 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 1 Vol. Stickstoffgas nicht zu 2 sondern zu 1 Vol. der Verbindung zusammengetreten, was ebenso eine Ausnahme von der gewöhnlichen Condensationsregel wäre; bei vorzugsweiser Betrachtung des Cyans könnte die Annahme als gerechtfertigter erscheinen, 1 Aeq. C repräsentire 2 Vol. Dampf, weil unter dieser Annahme man, der gewöhnlichen Condensationsregel entsprechend, sich 2 Vol. Kohlenstoffdampf mit 1 Vol. Stickstoffgas zu 2 Vol. Cyangas zusammentretend dächte. Es ist also keineswegs sicher, dass dem Kohlenstoff (C = 6) eine Condensation auf 1 Volum und seinem hypothetischen Dampf das specifische Gewicht 0,831 zukomme. Einige Chemiker haben in der That angenommen, 1 Aeq. Kohlenstoff entspreche 2 Vol. Dampf, und dann wäre das specifische Gewicht dieses Dampfs nur halb so gross als sich oben ergab, nämlich = 0,4155. Man sieht leicht ein, dass es für die Anwendung des specifischen Gewichtes des Kohlenstoffdampfs zu Rechnungen in der oben besprochenen Weise ganz einerlei ist, welcher Annahme man folgt; unter Zugrundelegung der Annahme, das specifische Gewicht dieses Dampfes sei = 0,4155, hätte man in dem S. 172 gegebenen Beispiel zu setzen: 8 Aeq. Kohlenstoff entsprechen 16 Vol. Dampf, welche wiegen 16 . 0,4155 = 6,648, und das Resultat der Rechnung wäre ganz das oben gefundene.

Die Kenntniss der Condensationen, welche den Elementen und den Verbindungen nach den ihnen gewöhnlich beigelegten Aequivalentgewichten zukommen, befähigt für Gase und Dämpfe zur Uebertragung von Gewichtsverhältnissen in Volumverhältnisse.

Dem Schwefelkohlenstoff CS_2, der Kohlensäure CO_2 und der schwefligen Säure SO_2 kommt Condensation auf 2 Vol. zu, für den Sauerstoff O Condensation auf 1 Vol. angenommen. Bei der Verbrennung von CS_2 zu CO_2 und $2SO_2$, wobei 6O verbraucht werden, bilden also 2 Vol. Schwefelkohlenstoffdampf 2 Vol. Kohlensäuregas und 2 . 2 = 4 Vol. schwefligsaures Gas, unter Verbrauch von 6 Vol. Sauerstoffgas.

Für die Gasanalyse kommen solche Umwandlungen von Gewichtsver-

hältnissen in Volumverhältnisse häufig vor, z. B. zur Bestimmung, wieviel Wasserdampf (dem Volum nach) sich bei der mittelst eines elektrischen Funkens eingeleiteten Verbrennung eines wasserstoffhaltigen Gases bildet, wieviel Kohlensäuregas bei der Verbrennung eines kohlenstoffhaltigen Gases entsteht, wieviel Sauerstoffgas bei der Verbrennung verbraucht wird, eine wie grosse Raumverminderung (Contraction) in Folge der Verbrennung eintritt (die Gase werden immer trocken, bei derselben Temperatur und unter demselben Druck gemessen gedacht). Es mag dies noch an einigen Beispielen erläutert werden.

Dem Wasserstoff H, dem Wasser HO, dem Kohlenoxydgas CO, der Kohlensäure CO_2 kommt Condensation auf 2 Vol. zu.

Bei der Verbrennung von H = 2 Vol. Wasserstoffgas mit überschüssigem Sauerstoffgas entstehen unter Verzehrung von O = 1 Vol. Sauerstoffgas HO = 2 Vol. Wasserdampf; wird das rückständige Gas dann trocken gemessen, so zeigen sich 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas, zusammen 3 Vol. Gas, verschwunden. Der Verbrennung von 2 Vol. Wasserstoffgas entspricht eine Contraction von 3 Vol., der Verbrennung von x Vol. Wasserstoffgas eine Contraction von $^3/_2 x$ Vol.; 2 Vol. Wasserstoffgas brauchen 1 Vol. Sauerstoffgas zur Verbrennung, x Vol. Wasserstoffgas brauchen $^1/_2 x$ Vol. Sauerstoffgas.

Bei der Verbrennung von CO = 2 Vol. Kohlenoxydgas mit überschüssigem Sauerstoffgas entstehen, unter Verzehrung von O = 1 Vol. Sauerstoffgas, CO_2 = 2 Vol. Kohlensäuregas; die dabei stattfindende Contraction ist das Verschwinden des 1 Vol. Sauerstoffgas. y Vol. Kohlenoxydgas geben also bei der Verbrennung y Vol. Kohlensäuregas und verbrauchen dabei $^1/_2 y$ Vol. Sauerstoffgas; es findet dabei eine $^1/_2 y$ Vol. betragende Contraction statt.

Man habe (stets die Gase, wie eben angegeben, gemessen gedacht) mit einer Gasmischung, welche aus Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas besteht, folgende Resultate erhalten:

1)	Volum der ursprünglichen Gasmischung . .	92,0
2)	„ nach Zusatz von Sauerstoffgas . . .	179,8
3)	„ nach der Verbrennung	73,2
4)	„ nach Absorption der Kohlensäure . .	41,8

Es lässt sich, in welchem Volumverhältniss die Gasmischung zusammengesetzt ist, in verschiedener Weise aus diesen Versuchen ableiten. Sei x das Volum des Wasserstoffgases, y das des Kohlenoxydgases. Man kann hier das Volum des Kohlenoxydgases direct ermitteln aus dem (damit gleichen) des bei der Verbrennung entstandenen Kohlensäuregases; letzteres Volum bestimmt sich aus 3) und 4) = 31,4, und dies ist also auch der Werth von y, und aus: $x + y = 92{,}0$ bestimmt sich nun $x = 60{,}6$. — Oder man kann die bei der Verbrennung stattgefundene Contraction zur Berechnung von x und y anwenden. Diese Contraction ergiebt sich aus 2) und 3) = 106,6; sie setzt sich zusammen aus der dem Wasserstoffgas und der dem Kohlenoxydgas zukommenden. Man hat nach dem Vorhergehenden:

$^3/_2 x + {}^1/_2 y = 106{,}6$; und ausserdem $x + y = 92{,}0$,

und aus diesen beiden Gleichungen bestimmt sich wiederum $x = 60{,}6$ und $y = 31{,}4$.

Aus dem Volum des verbrauchten Sauerstoffs kann man hier nicht

auf das Verhältniss der Bestandtheile in dieser Gasmischung schliessen, da die beiden Bestandtheile, Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas, bei der Verbrennung Sauerstoffgas in ganz gleichem Verhältniss — jedes dieser Gase die Hälfte seines Volums an Sauerstoffgas — verzehren; doch kann man daraus, dass das Volum des verbrauchten Sauerstoffgases (es ist in diesem Beispiel = 46,0, denn nach 1) und 2) wurden 87,8 Vol. Sauerstoffgas zugesetzt und zuletzt waren noch 41,8 Vol. übrig) genau die Hälfte von dem der Gasmischung (92,0) beträgt, einen Beweis dafür entnehmen, dass diese Mischung nicht etwa noch andere, Sauerstoffgas in einem anderen Verhältniss behufs ihrer Verbrennung verbrauchende, Gase enthielt. — Wo zwei Gase bei ihrer Verbrennung Sauerstoff in ungleichem Verhältniss verbrauchen, kann auch das Volum des verbrauchten Sauerstoffgases einen Anhaltspunkt abgeben, die Zusammensetzung einer diese beiden Gase enthaltenden Gasmischung zu bestimmen. So z. B., wenn Kohlenoxyd mit Aethylen gemischt ist.

Bei dem Aethylen entspricht der Formel C_4H_4 eine Condensation auf 4 Volume. C_4H_4 = 4 Vol. Aethylengas geben bei dem Verbrennen $4CO_2$ = 8 Vol. Kohlensäuregas und 4HO = 8 Vol. Wasserdampf, und verbrauchen dabei 12O = 12 Vol. Sauerstoffgas; die Contraction ist, da an der Stelle von 4 Vol. Aethylengas und 12 Vol. Sauerstoffgas, welche vor der Verbrennung da waren, nach derselben in dem trocken gemessenen Gas nur 8 Vol. Kohlensäuregas geblieben sind, = 8 Vol. Anders ausgedrückt: z Vol. Aethylengas geben bei der Verbrennung $2z$ Vol. Kohlensäuregas und verbrauchen dabei $3z$ Vol. Sauerstoffgas; es findet hierbei eine $2z$ Vol. betragende Contraction statt.

Man habe nun eine Mischung von Kohlenoxydgas und Aethylengas, für welche die Versuche ergeben:

1)	Volum der ursprünglichen Gasmischung . .	47,2
2)	„ nach Zusatz von Sauerstoffgas . . .	259,2
3)	„ nach der Verbrennung	217,9
4)	„ nach Absorption der Kohlensäure . .	158,9.

Es sei das Volum des Kohlenoxydgases = y und das des Aethylengases = z. Man hat nach dem Vorhergehenden, da die Gesammtmenge der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure sich aus 3) und 4) = 59,0 bestimmt:

$$y + 2z = 59{,}0; \quad \text{und ausserdem } y + z = 47{,}2.$$

Man hat auch, da die Contraction nach 2) und 3) = 41,3 ist:

$$\tfrac{1}{2}y + 2z = 41{,}3; \quad \text{und ausserdem } y + z = 47{,}2.$$

Und endlich hat man auch, da das Volum des bei der Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs sich (ganz ähnlich, wie oben erläutert) = 53,1 ergiebt:

$$\tfrac{1}{2}y + 3z = 53{,}1; \quad \text{und ausserdem } y + z = 47{,}2.$$

Aus je zweien dieser Gleichungen ergiebt sich $y = 35{,}4$ und $z = 11{,}8$. — Man sieht leicht ein, dass in diesem Falle durch die Versuche mehr Gleichungen gegeben sind, als zur Bestimmung der Zusammensetzung der Gasmischung nöthig sind, und wie auch für eine aus mehr Bestandtheilen, als zwei, zusammengesetzte Gasmischung die Ermittelung des Volums der Mischung, des sich bei der Verbrennung bildenden Kohlensäuregases, der dabei stattfindenden Contraction und des verbrauchten Sauerstoffgases hin-

länglich viel Gleichungen geben kann, um daraus die Zusammensetzung ableiten zu lassen.

Wenn umgekehrt die Volumverhältnisse von Gasen gegeben sind, so lässt sich nun auch leicht auf die Gewichtsverhältnisse derselben schliessen.

Es sei für eine Gasmischung erkannt, dass sie in 100 Vol. 46,7 Vol. Kohlensäuregas und 53,3 Vol. Sauerstoffgas enthält. Der Kohlensäure ($CO_2 = 22$) kommt eine Condensation auf 2, dem Sauerstoff ($O = 8$) eine Condensation auf 1 Vol. zu. 2 Vol. Kohlensäuregas wiegen also 22, wenn 1 Vol. Sauerstoffgas 8 wiegt; oder: die Gewichte gleicher Volume Kohlensäuregas und Sauerstoffgas verhalten sich wie 11 zu 8. Es verhalten sich also auch die Gewichte von

46,7 Vol. Kohlensäuregas und 53,3 Vol. Sauerstoffgas
wie $46{,}7 \cdot 11 = 513{,}7$ zu $53{,}3 \cdot 8 = 426{,}4$.

940,1 Gewichtsth. der Gasmischung enthalten hiernach 513,7 Kohlensäure und 426,4 Sauerstoff, oder 100 Gewichtsth. der Gasmischung enthalten 54,64 Gewichtsth. Kohlensäure und 45,36 Gewichtsth. Sauerstoff.

Diese Umwandlung von Volumverhältnissen zu Gewichtsverhältnissen kommt namentlich vor bei dem Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffgehalts einer organischen Substanz, wo man für die gasförmigen Verbrennungsproducte derselben das Verhältniss der Kohlensäure zum Stickstoff nach Volum ermittelt, und hieraus und aus dem bekannten Kohlenstoffgehalt der Substanz auf den Stickstoffgehalt derselben schliesst. — Bei der Verbrennung einer Substanz mit Kupferoxyd sei eine, nur Kohlensäure und Stickstoff enthaltende Gasmischung erhalten, von welcher 113,3 Vol. 100,6 Vol. Kohlensäuregas und 12,7 Stickstoffgas enthalten; es sei ausserdem der Kohlenstoffgehalt der Substanz zu 61,5 Proc. ermittelt. Man hat sich zu erinnern, dass der Kohlensäure ($CO_2 = 22$) und dem Stickstoff ($N = 14$) gleiche Condensation (auf 2 Vol.) zukommt. Also verhalten sich die Gewichte gleicher Volume Kohlensäuregas und Stickstoffgas wie 22 zu 14 oder, was für die Rechnung bequemer ist, wie 11 zu 7; es verhalten sich weiter die Gewichte

von 100,6 Vol. Kohlensäuregas und 12,7 Vol. Stickstoffgas
wie $100{,}6 \cdot 11 = 1106{,}6$ zu $12{,}7 \cdot 7 = 88{,}9$;

oder: jene bei der Verbrennung erhaltene Gasmischung enthält auf 1106,6 Gewichtsth. Kohlensäure 88,9 Gewichtsth. Stickstoff. In der Kohlensäure sind aber $^3/_{11}$ ihres Gewichtes an Kohlenstoff enthalten (vergl. S. 86), in 1106,6 Gewichtsth. Kohlensäure also 301,8 Gewichtsth. Kohlenstoff, und auf diese kommen nach der vorhergehenden Bestimmung 88,9 Gewichtsth. Stickstoff, auf die gefundenen 61,5 Proc. Kohlenstoff also 18,1 Proc. Stickstoff; letzteres ist der Stickstoffgehalt der untersuchten Substanz in Gewichtsprocenten.

Ist die analysirte Substanz nicht etwa ein Gemenge, sondern eine reine chemische Verbindung nach festen Verhältnissen, so enthält sie Kohlenstoff und Stickstoff nach einem einfachen Verhältniss der Aequivalentgewichte dieser Elemente. Dieses Verhältniss ist, da CO_2 und N als Gase denselben Raum erfüllen, dasjenige, in welchem die Volume dieser Gase in der bei der Verbrennung resultirenden Gasmischung zu einander stehen, und aus der Analyse der letzteren sofort zu ersehen. In dem eben besprochenen Beispiel ist das Verhältniss der Volume von Kohlensäuregas und Stickstoff-

gas, also auch das der Aequivalente Kohlenstoff und Stickstoff, offenbar wie 8 zu 1. Man kann in einem solchen Fall diese Wahrnehmung sofort benutzen und den Stickstoffgehalt in etwas einfacherer Weise berechnen, indem man schliesst, dass, wenn hier auf 8 Aeq. C = 48 Gewichtsth. Kohlenstoff 1 Aeq. N = 14 Gewichtsth. Stickstoff kommt, auf 61,5 Gewichtsth. oder Procente Kohlenstoff 17,9 Gewichtstheile oder Procente Stickstoff kommen und in der Substanz enthalten sein müssen. Das Resultat ist von dem zuerst erhaltenen etwas abweichend, weil man statt des unmittelbar gefundenen Verhältnisses der Volume von Kohlensäure- und Stickstoffgas (100,6 : 12,7) ein etwas abweichendes (8 : 1) zur Rechnung benutzte. Es ist klar, dass diese einfachere Rechnungsweise nur da zulässig ist, wo darüber, dass zwischen den Volumen der bei der Verbrennung resultirenden Gase ein einfaches Verhältniss bestehe und welches dieses sei, kein Zweifel herrscht.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und specifischem Gewicht bei festen und flüssigen Körpern.

Bei den festen und bei den flüssigen Körpern sind die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem specifischen Gewichte weniger einfach und noch nicht mit solcher Bestimmtheit erkannt, als dies für die gasförmigen Körper der Fall ist. Auch bei den ersteren Körpern ergeben sich indessen Regelmässigkeiten in dieser Beziehung, welche auch hier am Deutlichsten hervortreten, wenn man die durch äquivalente Gewichtsmengen erfüllten Räume vergleicht. Die relativen Raumerfüllungen, welche äquivalenten Gewichtsmengen fester und flüssiger Körper zukommen, erfährt man wiederum, wenn man mit den specifischen Gewichten derselben in die Aequivalentgewichte dividirt; jene Raumerfüllungen sind dann durch die Quotienten gegeben. Verhalten sich die Aequivalent- oder Atomgewichte zweier Körper wie A zu B, und ihre specifischen Gewichte wie a zu b, so verhalten sich die durch jene Gewichte erfüllten Räume wie die Quotienten $\frac{A}{a}$ zu $\frac{B}{b}$.

Man hat die so sich ergebenden Quotienten als Aequivalentvolume, Atomvolume oder specifische Volume bezeichnet; diese Benennungen bedeuten alle dasselbe, so lange man nicht das Aequivalentgewicht für etwas von dem Atomgewichte Verschiedenes hält. Wir gebrauchen hier den in der letzteren Zeit gewöhnlich angewendeten Ausdruck: specifisches Volum. Wie die Aequivalent- oder Atomgewichte die Gewichtsverhältnisse angeben, nach welchen sich die Körper zu chemischen Verbindungen vereinigen, so geben die specifischen Volume die von diesen Gewichten erfüllten Räume an, oder sie drücken aus, nach welchen Volumverhältnissen sich die Körper zu chemischen Verbindungen vereinigen; der Begriff des specifischen Volums setzt sich in der eben angeführten Weise aus dem des Aequivalentgewichtes und dem des specifischen Gewichtes zusammen.

Man betrachtet die Aequivalent- oder Atomgewichte als die relativen Gewichte der einzelnen Atome verschiedener Körper ausdrückend. Die specifischen Volume (Aequivalent- oder Atomvolume) darf man aber nicht

als die relativen Volume der einzelnen Atome verschiedener Körper ausdrückend betrachten. — Es ist unmöglich, die Eigenschaften eines einzelnen Atomes eines Körpers unmittelbar zu untersuchen. Auf das Verhältniss der Gewichte der einzelnen Atome zweier verschiedener Körper kann man aus dem Verhältniss der Gewichte grösserer Mengen von beiden schliessen, wenn man Grund hat, in jeder dieser grösseren Mengen gleichviel einzelne Atome anzunehmen, oder wenn die Voraussetzung gerechtfertigt ist, dass die Anzahl der einzelnen Atome in der einen grösseren Menge zu der in der anderen in einem einfachen und bekannten Verhältnisse stehe. — Das specifische Gewicht lässt sich gleichfalls nicht für einzelne Atome, sondern nur für grössere Mengen oder Aggregate von Atomen bestimmen; aber während man bezüglich des Atomgewichts auf das Verhältniss der Gewichte einzelner Atome verschiedener Körper schliessen kann, ist dieses bezüglich des specifischen Gewichts nicht ebenso der Fall. In jedem Aggregat von Atomen berühren sich diese nicht unmittelbar, sondern sie sind durch Zwischenräume — nach der gewöhnlichen Annahme (vergl. S. 106) durch Wärmesphären, welche jedes einzelne Atom umgeben — getrennt. Das Vorhandensein dieser Zwischenräume hat keinen Einfluss auf das Gewicht des Aggregats von Atomen, wohl aber einen auf das Volum und mithin auf das specifische Gewicht desselben. Während man für solche Massen zweier Körper, für welche die Voraussetzung eines Gehalts an gleichviel Atomen gerechtfertigt erscheint, das Verhältniss der absoluten Gewichte der Massen auch als das der Atomgewichte beider Körper betrachten kann, könnte das Verhältniss der specifischen Gewichte der Massen als das der specifischen Gewichte der einzelnen Atome nur dann betrachtet werden, wenn die Zwischenräume im Vergleich zu dem Volum der Atome selbst verschwindend klein sind, oder wenn bei jedem der Körper die Grösse der Zwischenräume zu dem von den Atomen selbst erfüllten Raume in demselben Verhältniss steht. Aber es ist kein Anhaltspunkt vorhanden, wann man einen der beiden letzteren Umstände voraussetzen dürfte. Die Quotienten aus den beobachteten specifischen Gewichten in die Aequivalent- oder Atomgewichte geben somit auch nicht das Verhältniss der Volume je eines Atoms der verschiedenen Körper, sondern nur das der Volume solcher Quantitäten, welche durch die Aequivalent- oder Atomgewichte ausgedrückt werden, und in welchen man eine gleichgrosse Anzahl Atome voraussetzt; diese Volume sind aber ausser durch den Raum der Atome selbst auch noch durch die sie umhüllenden Wärmesphären erfüllt. Will man diese Quotienten, (die specifischen Volume) auf die einzelnen Atome beziehen, so muss man sie betrachten als die relativen Volume der einzelnen Atome sammt der sie umgebenden Wärmesphären, nicht aber als die Volume der einzelnen Atome für sich. Sicherer aber ist, von der Beziehung dieser Quotienten zu den Volumen der einzelnen Atome ganz abzusehen und sie nur zu betrachten als den Ausdruck der relativen Volume, welche von äquivalenten Gewichtsmengen verschiedener Körper erfüllt werden.

In diesem Sinne kann man auch von den specifischen Volumen gasförmiger Körper sprechen, und diese sind dann dasselbe, was wir S. 161 f. als relative Raumerfüllung äquivalenter Gewichtsmengen bezeichneten. Die dort gefundene Regelmässigkeit lässt sich dann so aussprechen: die specifischen Volume gas- oder dampfförmiger Substanzen sind entweder gleich oder stehen in einfachen Verhältnissen zueinander.

Die specifischen Volume der gasförmigen Substanzen lassen sich nicht unmittelbar mit denen der festen und flüssigen vergleichen; abgesehen davon, dass das specifische Gewicht bei den ersteren Körpern auf das der atmosphärischen Luft, bei den letzteren auf das des Wassers als Einheit bezogen wird, so dass die Quotienten aus den specifischen Gewichten in die Aequivalentgewichte nicht geradezu vergleichbar sind — ist für dieselbe Substanz die Grösse der Zwischenräume zwischen den Atomen im gasförmigen und im nicht-gasförmigen Zustand eine ganz verschiedene. Selbst die festen und die tropfbar flüssigen Körper sind in Hinsicht auf das specifische Volum im Allgemeinen nicht vergleichbar, wenn auch bei einigen Substanzen das specifische Gewicht für den festen Zustand von dem für den flüssigen nicht viel verschieden ist.

Auch die specifischen Volume der festen und flüssigen Körper sind nur relative Zahlen; jede solche Zahl hat nur in Beziehung auf eine andere eine Bedeutung. Das Aequivalentgewicht des Schwefels ist z. B. = 16, sein specifisches Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur*) = 2,0; das Aequivalentgewicht des Bleies ist = 103,5, sein specifisches Gewicht = 11,33. Der Quotient aus dem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht ist bei Schwefel = 8,0, bei Blei = 9,1; d. h. die Volume Schwefel und Blei (bei gewöhnlicher Temperatur gemessen), welche von äquivalenten Gewichtsmengen dieser beiden Körper erfüllt werden (und welche z. B. bei der Bildung von Schwefelblei, PbS, zusammentreten), verhalten sich wie 8,0 zu 9,1. — Da bei festen und flüssigen Körpern das specifische Gewicht zugleich das Gewicht von 1 Cubikcentimeter der Substanz in Grammen angiebt, so bedeuten, wenn man sich die Aequivalentgewichte auf Gramme bezogen denkt, die Zahlen für die specifischen Volume Cubikcentimeter. (Wenn 2,0 Grm. Schwefel 1 CC. erfüllen, so erfüllen 16 Grm. 8,0 CC.; wenn 11,33 Grm. Blei 1 CC. erfüllen, so erfüllen 103,5 Grm. 9,1 CC.)

Die specifischen Volume fester Körper zeigen nicht so einfache Regelmässigkeiten, wie sie sich bei den Gasen ergaben. Die specifischen Volume der Elemente im festen Zustande sind sehr ungleich, und stehen im Allgemeinen nicht in einfachen Verhältnissen zueinander. Es ist z. B. bei

	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.
Eisen	28	7,80	3,6
Platin	98,7	21,53	4,6
Cadmium	56	8,60	6,5
Zinn	59	7,30	8,1
Blei	103,5	11,33	9,1
Arsen	75	5,63	13,3
Antimon	122	6,72	18,2
Natrium	23	0,97	23,7
Jod	127	4,95	25,7
Kalium	39,1	0,86	45,5

*) Das specifische Gewicht des amorphen Schwefels ist = 1,96, das des monoklinometrisch krystallisirten = 1,98, das des rhombisch krystallisirten = 2,07.

Hier zeigen sich in keiner Weise solche einfache Verhältnisse in den von äquivalenten Gewichtsmengen der verschiedenen festen Elemente erfüllten Räumen, wie dieses bei den gasförmigen (S. 163) der Fall war. Zu berücksichtigen ist indessen, dass die Raumerfüllung sich mit der Temperatur ändert, und dass es sehr unwahrscheinlich ist, ob die specifischen Volume der festen Körper geradezu so verglichen werden dürfen, wie sie sich aus den Beobachtungen des specifischen Gewichtes für ungefähr eine und dieselbe Temperatur (die mittlere Lufttemperatur oder eine davon nur wenig abweichende) ableiten. Bei den gasförmigen Körpern sind allerdings die Raumerfüllungen äquivalenter Gewichtsmengen dann vergleichbar, wenn sie bei gleicher Temperatur gemessen werden, aber bei den flüssigen Körpern sind, wie S. 188 näher erörtert wird, nicht absolut gleiche Temperaturen, sondern solche, bei welchen die Spannkraft der Dämpfe der verschiedenen Flüssigkeiten gleich ist, die Temperaturen, bei welchen die Raumerfüllungen äquivalenter Gewichtsmengen verschiedener Substanzen vergleichbar sind. Es ist möglich, dass diese Raumerfüllungen, die specifischen Volume, bei festen Körpern vergleichbar sind bei den Schmelzpunkten derselben, da bei diesen die Wärme auf die festen Körper denselben Einfluss ausübt. Bei grösserem Abstande vom Schmelzpunkte ist aber das specifische Volum eines festen Körpers kleiner, als bei geringerem Abstande von demselben. Die verschiedenen festen Elemente haben nun sehr ungleiche Schmelzpunkte; ihr specifisches Volum ist fast bei allen nur für die mittlere Temperatur bekannt, also bei den verschiedenen Elementen für sehr ungleiche Abstände vom Schmelzpunkte. Dass ihre specifischen Volume keine einfacheren Verhältnisse zeigen, mag zum Theil darauf beruhen, dass wir dieselben noch nicht für wirklich vergleichbare Temperaturen, für die Schmelzpunkte z. B., kennen, da die Ausdehnung durch die Wärme nur für wenige Elemente bis zu den Schmelzpunkten derselben untersucht worden ist. — Eine andere Schwierigkeit für eine solche Vergleichung der specifischen Volume liegt darin, dass dasselbe Element, je nachdem es amorph oder krystallinisch, oder je nachdem es in Einer oder in einer anderen wesentlich verschiedenen Form krystallisirt ist, verschiedene specifische Gewichte und damit auch verschiedene specifische Volume zeigen kann (vergl. S. 116 und 121).

Bei einigen Gruppen von Elementen finden sich indessen für den festen Zustand ganz ähnliche Regelmässigkeiten wieder, wie die für den gasförmigen Zustand gefundenen, nämlich Gleichheit der specifischen Volume. Es ist z. B. bei

	Aequivalentgewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.
Eisen	28	7,80	3,6
Kobalt	29,5	8,51	3,5
Kupfer	31,7	8,93	3,6
Mangan	27,5	8,01	3,4
Nickel	29,5	8,82	3,4

mithin die Raumerfüllung äquivalenter Gewichtsmengen annähernd dieselbe; ebenso bei

	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.
Iridium	99	21,80	4,5
Palladium	53,3	11,80	4,6
Platin	98,7	21,53	4,6
Rhodium	52,2	11,2	4,7
oder bei			
Gold	197	19,34	10,2
Silber	108	10,57	10,2
oder bei			
Selen	39,7	4,8*)	8,3
Schwefel	16	2,0	8,0

*) 4,8 ist das specif. Gewicht des Selens für den krystallinischen Zustand.

Die vorstehenden Beispiele zeigen, dass namentlich solche Elemente im festen Zustande ein gleiches specifisches Volum zeigen, welche isomorph sind (wie Silber und Gold) oder welche als entsprechende Elemente in isomorphe Verbindungen eingehen; die vorstehenden Gruppen von Verbindungen reihen sich denjenigen an, welche S. 141 ff. auf Grund des Isomorphismus zusammengestellt wurden, ohne dass indess immer alle Glieder in jeder der dort aufgezählten Gruppen gleiches specifisches Volum im festen Zustande hätten.

Die Beziehungen zwischen der Krystallform und dem specifischen Volum — sofern isomorphen Elementen öfters auch gleiches specifisches Volum zukommt — finden sich bei den Verbindungen wieder. Verbindungen, welche bei ähnlicher atomistischer Zusammensetzung gleiche Krystallform besitzen, haben im Allgemeinen sehr nahe dasselbe specifische Volum; d. h. äquivalente Gewichtsmengen von ihnen erfüllen gleich grosse Räume, oder ihre specifischen Gewichte verhalten sich wie die Aequivalentgewichte. Gleiche, dem regulären Systeme angehörige Krystallform haben z. B. die Verbindungen:

	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.
MgO, Al_2O_3	71,4	3,45	20,7
ZnO, Al_2O_3	92,0	4,58	20,1
MnO, Cr_2O_3	112,9	4,87	23,2
ZnO, Cr_2O_3	118,0	5,31	22,2
ZnO, Fe_2O_3	120,6	5,13	23,5
FeO, Fe_2O_3	116,0	5,09	22,8

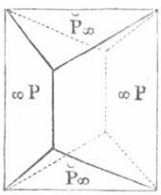
Bei einzelnen unter diesen Verbindungen ist das Aequivalentgewicht und das specifische Gewicht sehr verschieden, während die Grösse des von äquivalenten Gewichtsmengen erfüllten Raumes nur wenig schwankt.

Gleiche (rhombische) Krystallform haben z. B. auch die Verbindungen:

	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.
$MgO, SO_3 + 7HO$	123	1,751	70,2
$ZnO, SO_3 + 7HO$	143,6	2,036	70,5

Wenn die Krystallform isomorpher Verbindungen nicht dem regulären Systeme angehört (in diesem ist für gleiche Formen keine Verschiedenheit der Winkel denkbar) und nicht ganz gleich ist, sondern sich Verschiedenheiten in den Neigungswinkeln der Flächen zeigen, so sind die specifischen Volume um so annähernder gleich gross, je mehr Uebereinstimmung in der Grösse der entsprechenden Winkel stattfindet. Es sind z. B. die Krystallformen der kohlensauren Salze von Baryt, Strontian, Bleioxyd und Kalk (als Arragonit) zwar sehr ähnliche, aber nicht ganz gleiche. Die Fig. 14 zeigt die für sie vorzugsweise wichtigen Flächen, welche bei den verschiedenen Salzen unter verschiedenen Winkeln zusammenstossen (in der folgenden kleinen Tabelle bedeutet $\infty P : \infty P$ den Winkel, unter welchem die beiden vorderen Flächen ∞P zusammenstossen; $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ den Winkel, unter welchem die beiden vorderen Flächen $\breve{P}\infty$ zueinander geneigt sind). Vergleicht man die specifischen Volume dieser Salze und die entsprechenden Winkel:

Fig. 14.



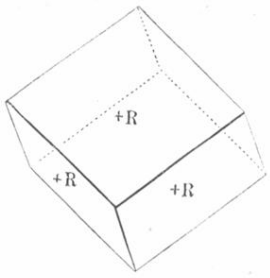
	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.	$\infty P : \infty P$	$\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$
BaO, CO_2	98,5	4,30	22,9	61°30′	73° 6′
SrO, CO_2	73,8	3,60	20,5	62°44′	71°48′
PbO, CO_2	133,5	6,47	20,6	62°46′	71°47′
CaO, CO_2	50	2,93	17,1	63°44′	71°33′

so sieht man, wie bei den zwei Salzen, welche am vollkommensten isomorph sind (kohlensaurer Strontian und kohlensaures Bleioxyd), auch die specifischen Volume am annäherndsten übereinstimmen. Es zeigt sich deutlich, dass hier einem Grössersein des specifischen Volums ein Schärfersein des Winkels $\infty P : \infty P$ und ein Stumpfersein des Winkels $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ entspricht. Vergrössert man das specifische Volum eines dieser Salze durch Erwärmung (wo das specifische Gewicht kleiner, der Quotient aus dem specifischen Ge-

wichte in das Aequivalentgewicht also grösser wird), so zeigt sich in der That ein Schärferwerden des Winkels $\infty P : \infty P$ und ein Stumpferwerden des Winkels $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ an dem erwärmten Krystall.

Mehrere kohlensaure Salze — die des Zinkoxyds, der Magnesia, des Eisenoxyduls, des Manganoxyduls und des Kalks (als Kalkspath) — krystallisiren in derselben rhomboëdrischen Form und werden als isomorph betrachtet; die Uebereinstimmung in der Krystallform ist indessen nur eine annähernde, denn an derselben Krystallgestalt stossen bei den verschiedenen Salzen die Flächen nicht genau unter demselben Winkel zusammen. An den der Fig. 15 ähnlich sehenden Rhomboëdern, welche aus diesen Salzen durch Spaltung erhalten werden können, sind die Flächen in den Endkanten unter dem in der folgenden Zusammenstellung mit R : R bezeichneten Winkel zueinander geneigt; vergleicht man die specifischen Volume mit diesen Winkeln:

Fig. 15.



	Aequivalentgewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.	R : R
ZnO, CO_2	62,6	4,40	14,2	107°40′
MgO, CO_2	42	2,94	14,3	107°25′
FeO, CO_2	58	3,76	15,4	107° 0′
MnO, CO_2	57,5	3,74	15,4	106°51′
CaO, CO_2	50	2,72	18,4	105° 5′

so ergiebt sich auch hier für diejenigen Verbindungen, bei welchen die Uebereinstimmung in den Winkeln am grössten ist, die annäherndste Uebereinstimmung in den specifischen Volumen. Einem grösseren specifischen Volum entspricht hier ein weniger stumpfer Endkantenwinkel des Rhomboëders, und diese Beziehung zwischen specifischem Volum und Krystallform würde noch deutlicher hervortreten, wenn die Bestimmung des specifischen Gewichts und die Winkelmessungen an chemisch-reinen Substanzen hätten vorgenommen werden können. Wenn eine dieser rhomboëdrisch-krystallisirten Substanzen erwärmt und ihr specifisches Volum dadurch grösser wird, so wird der Endkantenwinkel des Rhomboëders weniger stumpf (vergl. bei Wärmelehre, S. 172 in Abtheil. I).

Es wurde oben, S. 152 f., das Auftreten übereinstimmender Krystallform bei Verbindungen besprochen, welche keine Analogie in der atomistischen Zusammensetzung, wie diese bisher angenommen wurde, zeigen; auch in diesen Fällen zeigen die specifischen Volume der Verbindungen manchmal einfache Verhältnisse. Das salpetersaure Kali krystallisirt in rhombischen Krystallen, deren Winkel $\infty P : \infty P$ am meisten Uebereinstimmung mit dem des kohlensauren Baryts (vergl. S. 182) zeigt; das salpetersaure Natron krystallisirt in der rhom-

boëdrischen Form des Kalkspaths. Vergleicht man 1 Aeq. des salpetersauren Salzes mit 2 Aeq. des gleichgestalteten kohlensauren (vergl. S. 153), so findet man:

	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.	$\infty P : \infty P$	$\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$
$KO, NO_5 = KNO_6$	101,1	2,11	47,9	60° 36′	70° 12′
$2(BaO, CO_2) = Ba_2C_2O_6$	197,0	4,30	45,8	61° 30′	73° 6′
				R : R	
$NaO, NO_5 = NaNO_6$	85	2,24	37,9	106° 33′	
$2(CaO, CO_2) = Ca_2C_2O_6$	100	2,72	36,8	105° 5′	

also nahezu Gleichheit der specifischen Volume. Diese annähernde Uebereinstimmung der specifischen Volume giebt indessen für sich allein noch keine Erklärung dafür ab, dass die Formen der hier verglichenen Salze so ähnliche sind, denn sehr oft findet sich nahe Uebereinstimmung in den specifischen Volumen bei Verbindungen, deren Krystallformen gar nichts Uebereinstimmendes zeigen.

Für eigentlich isomorphe Verbindungen, welche bei gleicher atomistischer Zusammensetzung gleiche oder nahezu gleiche Krystallform haben, ergab sich in dem Vorhergehenden gleiches oder annähernd gleiches specifisches Volum. Im Gegensatz hierzu kann man das S. 121 angeführte Resultat, dass dimorphe Substanzen in ihren verschiedenen Modificationen verschiedene specifische Gewichte haben, auch so ausdrücken, dass einer und derselben Substanz bei wesentlich verschiedener Krystallform verschiedene specifische Volume zukommen.

Wie das specifische Volum einer festen Verbindung, und damit auch das specifische Gewicht derselben*), von ihrer Zusammensetzung abhängt, ist noch nicht mit Sicherheit erforscht. Doch ist Eine Regelmässigkeit erkannt, welche sich in vielen Fällen zeigt, wenn auch nicht selten Ausnahmen vorkommen. Diese Regelmässigkeit ist: dass, wenn man mit den specifischen Volumen analoger Verbindungen die specifischen Volume der entsprechenden Bestandtheile vergleicht, sehr oft die sich ergebende Differenz dieselbe ist. Es entspricht dann einer gleichen Differenz in der atomistischen Zusammensetzung oder in den Aequivalentgewichten eine gleiche Differenz in den specifischen Volumen. Vergleicht man z. B. die specifischen Volume der salpetersauren Salze von Blei und Silber mit denen der darin enthaltenen Metalle:

*) Wie das specifische Volum eines Körpers durch Division des specifischen Gewichts in das Aequivalentgewicht erhalten wird, lässt sich umgekehrt das specifische Gewicht durch Division des specifischen Volums in das Aequivalentgewicht erhalten, wenn das specifische Volum bekannt ist.

Formel.	Differenz.	Aequivalentgewicht.	Differenz.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.	Differenz.
PbO, NO_5	NO_6	165,5	62	4,40	37,6	28,5
Pb		103,5		11,33	9,1	
AgO, NO_5	NO_6	170	62	4,37	38,9	28,7
Ag		108		10,57	10,2	

so ergiebt sich, dass dem Zutreten von NO_6, durch welches 1 Aeq. eines Metalls in ein salpetersaures Salz verwandelt wird, in beiden Fällen dieselbe Vergrösserung des specifischen Volums (28,6 im Mittel) entspricht; man drückt dies so aus, dass man sagt, der Atomgruppe NO_6 komme in diesen salpetersauren Salzen das specifische Volum 28,6 zu, während man annimmt, Blei und Silber seien in diesen Salzen noch mit der Raumerfüllung, d. h. mit dem specifischen Volum enthalten, welches sie auch für sich, im freien Zustande, zeigen.

Vergleicht man die specifischen Volume mehrerer Oxyde mit denen der darin enthaltenen Metalle, so ergiebt sich Aehnliches:

Formel.	Differenz.	Aequivalentgewicht.	Differenz.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.	Differenz.
PbO	O	111,5	8	9,36	11,9	2,8
Pb		103,5		11,33	9,1	
CdO	O	64	8	7,00	9,1	2,6
Cd		56		8,60	6,5	
CuO	O	39,7	8	6,43	6,2	2,6
Cu		31,7		8,93	3,6	
ZnO	O	40,6	8	5,65	7,2	2,6
Zn		32,6		7,13	4,6	
Fe_2O_3	3 O	80	3 . 8	5,22	15,3	$8,1 = 3 . 2,7$
Fe_2		56		7,80	7,2	

Hier entspricht dem Hinzutreten von 1 Aeq. Sauerstoff zu einem Metall immer ein nahezu gleiches Grösserwerden des specifischen Volums,

um etwa 2,6, und wenn man annimmt, in diesen Oxyden komme dem darin enthaltenen Metalle noch dasselbe specifische Volum zu, wie im freien Zustande, so ist der einfachste Ausdruck für diese Regelmässigkeit, Einem Aequivalent Sauerstoff selbst das specifische Volum 2,6 beizulegen.

Es scheint hiernach, man könne das specifische Volum einer festen Verbindung als die Summe der specifischen Volume ihrer Bestandtheile betrachten, von welchen letzteren specifischen Volumen man einige (in den vorhergehenden Beispielen die specifischen Volume der Metalle) so annimmt, wie sie nach den directen Beobachtungen des specifischen Gewichts für diese Körper sich ergeben; andere aber (in den vorhergehenden Beispielen die specifischen Volume von NO_6 in den salpetersauren Salzen und von O in den Oxyden) so, wie sie sich als constante Differenz ergeben, wenn man die specifischen Volume der ersteren Bestandtheile von denen der Verbindungen abzieht.

Diese Betrachtungsweise lässt sich indessen nicht in einfacher Weise allgemein durchführen. In nicht seltenen Fällen ergeben sich nämlich bei analogen Verbindungen ganz verschiedene Differenzen, wenn man von den specifischen Volumen der Verbindungen die der entsprechenden Bestandtheile abzieht. In der vorhergehenden Zusammenstellung der specifischen Volume einiger Metalle und ihrer Oxyde zeigte sich, dass bei ihnen dem Zutreten von je 1 Aeq. Sauerstoff ein Grösserwerden des specifischen Volums um etwa 2,6 entspricht. Aber bei Kupferoxydul z. B., bei Zinnoxyd und bei mehreren anderen Oxyden ergiebt sich ein ganz anderer Zahlenwerth hierfür:

Formel.	Differenz.	Aequivalentgewicht.	Differenz.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.	Differenz.
Cu_2O	O	71,4	8	5,75	12,4	5,2
Cu_2		63,4		8,98	7,2	
SnO_2	2 O	75	16	6,96	10,7	2,6 = 2 . 1,3
Sn		59		7,30	8,1	

Man reicht also mit Einer Annahme für das specifische Volum des Sauerstoffs nicht aus; wenn man voraussetzt, die hier und in der vorstehenden Zusammenstellung genannten Metalle haben auch in ihren Oxyden dasselbe specifische Volum, wie im freien Zustande, so muss man annehmen, das specifische Volum des Sauerstoffs (der von O = 8 Gewichtstheilen Sauerstoff erfüllte Raum) könne im Allgemeinen in verschiedenen Oxyden verschieden sein, wenn er auch in einzelnen gleichgross gefunden wird. Die einfachen Verhältnisse zwischen den Zahlen, welche sich unter dieser Voraussetzung für das specifische Volum des Sauerstoffs in den verschiedenen Oxyden ergaben (1,3 : 2,6 : 5,2 = 1 : 2 : 4), finden sich in anderen ähnlichen Fällen nicht wieder. — Wenn man auch sagen kann, die Beile-

gung verschiedener specifischer Volume an denselben Bestandtheil sei insofern durch die Beobachtung gerechtfertigt, als die nämliche Substanz in ihren verschiedenen Zuständen (amorph oder krystallinisch, oder in den verschiedenen Modificationen einer dimorphen Substanz, oder überhaupt in allotropischen Zuständen) erfahrungsgemäss verschiedene specifische Gewichte und damit auch verschiedene specifische Volume hat — so wird dadurch doch keine Sicherheit in die Zahlen gebracht, welche man den Bestandtheilen der verschiedenen Verbindungen nach der eben erörterten Betrachtungsweise als specifisches Volum beizulegen hat. Die specifischen Volume der Verbindungen wie die der Elemente ändern sich mit der Temperatur, und die der ersteren so wenig wie die der letzteren (vergl. S. 180) sind bis jetzt für vergleichbare Temperaturen bestimmt; erst wenn letzteres der Fall ist, werden sich die Beziehungen der specifischen Volume der festen Verbindungen zu denen ihrer Bestandtheile, und die Abhängigkeit der specifischen Volume fester Körper von der Zusammensetzung mit einiger Sicherheit ermitteln lassen.

Namentlich bei den analogen Verbindungen der sogenannten schweren Metalle kommt man häufig zu übereinstimmenden Resultaten, wenn man von ihren specifischen Volumen die der darin enthaltenen Metalle abzieht; es führte dies zu der eben erwähnten Annahme, man könne für die schweren Metalle noch in ihren Verbindungen das specifische Volum gerade so gross annehmen, wie es sich aus den Beobachtungen des specifischen Gewichts der für sich dargestellten Metalle ergiebt. Für mehrere der sogenannten leichten Metalle (Metalle der Alkalien und Erden) ist diese Annahme unstatthaft; bei ihnen ist manchmal das specifische Volum des Metalls grösser als das einer dieses Metall enthaltenden Verbindung. So ist das specifische Volum des Kaliums bei gewöhnlicher Temperatur = 45,5, das des schwefelsauren Kalis aber = 33,1; d. h.: den durch K (39,1 Gewichtstheile Kalium) bei gewöhnlicher Temperatur erfüllten Raum = 45,5 gesetzt, erfüllt das daraus entstehende KO, SO_3 (87,1 Gewichtstheile schwefelsaures Kali) nur den Raum 33,1; das in dieser Verbindung enthaltene Metall muss also einen kleineren Raum erfüllen, als im freien Zustande. Man glaubte früher die Erklärung hierfür allein darin suchen zu dürfen, dass das specifische Gewicht und damit das specifische Volum des Kaliums nur für eine seinem Schmelzpunkte sehr nahe liegende Temperatur untersucht ist, während das specifische Gewicht und damit das specifische Volum des schwefelsauren Kalis nur für eine von seinem Schmelzpunkte sehr weit abstehende Temperatur bekannt ist; deshalb sei das specifische Volum des Kaliums zu gross, das des schwefelsauren Kalis zu klein gefunden, als dass man beide geradezu vergleichen dürfe. Die in neuerer Zeit bekannt gewordenen specifischen Gewichte von Erdmetallen, welche erst bei sehr hoher Temperatur schmelzen, führen aber auch zu specifischen Volumen, durch deren Subtraction von den specifischen Volumen ihrer salzartigen Verbindungen man zu ganz anderen Differenzen (als dem specifischen Volum des mit dem Metall zu Salzen Vereinigten) kommt, als wenn man von dem specifischen Volum einer analogen Verbindung eines schweren Metalls das specifische Volum des letzteren abzieht. So ist, was man über die Beziehungen des specifischen Volums der festen Verbindungen zu den specifischen Volumen ihrer Bestandtheile weiss, in jeder Beziehung noch unsicher, und nur der oben erörterte Satz stellt sich als eine häufig

zutreffende Regelmässigkeit heraus, dass die specifischen Volume analoger Verbindungen oft um gleichviel grösser sind, als die specifischen Volume der entsprechenden Bestandtheile.

Die specifischen Volume flüssiger Körper scheinen bei solchen Temperaturen vergleichbar zu sein, bei welchen die Spannkraft der Dämpfe der Flüssigkeiten dieselbe ist; z. B. bei den Siedepunkten. Es geht dies daraus hervor, dass bei der Vergleichung der specifischen Volume für die Siedepunkte sich einfache Regelmässigkeiten zeigen, von welchen Nichts ersichtlich ist, wenn man die specifischen Volume für eine und dieselbe Temperatur vergleicht*). Isomere Flüssigkeiten, welche ungleiche Siedepunkte haben, zeigen z. B. bei einer und derselben Temperatur sehr verschiedene specifische Gewichte und somit auch verschiedene specifische Volume; wenn man aber die Ausdehnung dieser Flüssigkeiten kennt, und danach die specifischen Volume für die Siedepunkte berechnen kann, so ergeben sich dieselben (und also auch die specifischen Gewichte bei den Siedepunkten) in der Regel übereinstimmend. Essigsäure und ameisensaures Methyl sind z. B. beide $C_4H_4O_4$ und haben das Aequivalentgewicht 60; erstere siedet bei 118°C., letzteres bei 36°C.; es ist nach den vorliegenden Beobachtungen des specifischen Gewichts und der Ausdehnung:

	Specif. Gew. bei 0°C.	Specifisches Volum.
Essigsäure	1,080 bis 1,075	55,6 bis 55,8 bei 0°; 63,5 bis 63,8 bei 118°
Ameisensaures Methyl	0,998	60,1 „ 0°; 63,4 „ 36°

Oder bei der Buttersäure (Siedepunkt 156°C.) und dem essigsauren Aethyl (Siedepunkt 74°C.), welche beide $C_8H_8O_4$ sind und das Aequivalentgewicht 88 haben:

	Specif. Gew. bei 0°C.	Specifisches Volum.
Buttersäure	0,990 bis 0,978	88,9 bis 89,9 bei 0°; 106,4 bis 107,8 bei 156°
Essigsaures Aethyl .	0,910 „ 0,907	96,7 „ 97,0 „ 0°; 107,4 „ 107,8 „ 74°

Für eine grosse Zahl von isomeren flüssigen Verbindungen ist es nachgewiesen, dass sie bei ihren Siedepunkten gleiche specifische Volume haben, d. h. dass äquivalente Gewichtsmengen dieser Körper im flüssigen Zustande bei der Siedepunktstemperatur denselben Raum erfüllen. Es erläutern dies noch folgende Beispiele; die specifischen Volume, welche im Folgenden angeführt sind, sind die nach verschiedenen Beobachtungen des specifischen Gewichts und den bei Untersuchung der Ausdehnung erhaltenen Resultaten für die beigesetzten Siedepunkte sich ergebenden.

*) Versuche, die specifischen Volume flüssiger Körper bei anderen Temperaturen zu vergleichen, als bei solchen für gleiche Spannkraft der Dämpfe, etwa bei den Erstarrungstemperaturen, haben nicht zu befriedigenden Resultaten geführt.

	Formel.	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Volum.
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	74	85,4 bei 137°
Ameisensaures Aethyl . .	$C_6H_6O_4$	74	84,9 bis 85,7 „ 55°
Essigsaures Methyl . . .	$C_6H_6O_4$	74	83,7 „ 85,8 „ 55°
Valeriansaures Methyl .	$C_{12}H_{12}O_4$	116	148,7 „ 149,6 „ 112°
Buttersaures Aethyl . .	$C_{12}H_{12}O_4$	116	149,1 „ 149,4 „ 112°
Essigsaures Butyl. . . .	$C_{12}H_{12}O_4$	116	149,3 „ 112°
Ameisensaures Amyl . .	$C_{12}H_{12}O_4$	116	149,4 bis 150,2 „ 112°
Mercaptan	$C_4H_6S_2$	62	76,0 „ 76,1 „ 36°
Schwefelmethyl.	$C_4H_6S_2$	62	75,7 „ 41°
Chloräthylen	$C_4H_4Cl_2$	99	85,8 bis 86,4 „ 85°
1 f.-gechlortes Chloräthyl	$C_4H_4Cl_2$	99	86,9 „ 89,9 „ 64°

Ferner ist nachgewiesen, dass gleicher Zusammensetzungsdifferenz (d. i. gleicher Differenz in den atomistischen Formeln) bei chemisch ähnlichen Körpern gleiche Differenz der specifischen Volume entspricht.

Vergleicht man z. B. die specifischen Volume der Verbindungen

	Formel.	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Volum.
Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	46	40,9 bis 41,8 bei 99°
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	60	63,5 „ 63,8 „ 118°
Propionsäure.	$C_6H_6O_4$	74	85,4 „ 137°
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	88	106,4 bis 107,8 „ 156°
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	102	130,2 „ 131,2 „ 175°

so ersieht man, dass die durch äquivalente Gewichtsmengen dieser Säuren bei den Siedepunkten derselben erfüllten Räume unter sich nahezu gleiche Differenzen zeigen, gerade so wie die Differenzen der atomistischen Formeln (oder auch der Aequivalentgewichte) unter sich gleich sind. Der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 entspricht hier, und in sehr vielen Reihen unter sich ähnlicher chemischer Verbindungen, eine Differenz der specifischen Volume (letztere bei den Siedepunkten gemessen) um etwa 22. Eine andere solche Reihe ist z. B.:

	Formel.	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Volum.
Ameisensaures Methyl . .	$C_4H_4O_4$	60	63,4 bei 36°
Essigsaures Methyl . . .	$C_6H_6O_4$	74	83,7 bis 85,8 „ 55°
Essigsaures Aethyl . . .	$C_8H_8O_4$	88	107,4 „ 107,8 „ 74°
Buttersaures Methyl . .	$C_{10}H_{10}O_4$	102	125,7 „ 127,3 „ 93°
Buttersaures Aethyl . .	$C_{12}H_{12}O_4$	116	149,1 „ 149,4 „ 112°
Valeriansaures Aethyl . .	$C_{14}H_{14}O_4$	130	173,5 „ 173,6 „ 131°

Noch einige andere Beispiele, wo der Zusammensetzungsdifferenz $x \cdot C_2H_2$ eine nahezu $x \cdot 22$ betragende Differenz der specifischen Volume entspricht, sind:

	Formel.	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Volum.
Aldehyd	$C_4H_4O_2$	44	56,0 bis 56,9 bei 21°
Aceton	$C_6H_6O_2$	58	77,3 „ 77,6 „ 56°
Alkohol	$C_4H_6O_2$	46	61,8 „ 62,5 „ 78°
Aether	$C_8H_{10}O_2$	74	105,6 „ 106,4 „ 34°
Benzol	$C_{12}H_6$	78	96,0 „ 80°
Cymol	$C_{20}H_{14}$	134	183,5 bis 185,2 „ 175°

Das Statthaben gleicher Differenz der specifischen Volume bei gleichem Unterschied der atomistischen Zusammensetzung findet sich sehr häufig wieder. Vergleicht man z. B. die specifischen Volume folgender Brom- und Chlorverbindungen, wie sie sich für die Siedepunkte derselben ergeben haben:

	Formel.	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Volum.
Bromäthyl	C_4H_5Br	109	78,4 bei 41°
Chloräthyl	C_4H_5Cl	64,5	71,2 bis 74,5 „ 11°
Bromäthylen	$C_4H_4Br_2$	188	97,5 „ 99,9 „ 130°
Chloräthylen	$C_4H_4Cl_2$	99	85,8 „ 86,4 „ 85°
Bromphosphor	PBr_3	271	108,6 „ 175°
Chlorphosphor	PCl_3	137,5	93,9 „ 78°

so zeigt sich hier, dass die specifischen Volume zweier analoger Verbindungen, deren eine 1 oder 2 oder 3 Aeq. Brom an der Stelle von 1 oder 2 oder 3 Aeq. Chlor in der anderen enthält, nahezu um 1 . 5 oder 2 . 5 oder 3 . 5 verschieden sind; oder dass dem Eintreten von 1 Aeq. Brom in eine flüssige Verbindung an die Stelle von 1 Aeq. Chlor eine Vergrösserung des specifischen Volums (dieses immer für den Siedepunkt der flüssigen Verbindung gemessen) um etwa 5 entspricht.

Viele chemische Verbindungen, deren eine im Vergleich mit einer anderen ebensoviel Kohlenstoffäquivalente mehr enthält, als Wasserstoffäquivalente weniger, haben bei ihren Siedepunkten gleiche specifische Volume. Man hat z. B. gefunden für:

	Formel.	Aequivalentgewicht.	Specifisches Volum.
Benzoësaures Aethyl . .	$C_{18}H_{10}O_4$	150	172,4 bis 174,8 bei 209°
Valeriansaures Aethyl .	$C_{14}H_{14}O_4$	130	173,5 „ 173,6 „ 131°
Bittermandelöl	$C_{14}H_6O_2$	106	118,4 „ 179°
Valeral	$C_{10}H_{10}O_2$	86	117,3 bis 120,3 „ 101°
Phenol	$C_{12}H_6O_2$	94	103,6 „ 104,0 „ 194°
Aether	$C_8H_{10}O_2$	74	105,6 „ 106,4 „ 34°
Cymol	$C_{20}H_{14}$	134	183,5 „ 185,2 „ 175°
Butyl	$C_{16}H_{18}$	114	184,5 „ 186,6 „ 108°

und in vielen anderen Fällen eben solche Uebereinstimmung.

Wird in einer Verbindung Wasserstoff durch eine äquivalente Gewichtsmenge Sauerstoff ersetzt, so ändert sich das specifische Volum in der Regel nur wenig, wenn man wiederum die Grösse desselben bei den Siedepunkten der Verbindungen betrachtet; bei dem Eintreten von Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff scheint eine geringe Vergrösserung des specifischen Volums einzutreten. Man hat z. B. gefunden für:

	Formel.	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Volum.
Alkohol	$C_4H_6O_2$	46	61,8 bis 62,5 bei 78°
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	60	63,5 „ 63,8 „ 118°
Cymol	$C_{20}H_{14}$	134	183,5 „ 185,2 „ 175°
Cuminol	$C_{20}H_{12}O_2$	148	189,2 „ 236°
Chloräthyl	C_4H_5Cl	64,5	71,2 bis 74,5 „ 11°
Chloracetyl	$C_4H_3O_2Cl$	78,5	74,4 „ 75,2 „ 55°
Aether	$C_8H_{10}O_2$	74	105,6 „ 106,4 „ 34°
Essigsaures Aethyl . . .	$C_8H_8O_4$	88	107,4 „ 107,8 „ 74°
Wasserfreie Essigsäure .	$C_8H_6O_6$	102	109,9 „ 110,1 „ 138°

Solche Regelmässigkeiten bezüglich der specifischen Volume flüssiger Verbindungen sind mit grosser Sicherheit in vielen Fällen nachgewiesen, wo man nämlich für die zu vergleichenden Flüssigkeiten die Ausdehnung durch die Wärme bis zu ihrem Siedepunkte untersucht hat, so dass man die specifischen Volume für die Siedepunkte bestimmen kann. Nur die Vergleichung dieser für die Siedepunkte gültigen specifischen Volume, welche von den für die gewöhnliche mittlere Temperatur gültigen oft sehr verschieden sind, lässt solche Regelmässigkeiten erkennen; die letzteren würden sich ohne Zweifel auch für andere Temperaturen ergeben, bei welchen die Dämpfe der verglichenen Flüssigkeiten gleiche Spannkraft haben, aber nur für wenige Flüssigkeiten ist bis jetzt die Spannkraft der Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen genauer untersucht, für eine viel grössere Zahl hingegen kennt man die Ausdehnung durch die Wärme, so dass man, wenn ihr specifisches Gewicht für eine niedrigere Temperatur bekannt ist, für sie das specifische Volum bei dem Siedepunkte (der Temperatur, bei welcher die Spannkraft ihrer Dämpfe dem Luftdruck das Gleichgewicht hält) ermitteln kann.

Die Regelmässigkeiten in den specifischen Volumen flüssiger Verbindungen, die in dem Vorhergehenden besprochen wurden, finden nicht ganz allgemein statt, sondern nur innerhalb gewisser grosser Gruppen von Verbindungen; sie zeigen sich nicht, wenn man Glieder verschiedener Gruppen in Hinsicht auf ihr specifisches Volum miteinander vergleicht. — Die Regelmässigkeit, dass das specifische Volum bei zwei Verbindungen (für die Siedepunkte derselben) gleich ist, wenn die eine im Vergleich mit der anderen ebensoviel Kohlenstoffäquivalente mehr enthält als Wasserstoffäquivalente weniger, findet sich z. B. wieder bei den organischen Basen (für das Caprylamin $C_{16}H_{19}N$ und für das Diäthylanilin $C_{20}H_{15}N$ ist z. B. Gleichheit der specifischen Volume für die Siedepunkte nachgewiesen, und

ebenso ist Gleichheit der specifischen Volume für Anilin $C_{12}H_7N$ und Butylamin $C_8H_{11}N$ unzweifelhaft) und bei den gewöhnlich als Verbindungen von Cyan und Alkoholradicalen betrachteten oder auch als Nitrile bezeichneten Verbindungen (sie ist z. B. unzweifelhaft für Cyanphenyl o. Benzonitril $C_{14}H_5N$ und Cyanbutyl o. Valeronitril $C_{10}H_9N$); aber sie findet sich nicht wieder, wenn man eine dieser Art Verbindungen mit einer der anderen Art vergleicht. Ganz verschiedene specifische Volume sind z. B. gefunden worden für:

	Formel.	Aequivalentgewicht.	Specifisches Volum.
Anilin	$C_{12}H_7N$	93	106,4 bis 106,8 bei 184°
Cyanphenyl o. Benzonitril	$C_{14}H_5N$	103	121,6 „ 121,9 „ 191°

obgleich die eine dieser Verbindungen auch im Vergleich mit der anderen ebenso viel Kohlenstoffäquivalente mehr als Wasserstoffäquivalente weniger enthält, und ganz dasselbe — Ungleichheit der specifischen Volume bei dieser Zusammensetzungsdifferenz, für welche sich sonst vielfach, namentlich bei analogen Verbindungen, Gleichheit der specifischen Volume findet — hat auch statt für Anilin $C_{12}H_7N$ und Cyanbutyl o. Valeronitril $C_{10}H_9N$, oder für Butylamin $C_8H_{11}N$ und Cyanphenyl o. Benzonitril $C_{14}H_5N$. — Ebenso sind die anderen im Vorhergehenden besprochenen Regelmässigkeiten — z. B. die Gleichheit der specifischen Volume für isomere Verbindungen, oder dass einer Differenz der Formeln um x . C_2H_2 eine Differenz der specifischen Volume um x . 22 entspricht — nicht für alle Verbindungen ganz allgemein zu erwarten, sondern sie finden nur innerhalb gewisser grosser Gruppen von Verbindungen statt. Aus den im Vorhergehenden angeführten Beispielen erhellt, dass diese Gruppen nicht etwa ausschliesslich Verbindungen von analogem chemischem Verhalten umfassen; es scheinen diese Gruppen mit den sogenannten verschiedenen Typen der neueren Typentheorie zusammen zufallen, und bezüglich ihrer verweisen wir auf den letzten Abschnitt dieser Schrift, wo unter den verschiedenen Ansichten über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen auch diese neuere Typentheorie Besprechung findet.

Wie schon aus dem zunächst Vorstehenden folgt, hängt das specifische Volum bei flüssigen Verbindungen für die Siedepunkte derselben nicht lediglich von der empirischen Formel einer Verbindung ab, sondern auch davon, in welche Gruppe sie gehört, und letzteres ist von der Constitution oder der rationellen Formel der Verbindung (vergl. S. 69) abhängig. Dasselbe ergiebt sich auch noch aus anderen Wahrnehmungen. Wäre das specifische Volum lediglich durch die empirische Formel bedingt, so müsste (stets für die Siedepunkte) das specif. Volum des Aldehyds $C_4H_4O_2$ (56,0 bis 56,9 bei 21°C.) gerade die Hälfte von dem des essigsauren Aethyls $C_8H_8O_4$ (107,4 bis 107,8 bei 74°C.) sein, oder die Summe der specif. Volume des Aldehyds $C_4H_4O_2$ und des Acetons $C_6H_6O_2$ (77,3 bis 77,6 bei 56°C.) müsste gleich sein dem specif. Volum des buttersauren Methyls

$C_{10}H_{10}O_4$ (125,7 bis 127,3 bei 93° C.); Beides ist aber nicht der Fall. — Die Unsicherheit, welche bezüglich der rationellen Constitution der Verbindungen vorhanden ist, erschwert die Erkenntniss, wie das specifische Volum einer flüssigen Verbindung durch ihre Zusammensetzung bedingt ist, und in welcher Beziehung das specifische Volum einer solchen Verbindung zu den specifischen Volumen ihrer Bestandtheile im flüssigen Zustande steht. Man hat untersucht, welche specifische Volume man den Bestandtheilen beizulegen habe, damit sich aus diesen Annahmen die specifischen Volume der flüssigen Verbindungen in möglichst einfacher Weise und in genügender Uebereinstimmung mit den Beobachtungsresultaten ableiten lassen. Nach den Resultaten dieser Untersuchungen scheint es, als ob einzelnen Elementen in ihren verschiedenen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben stets dasselbe specifische Volum beizulegen sei (dem Kohlenstoff z. B. das specifische Volum 5,5, dem Wasserstoff gleichfalls 5,5, dem Chlor 22,8, dem Jod 37,5, dem Brom 27,8), während anderen Elementen verschiedene specifische Volume beizulegen seien (dem in Radicalen enthaltenen Sauerstoff z. B. 6,1, dem ausserhalb eines Radicals in einer Verbindung enthaltenen 3,9; bezüglich dessen, was hier gemeint ist, muss gleichfalls auf die Besprechung der neueren Typentheorie im letzten Abschnitt verwiesen werden). Das dem Brom in seinen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben beizulegende specifische Volum wäre dasselbe, welches ihm auch im freien Zustande bei seinem Siedepunkte zukommt; ebenso wird dem Cyan C_2N in den Cyanverbindungen dasselbe specifische Volum (28), und der Untersalpetersäure NO_4 in den sogenannten Nitroverbindungen dasselbe specifische Volum (33) beigelegt, welches diese Körper auch im freien flüssigen Zustande bei ihren Siedepunkten zeigen. Nach diesen Annahmen, und mehreren für andere Elemente gemachten, berechnen sich die specifischen Volume sehr vieler Flüssigkeiten für die Siedepunkte der letzteren in guter Uebereinstimmung mit den Beobachtungsresultaten; ein näheres Eingehen auf diesen Gegenstand würde indessen mehr in Einzelnheiten führen, als dem Zweck dieser Schrift entspricht.

Das mag hier noch bemerkt werden, dass annähernde Gleichheit des specifischen Volums flüssiger Verbindungen bei den Siedepunkten derselben sich häufig in noch viel umfassenderer Weise zeigt, als durch die S. 188 und 191 angeführten Regelmässigkeiten angedeutet ist. Dass bei gasförmigen Körpern sehr häufig die durch die Aequivalentgewichte ausgedrückten Mengen gleichgrosse Räume erfüllen, wurde S. 161 ff. erörtert, und S. 180 ff. angeführt, dass auch bei einigen sich chemisch-ähnlich verhaltenden festen Elementen und namentlich bei isomorphen Verbindungen sich Aehnliches zeigt. Bei flüssigen Verbindungen, selbst bei ganz unähnlichen, zeigt sich auch oft, dass die durch die Aequivalentgewichte ausgedrückten Mengen bei den Siedepunkten nahezu gleichgrosse Räume erfüllen. Von den Gruppen, welche man in dieser Beziehung aufgefunden hat, mögen als Beispiele zwei theilweise hier aufgenommen und die aus den Beobachtungen folgenden specifischen Volume angegeben werden:

	Formel.	Aeq.-Gew.	Specifisches Volum.
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	74	85,4 bei 137°C.
Essigsaures Methyl . . .	$C_6H_6O_4$	74	83,7 bis 85,8 „ 55
Ameisensaures Aethyl .	$C_6H_6O_4$	74	84,9 „ 85,7 „ 55
Chloroform	C_2HCl_3	119,5	84,8 „ 85,7 „ 62
Chloräthylen	$C_4H_4Cl_2$	99	85,8 „ 86,4 „ 85
Jodäthyl	C_4H_5J	156,1	85,9 „ 86,4 „ 71
Cyansaures Aethyl . . .	$C_6H_5NO_2$	71	84,3 „ 84,8 „ 60
Phenol	$C_{12}H_6O_2$	94	103,6 bis 104,0 bei 194°C.
Anilin	$C_{12}H_7N$	93	106,4 „ 106,8 „ 14
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	88	106,4 „ 107,8 „ 156
Essigsaures Aethyl . . .	$C_8H_8O_4$	88	107,4 „ 107,8 „ 74
Wasserfreie Essigsäure .	$C_8H_6O_6$	102	109,9 „ 110,1 „ 138
Chloral	$C_4HCl_3O_2$	147,5	108,4 „ 108,9 „ 96
Bromphosphor	PBr_3	271	108,6 „ 175

Eine Ursache der Uebereinstimmungen in den specifischen Volumen der Glieder solcher Gruppen ist noch nicht erkannt.

Sehr einfach sind die Beziehungen des specifischen Gewichtes bei Aggregaten oder Gemengen mehrerer Substanzen zu den specifischen Gewichten und dem Mengenverhältniss der Bestandtheile.

Es ist die Dichtigkeit $D = \frac{P}{V}$, nämlich gleich dem Verhältniss des Gewichtes P eines Körpers zu dem Volum V desselben. Die Dichtigkeit eines Körpers bezeichnen wir als specifisches Gewicht (vergl. Abtheil. I, S. 265), wenn sie auf die eines anderen Körpers als Einheit bezogen wird; oder: bei dem letzteren Körper wird das Gewicht der Volumeinheit $= 1$ gesetzt, und die Zahlen für das specifische Gewicht geben bei anderen Körpern an, wieviel die Volumeinheit von ihnen wiegt. Es ist auch $P = VD$; das Gewicht eines Körpers ist $=$ dem Product aus dem Volum desselben in das specifische Gewicht, sofern das letztere das Gewicht der Volumeinheit ausdrückt.

Seien zwei Körper mit einander gemengt oder mechanisch vereinigt, deren Gewichte P und p, deren Volume V und v und deren specifische Gewichte D und d, so ist auch für das Gemenge das specifische Gewicht △

gleich dem Verhältniss des Gewichts zum Volum, nämlich

$$\triangle = \frac{P + p}{V + v} \text{ oder } = \frac{P + p}{\frac{P}{D} + \frac{p}{d}} \text{ oder } = \frac{VD + vd}{V + v} \text{ *).}$$

Das specifische Gewicht eines Gemenges oder Aggregats zweier Körper ist also dann gleich dem arithmetischen Mittel aus den specifischen Gewichten der Bestandtheile, wenn in dem Gemenge oder Aggregate gleiche Volume (nicht: gleiche Gewichte) der beiden Bestandtheile enthalten sind. — Das specifische Gewicht eines Gemenges oder Aggregats von 9,5 Gewichtsthln. Glas, dessen specif. Gew. = 2,5, und 67,2 Gewichtsthln. Zinn, dessen specif. Gew. = 7,3 — z. B. eines mit Zinn dicht erfüllten Stückes einer Glasröhre, in welchem 9,5 Grm. entsprechend $\frac{9,5}{2,5} = 3,8$ CC. Glas mit 67,2 Grm. entsprechend $\frac{67,2}{7,3} = 9,2$ CC. Zinn enthalten sind — ist = $\frac{9,5 + 67,2}{3,8 + 9,2} = 5,9$.

Ist das specifische Gewicht eines Gemenges oder Aggregats von zwei Körpern, deren specifische Gewichte bekannt sind, ermittelt, so lässt sich daraus auf das Zusammensetzungsverhältniss des Gemenges schliessen; am Einfachsten, indem man erst das Volumverhältniss der Bestandtheile sucht und dieses dann auf Gewichtsverhältniss reducirt. Seien für Glas und Zinn die specifischen Gewichte 2,5 und 7,3 bekannt und für ein Aggregat aus beiden Körpern, welches in 100 Volumen als noch unbekannte Grössen V Vol. Glas und v Vol. Zinn enthalten möge, das specifische Gewicht = 5,9 ermittelt, so ergiebt sich aus den Gleichungen:

$$V + v = 100 \text{ und } \frac{V \,.\, 2,5 + v \,.\, 7,3}{100} = 5,9$$

das Volumverhältniss:

$$V = 29,17 \text{ Vol. Glas auf } v = 70,83 \text{ Vol. Zinn,}$$

und durch Multiplication der Volume mit den specifischen Gewichten ergeben sich die Gewichte in dem Verhältniss:

$29,17 \times 2,5 = 72,93$ Gew.-Th. Glas auf $70,83 \times 7,3 = 517,06$ Gew.-Th. Zinn,

und also in 100 Gewichtsthln. des Aggregats 12,4 Gewichtsthle. Glas und 87,6 Gewichtsthle. Zinn. (Es ist dies das Gewichtsverhältniss, welches 9,5 Grm. Glas auf 67,2 Grm. Zinn, den im vorhergehenden Beispiel genannten Gewichtsmengen, entspricht.)

Oder wenn das specifische Gewicht = 3,81 ermittelt ist für ein Aggregat, ein dichtes Gemenge von Chlorit, dessen specif. Gewicht = 2,67, und Magneteisen, dessen specif. Gewicht = 5,12 bekannt ist: so berechnen sich

---

*) Nicht aber $= \frac{PD + pd}{P + p}$, welche unrichtige Formel man häufig genug angewendet findet.

die Volume V des Chlorits und v des Magneteisens, für 100 Volumtheile des Gemenges, aus den Gleichungen:

$$V + v = 100 \quad \text{und} \quad \frac{V \,.\, 2{,}67 + v \,.\, 5{,}12}{100} = 3{,}81$$

$V = 53{,}465$ Vol. Chlorit und $v = 46{,}535$ Vol. Magneteisen. Diese Volume entsprechen $53{,}465 \times 2{,}67 = 142{,}75$ Gewichtsthln. Chlorit und $46{,}535 \times 5{,}12 = 238{,}26$ Gewichtsthln. Magneteisen, oder in 100 Gewichtsthln. 37,47 Chlorit und 62,53 Magneteisen.

Die hier besprochene einfache Beziehung zwischen dem specifischen Gewicht eines zusammengesetzten Körpers und den specifischen Gewichten und dem Zusammensetzungsverhältniss seiner Bestandtheile gilt natürlich nur für den Fall, dass die Bestandtheile in dem zusammengesetzten Körper noch dasselbe Volum haben, wie für sich. Dies ist der Fall bei den mechanisch zusammengesetzten Körpern, den Aggregaten oder Gemengen*), nicht aber bei der Mehrzahl der chemisch-zusammengesetzten Körper, den chemischen Verbindungen. Wenn sich Gase nach festen Verhältnissen verbinden, so ist in der Mehrzahl der Fälle das Volum der entstehenden Verbindung nicht gleich der Summe der Volume, welche die Bestandtheile vor der Vereinigung einnahmen (vergl. S. 156); und so ist auch die chemische Verbindung starrer und tropfbar-flüssiger Körper, nach festen und nach veränderlichen Verhältnissen, meistens von einer Volumänderung begleitet, wie sich ergiebt, wenn man die Summe der Volume der Bestandtheile vor der Vereinigung mit dem Volum der aus ihnen entstandenen Verbindung bei derselben Temperatur vergleicht, oder wenn man das nach der eben dargelegten Betrachtung aus den specifischen Gewichten der Bestandtheile und dem Verbindungsverhältniss abgeleitete, s. g. mittlere specifische Gewicht mit demjenigen vergleicht, welches (bei derselben Temperatur) die Verbindung wirklich hat. Bei den Verbindungen starrer und tropfbar-flüssiger Körper steht aber das Volum nicht (wie dies bei gasförmigen Verbindungen gasförmiger Substanzen der Fall ist; vergl. S. 156), wenn bei derselben Temperatur gemessen, in einem einfachen Verhältniss zu der Summe der Volume der Bestandtheile. Die bei der Bildung einer solchen Verbindung eintretende Volumänderung ist bald (häufiger) Volumverminderung (Verdichtung oder Contraction), und dann ist das specifische Gewicht der Verbindung grösser als das wie eben angegeben berechnete mittlere der Bestandtheile; bald (seltner) Volumvergrösserung (Ausdehnung oder Dilatation), und dann ist das specifische Gewicht der Verbindung kleiner als das mittlere der Bestandtheile. Wegen der Volumänderung, welche eine chemische Verbindung begleiten kann und deren Sinn und Grösse sich nicht voraussehen lässt, ist es im Allgemeinen nicht zulässig, für chemische Verbindungen das specifische Gewicht so, wie für Aggregate

*) Zu den Gemengen stellen sich auch in dieser Beziehung die Gasmischungen (vergl. S. 26). Das specifische Gewicht einer Mischung aus zwei Gasen, deren Volume V und v und deren specifische Gewichte D und d, ist $= \frac{VD + vd}{V + v}$.

oder Gemenge, aus den specifischen Gewichten der Bestandtheile und dem Verbindungsverhältniss herzuleiten.

Was die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und specifischem Gewicht bei Mischungen nach veränderlichen Verhältnissen betrifft, so geben diese Beziehungen, für Mischungen gewisser Körper empirisch ermittelt, bekanntlich ein oft gebrauchtes Hülfsmittel ab, aus dem specifischen Gewicht einer Mischung auf ihre Zusammensetzung zu schliessen. Für Mischungen einzelner fester Körper (der Legirungen aus Blei und Zinn, aus Silber und Kupfer u. a.) hat man zu diesem Zweck Tabellen construirt, welche das specifische Gewicht für verschiedene Zusammensetzungsverhältnisse angeben. Noch häufiger, und mit Erzielung genauerer Resultate, werden solche Tabellen gebraucht, die Zusammensetzung von Mischungen von Flüssigkeiten oder von Lösungen fester oder gasförmiger Körper in Flüssigkeiten aus dem specifischen Gewichte zu erschliessen; oder man wendet Aräometer an, welche den Gehalt einer Flüssigkeit an einem der beiden sie zusammensetzenden Körper unmittelbar angeben (vergl. Abtheil. I, S. 290). — Allgemeinere Resultate von Wichtigkeit sind, was die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und specifischem Gewicht bei Mischungen nach veränderlichen Verhältnissen angeht, nur weniger erkannt. Es mag hier nur Einiges bemerkt werden hinsichtlich der Aenderung in der Raumerfüllung, welche bei Mischungen von Flüssigkeiten nach veränderlichen Verhältnissen eintritt. Wir betrachten hier die Raumerfüllungen als stets für die nämliche Temperatur bestimmt.

Meistens zeigt sich bei der Mischung von zwei Flüssigkeiten eine Verminderung in der Raumerfüllung, eine Verdichtung. 83 Volume Schwefelsäurehydrat (SO_3, HO) mit 17 Volumen Wasser bei 15° C. gemischt geben z. B. nicht 100 Volume verdünntere Säure, sondern nur 94; 50 Vol. Alkohol geben mit 50 Vol. Wasser bei 15° C. gemischt nicht 100 Vol. wässerigen Weingeist, sondern nur 96,4 Vol. Seltener mischen sich zwei Flüssigkeiten ohne (mindestens ohne merkliche) Verdichtung; dieses nahm man z. B. für Mischungen von wässeriger Ammoniakflüssigkeit mit Wasser bisher an, für welche indessen neuere Versuche auch eine, wenngleich nur kleine Verdichtung ergeben haben. Sehr selten zeigt sich dabei Ausdehnung, Vergrösserung der Raumerfüllung; 50 Vol. wässerigen Weingeists von 0,966 specifischem Gewicht bei 15° C. mit 50 Vol. Wasser gemischt geben 100,1 Vol. Mischung.

Meistens mischen sich, wenn bei der Mischung der chemisch-reinen Bestandtheile Verdichtung eintritt, auch die Mischungen alle unter sich und mit den Bestandtheilen unter Verdichtung. Schwefelsäurehydrat und Wasser mischen sich unter Verdichtung, und auch wässerige (verdünnte) Schwefelsäure mischt sich mit Schwefelsäurehydrat oder mit Wasser oder mit anderer wässeriger Schwefelsäure unter Verdichtung. — Selten zeigt eine Mischung zweier Bestandtheile bei weiterer Mischung mit dem einen Bestandtheil eine andere Aenderung in der Raumerfüllung, als die bei der Mischung der reinen Bestandtheile sich ergebende ist. Alkohol und Wasser zeigen z. B. nach jedem Verhältniss gemischt Verdichtung; starker wässe-

riger Weingeist zeigt bei weiterer Mischung mit Wasser auch Verdichtung; aber schwacher wässeriger Weingeist (vom specifischen Gewicht 0,966 oder einem grösseren, d. h. solcher, welcher in 100 Gewichtstheilen 24 Gewichtstheile Alkohol oder weniger enthält) zeigt bei Mischung mit mehr Wasser Ausdehnung.

Die Aenderung in der Raumerfüllung, welche bei der Mischung zweier Flüssigkeiten eintritt, ist im Allgemeinen geringer, wenn sehr wenig von der einen Flüssigkeit mit sehr viel von der anderen gemischt wird. Das Verhältniss, für welches die grösste Aenderung in der Raumerfüllung eintritt, ist indessen keineswegs das gleicher Volume beider Flüssigkeiten, sondern es ist ein für verschiedene Flüssigkeiten sehr verschiedenes. Die stärkste Verdichtung bei Mischung von Schwefelsäurehydrat und Wasser tritt z. B. ein, wenn man 59,5 Volume Schwefelsäurehydrat mit 40,5 Vol. Wasser mischt, wo die entstehende Mischung nur 92,3 Vol. einnimmt; die stärkste Verdichtung bei Mischung von Alkohol und Wasser tritt ein, wenn man (bei 15°C.) 52,3 Vol. Alkohol mit 47,7 Vol. Wasser mischt, wo die entstehende Mischung nur 96,35 Vol. erfüllt. Die Mischungsverhältnisse, bei welchen die grösste Verdichtung eintritt, fallen oft mit einfachen Aequivalentverhältnissen (wenigstens nahe) zusammen; so ist dieses Mischungsverhältniss bei Schwefelsäurehydrat und Wasser das von 73,1 Gewichtstheilen des ersteren auf 26,9 Gewichtstheile des letzteren, entsprechend dem Aequivalentverhältniss 1 (SO_3,HO) zu 2 HO; bei Alkohol und Wasser ist es 46 Gewichtstheile des ersteren auf 54 Gewichtstheile des letzteren, entsprechend dem Aequivalentverhältniss 1 $C_4H_6O_2$ zu 6 HO*).

Wenn bei der Mischung von Flüssigkeiten Verdichtung eintritt, so kann es der Fall sein, dass das specifische Gewicht einer Mischung grösser ist, als das des specifisch schwereren der Bestandtheile; es findet dann für eine bestimmte Mischung ein Maximum des specifischen Gewichtes statt. Das Eintreten eines solchen Falles ist keineswegs ein Anzeichen dafür, dass die Verdichtung ungewöhnlich gross sei; man sieht leicht ein, dass, wenn bei Mischung zweier Flüssigkeiten von gleichem specifischen Gewicht auch nur die geringste Verdichtung eintritt, sich ein solches Maximum des specifischen Gewichtes für eine Mischung ergeben muss. Je verschiedener aber die specifischen Gewichte zweier Flüssigkeiten sind, um so grösser muss die bei ihrer Mischung stattfindende Verdichtung sein, damit ein Maximum des specifischen Gewichtes eintrete. Wenn zwei sich unter Verdichtung mischende Flüssigkeiten im reinen Zustande dasselbe specifische Gewicht haben, so tritt bei dem Mischungsverhältniss, für welches das Maximum des specifischen Gewichtes statt hat, auch die stärkste Verdichtung ein; bei zwei Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewichte ist aber das Mischungsverhältniss, für welches das Maximum des specifischen Gewichtes eintritt, von demjenigen, bei welchem die stärkste Verdichtung statt hat, verschieden. — Mischungen von Essigsäure und Wasser in gewissen Verhältnissen sind specifisch schwerer, als jede dieser beiden Flüssigkeiten; setzt man Wasser zu möglichst entwässerter Essigsäure $C_4H_4O_4$, deren specif. Gewicht bei 16°C. 1,063 ist, so entstehen im Anfange Mischungen von zunehmendem

*) Das Gewichtsverhältniss, welchem die grösste Verdichtung zukommt, scheint nach den für die Mischungen aus Alkohol und Wasser angestellten Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen immer dasselbe zu sein.

specifischen Gewichte, und erst wenn der Zusatz von Wasser eine gewisse Grenze überschritten hat, nimmt das specifische Gewicht der entstehenden Mischungen wieder ab. Die Mischung mit dem grössten specifischen Gewichte, 1,0735, ist die aus 75,8 Vol. möglichst entwässerter Essigsäure und 24,2 Vol. Wasser entstehende, welche dann 97,6 Vol. erfüllt. Diese Mischung ist nicht diejenige, bei welcher die stärkste Verdichtung eintritt; letztere zeigt sich bei Mischung von 55,6 Vol. möglichst entwässerter Essigsäure mit 44,4 Vol. Wasser, wobei 97,2 Vol. Mischung von 1,065 specifischem Gewicht entstehen. Die Mischung mit dem grössten specifischen Gewichte ist die von 76,9 Gewichtstheilen möglichst entwässerter Essigsäure und 23,1 Gewichtstheilen Wasser (entsprechend dem Aequivalentverhältniss 1 $C_4H_4O_4$ auf 2 HO); die Mischung mit der grössten Verdichtung ist die von 57,1 Gewichtstheilen möglichst entwässerter Essigsäure und 42,9 Gewichtstheilen Wasser (entsprechend dem Aequivalentverhältnisse 1 $C_4H_4O_4$ auf 5 HO)*).

*) Die Mischungen, welche durch ein Maximum der Verdichtung oder ein Maximum des specifischen Gewichtes ausgezeichnet sind, zeigen manchmal, doch nicht immer, auch ein ausgezeichnetes Verhalten bezüglich des Ausflusses durch enge Röhren oder der Transpiration. Es wurde die letztere S. 110 der I. Abtheil. besprochen und da erwähnt, dass unter sonst gleichen Umständen bei 20°C., die Transpirationszeit des Wassers = 1 gesetzt (worauf alle die im Folgenden angeführten Zahlen bezogen sind), die des Alkohols = 1,196 ist. Setzt man Wasser in immer steigender Menge zu Alkohol, so entstehen zuerst Mischungen, für welche die Transpirationszeit immer grösser ist, und erst wenn der Zusatz von Wasser eine gewisse Grenze überschritten hat, wird die Transpirationszeit für die entstehenden Mischungen wieder kleiner und nähert sie sich der des Wassers. Die Mischung, für welche die Transpirationszeit am grössten ist (welche also durch Capillarröhren am langsamsten ausfliesst, sowohl im Vergleich zu Mischungen, welche mehr Alkohol, als im Vergleich zu Mischungen, welche mehr Wasser enthalten), ist die auch durch die grösste Verdichtung ausgezeichnete (vergl. S. 199), nach dem Aequivalentverhältniss $C_4H_6O_2 + 6\,HO$ zusammengesetzte; für diese Mischung ist die Transpirationszeit = 2,787. (Alle hier angegebenen Transpirationszeiten gelten für 20°C.) Bei einer unter den Mischungen von möglichst entwässerter Essigsäure und Wasser findet auch ein Maximum der Transpirationszeit statt, und zwar bei derjenigen, welcher das grösste specifische Gewicht zukommt (vergl. S. 199 f.); für möglichst entwässerte Essigsäure $C_4H_4O_4$ ist die Transpirationszeit $T = 1{,}280$, für die nach dem Aequivalentverhältniss $C_4H_4O_4 + 2\,HO$ zusammengesetzte ist $T = 2{,}704$. Auch für Mischungen anderer Flüssigkeiten mit Wasser ist das Statthaben eines Maximums der Transpirationszeit festgestellt, ohne dass indessen stets die Mischung, für welche es statt hat, durch ein Maximum der Verdichtung oder ein Maximum des specifischen Gewichtes ausgezeichnet wäre. So ist für Schwefelsäurehydrat $T = 21{,}6$, für die Mischung aus 1 Aeq. $SO_3 + HO$ auf 1 Aeq. HO $T = 23{,}8$ und ein Maximum (für wasserreichere Mischungen ist T wieder kleiner); so ist für reinen Holzgeist $T = 0{,}630$, für die Mischung aus 1 Aeq. $C_2H_4O_2$ auf 6 Aeq. HO $T = 1{,}802$ und ein Maximum; so ist für reines Aceton $T = 0{,}401$, für die Mischung aus 1 Aeq. $C_6H_6O_2$ auf 12 Aeq. HO $T = 1{,}604$ und ein Maximum. — Hier mag auch angeführt werden, dass in mehreren Fällen für analoge Flüssigkeiten die Transpirationszeiten in derselben Ordnung wachsend gefunden wurden, in welcher mit den Formeln die Aequivalentgewichte zunehmen, und nach S. 189 f. die specifischen Volume grösser werden und nach S. 202 f. die Siedepunkte steigen. So z. B. ist gefunden:

für ameisens. Aethyl	$C_6H_6O_4$	$T = 0{,}511$	
„ essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$	$T = 0{,}553$	
„ butters. Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4$	$T = 0{,}750$	
„ valerians Aethyl	$C_{14}H_{14}O_4$	$T = 0{,}827$	
für Holzgeist	$C_2H_4O_2$	$T = 0{,}630$	
„ Alkohol	$C_4H_6O_2$	$T = 1{,}196$	
„ Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$	$T = 3{,}649$	

Auch bei den Auflösungen fester Körper in flüssigen und bei den Mischungen fester Körper in veränderlichen Verhältnissen kommt häufig Verdichtung vor, seltener Ausdehnung; doch sind die in solchen Fällen eintretenden Volumänderungen noch nicht so genau erforscht, dass hier dabei zu verweilen wäre.

Welchen Einfluss auf die Ordnung, nach welcher sich verschiedene Verbindungen bezüglich ihrer Transpirationszeiten in Reihen stellen, ein Wechsel der Temperatur ausübt, und ob nicht auch das Zusammensetzungsverhältniss, für welches bei gewissen Mischungen ein Maximum der Transpirationszeit statt hat, je nach der Temperatur ein etwas verschiedenes ist, wurde bisher noch nicht ausreichend untersucht.

Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Siedepunkten.

Es zeigt sich, namentlich bei chemisch-ähnlichen Substanzen, häufig eine einfache Beziehung zwischen der atomistischen Zusammensetzung und den Siedepunkten: dass nämlich derselben Differenz in den chemischen Formeln auch dieselbe Differenz in den Siedepunkten entspricht, oder dass die Siedepunktsdifferenzen den Zusammensetzungsdifferenzen proportional sind. Namentlich unter den organischen Verbindungen, wo sich viele chemisch-ähnliche und gleiche Zusammensetzungsdifferenz zeigende Körper finden, ergiebt sich diese Regelmässigkeit sehr häufig.

Es sieden z. B. folgende möglichst entwässerte Säuren:

	Formel.	Differenz.	Siedep.	Diff.
Ameisensäure . . .	$C_2 H_2 O_4$	$C_2 H_2$	bei 99°	19° C.
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$	$C_2 H_2$	„ 118°	19°
Propionsäure . . .	$C_6 H_6 O_4$	$C_2 H_2$	„ 137°	19°
Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$	$C_2 H_2$	„ 156°	19°
Valeriansäure . .	$C_{10} H_{10} O_4$	$C_2 H_2$	„ 175°	19°

Es entspricht hier der Zusammensetzungsdifferenz $C_2 H_2$ stets eine Siedepunktsdifferenz um 19° C., und diese einfache Beziehung findet sich bei mehreren Reihen von Verbindungen wieder. So z. B. bei der Reihe der dem Alkohol ähnlichen Verbindungen:

	Formel.	Siedep.
Holzgeist	$C_2 H_4 O_2$.	59° C.
Alkohol	$C_4 H_6 O_2$.	78°
Propylalkohol . . .	$C_6 H_8 O_2$.	97°
Butylalkohol . . .	$C_8 H_{10} O_2$.	116°
Amylalkohol . . .	$C_{10} H_{12} O_2$.	135°

Es giebt eine grosse Anzahl von Aetherarten, welche aus der Einwirkung der eben genannten Säuren auf die dem Alkohol sich ähnlich verhaltenden Substanzen hervorgehen, und auf 4 Aeq. Sauerstoff gleichviel Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten; auch bei diesen,

deren Zusammensetzung sich stets um C_2H_2 oder ein Vielfaches davon unterscheidet, sind die Siedepunkte um 19° C. oder dasselbe Vielfache von dieser Zahl verschieden. Es sind z. B. die Siedepunkte von

	Formel.	Siedep.
Ameisensaurem Methyl . . .	$C_4H_4O_4$ . . .	36° C.
Essigsaurem Methyl . . . . / Ameisensaurem Aethyl . . .	$C_6H_6O_4$ . . .	55°
Propionsaurem Methyl . . . / Essigsaurem Aethyl . . . . . / Ameisensaurem Propyl . . .	$C_8H_8O_4$ . . .	74°
Buttersaurem Methyl . . . / Propionsaurem Aethyl . . . / Essigsaurem Propyl . . . . . / Ameisensaurem Butyl . . . / und so fort.	$C_{10}H_{10}O_4$ . . .	93°

Auch noch für höhere Glieder der Reihen von Alkoholen, Säuren und neutralen Aetherarten bewährt sich, dass einem Mehrgehalt der Formel an $x.C_2H_2$ ein Höherliegen des Siedepunkts um x. 19° C. entspricht.

Folgende Tabelle zeigt für eine grössere Zahl solcher Alkohole, Säuren und Aetherarten die ihnen nach dieser Gesetzmässigkeit zukommenden und mit den Beobachtungen sehr nahe übereinstimmenden Siedepunkte, und bietet Anhaltspunkte für einige noch im Folgenden anzustellende Vergleichungen:

Alkohole:	Siedep.	Säuren:	Siedep.	Aether:	Siedep.
$C_2H_4O_2$	59° C.	$C_2H_2O_4$	9° C.		
$C_4H_6O_2$	78	$C_4H_4O_4$	118	$C_4H_4O_4$	36° C.
$C_6H_8O_2$	97	$C_6H_6O_4$	137	$C_6H_6O_4$	55
$C_8H_{10}O_2$	116	$C_8H_8O_4$	156	$C_8H_8O_4$	74
$C_{10}H_{12}O_2$	135	$C_{10}H_{10}O_4$	175	$C_{10}H_{10}O_4$	93
$C_{12}H_{14}O_2$	154	$C_{12}H_{12}O_4$	194	$C_{12}H_{12}O_4$	112
$C_{14}H_{16}O_2$	173	$C_{14}H_{14}O_4$	213	$C_{14}H_{14}O_4$	131
$C_{16}H_{18}O_2$	192	$C_{16}H_{16}O_4$	232	$C_{16}H_{16}O_4$	150
$C_{18}H_{20}O_2$	211	$C_{18}H_{18}O_4$	251	$C_{18}H_{18}O_4$	169
$C_{20}H_{22}O_2$	230	$C_{20}H_{20}O_4$	270	$C_{20}H_{20}O_4$	188

und so fort.

Auch bei sehr vielen anderen analogen Verbindungen entspricht der Zusammensetzungsdifferenz $x.C_2H_2$ eine Siedepunktsdifferenz von x. 19° C. So sind z. B. die Siedepunkte für:

Chloracetyl	$C_4H_3O_2Cl$	56°	Benzoylwasserstoff	$C_{14}H_6O_2$	179°
Chlorpropionyl	$C_6H_5O_2Cl$	75	Cumylwasserstoff	$C_{20}H_{12}O_2$	236
Chlorbutyryl	$C_8H_7O_2Cl$	94			
Chlorvaleryl	$C_{10}H_9O_2Cl$	113	Trichloressigs. Methyl	$C_6H_3Cl_3O_4$	145°
			Trichloressigs. Aethyl	$C_8H_5Cl_3O_4$	164

Namentlich bei noch vielen anderen alkoholartigen Substanzen, Säuren und Aetherarten, als den schon im Vorhergehenden aufgezählten, findet sich diese Siedepunktsregelmässigkeit wieder. So siedet z. B.

Phenylalkohol	$C_{12}H_6O_2$	gegen 194°	Essigs. Phenyl	$C_{16}H_8O_4$	bei 190°
Benzylalkohol	$C_{14}H_8O_2$	„ 213	Benzoës. Aethyl	$C_{18}H_{10}O_4$	„ 209
			Toluyls. Aethyl	$C_{20}H_{12}O_4$	„ 228
Angelicasäure	$C_{10}H_8O_4$	bei 185	Benzoës. Amyl	$C_{24}H_{16}O_4$	„ 266
Pyroterebinsäure	$C_{12}H_{10}O_4$	„ 204	Oenanthyls. Phenyl	$C_{26}H_{18}O_4$	„ 285

Bei vielen Alkoholen, Säuren und Aetherarten zeigen sich noch in anderer Weise constante Siedepunktsdifferenzen für gleiche Zusammensetzungsdifferenzen. Wenn z. B. aus einer Alkoholart 2 Aeq. Wasserstoff austreten und 2 Aeq. Sauerstoff eintreten, so entsteht eine Säure und dieser gleichartigen Veränderung in der Zusammensetzung entspricht regelmässig eine gleiche Veränderung im Siedepunkt, eine Erhöhung desselben um 40°. Die Vergleichung der Siedepunkte von Alkohol $C_4H_6O_2$ (78° C.) und Essigsäure $C_4H_4O_4$ (118° C.), oder von Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$ (135° C.) und Valeriansäure $C_{10}H_{10}O_2$ (175° C.), oder überhaupt der in der Tabelle S. 203 aufgezählten Alkohole und Säuren bietet dafür Beispiele; aber ganz dasselbe zeigt sich auch bei dem Uebergang von Benzylalkohol $C_{14}H_8O_2$ (Siedepunkt 213° C.) in Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ (253° C.), oder von Styron (Styrylalkohol) $C_{18}H_{10}O_2$ (261° C.) in Zimmtsäure $C_{18}H_8O_4$ (301° C.) und in ähnlichen Fällen. — Eine für sich möglichst entwässerte Säure aus der Classe von Säuren, welche später als einbasische noch bestimmter unterschieden werden, siedet um 44° C. höher als ihr Aethyläther und um 63° C. höher als ihr Methyläther. Schon das Vorstehende bietet hierfür zahlreiche Beispiele; so siedet auch (gegen 208° C.) die Trichloressigsäure $C_4HCl_3O_4$ um 44° C. höher als ihr Aethyläther $C_8H_5Cl_3O_4$ (164° C.), oder die Monochloressigsäure $C_4H_3ClO_4$ (188° C.) um 44° C. höher als ihr Aethyläther $C_8H_7ClO_4$ (144° C.). Auch dafür, dass der Aethyläther einer solchen Säure um 19° C. höher siedet als der Methyläther derselben Säure, findet sich ausser den schon im Vorstehenden enthaltenen Beispielen eine grosse Zahl von solchen: Das salpetersaure Aethyl $C_4H_5NO_6$ siedet bei 85° C und das salpetersaure Methyl $C_2H_3NO_6$ bei 66° C., das nitrobenzoësaure Aethyl $C_{18}H_9NO_8$ siedet bei 298° C. und das nitrobenzoësaure Methyl $C_{16}H_7NO_8$ bei 279° C.

Noch für viele andere Fälle ergeben sich gleiche Differenzen in den Siedepunkten für gleiche Differenzen in der Zusammensetzung. So sieden sehr viele Benzoësäure- und Benzylverbindungen, welche alle C_4 mehr und H_4 weniger in ihren Formeln enthalten als die entsprechenden Valeriansäure- und Amylverbindungen, um etwa 78° C. höher als die letzteren, wie sich z. B. bei Vergleichung der Siedepunkte:

Benzoësäure	$C_{14}H_6O_4$ 253°C.	Benzylalkohol	$C_{14}H_8O_2$ 213°C.
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$ 175	Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$ 135
Benzoës. Aethyl . . .	$C_{18}H_{10}O_4$ 209	Benzoës. Benzyl . . .	$C_{28}H_{12}O_4$ 344
Valerians. Aethyl . .	$C_{14}H_{14}O_4$ 131	Benzoës. Amyl . . .	$C_{24}H_{16}O_4$ 266

ergiebt. So sieden die Allylverbindungen, welche in ihren Formeln C_2 mehr enthalten als die entsprechenden Aethylverbindungen, in der Regel bei einer um etwa 29° C. höheren Temperatur; so sind z. B. die Siedepunkte von:

Allylalkohol	$C_6H_6O_2$ 107°	Essigs. Allyl	$C_{10}H_8O_4$ 103°
Aethylalkohol	$C_4H_6O_2$ 78	Essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$ 74
Butters. Allyl	$C_{14}H_{12}O_4$ 141	Benzoës. Allyl	$C_{20}H_{10}O_4$ 238
Butters. Aethyl . . .	$C_{12}H_{12}O_4$ 112	Benzoës. Aethyl . . .	$C_{18}H_{10}O_4$ 209

Solche Regelmässigkeiten lassen sich in grosser Zahl nachweisen; viele unter ihnen lassen sich unter einer allgemeineren Regelmässigkeit zusammenfassen. Vergleicht man Säuren untereinander, deren eine bei Gehalt an gleichviel Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalenten in ihrer Formel x Aequivalente Kohlenstoff mehr enthält als die andere, so siedet die erstere in der Regel um etwa x . 14,5° C. höher als die letztere; und wenn die eine bei gleichem Gehalt an Kohlenstoff- und Sauerstoffäquivalenten x Aequivalente Wasserstoff weniger enthält als die andere, so siedet die erstere in der Regel um nahezu x . 5° C. höher als die letztere. Gleiches gilt für die Vergleichung alkoholartiger Substanzen unter einander, oder für die Vergleichung solcher ätherartiger Substanzen untereinander, welche aus der Einwirkung der Säuren auf die Alkohole hervorgehen. Für viele Alkohole, Säuren und Aetherarten ergiebt sich, dass eine solche Verbindung, welche im Vergleich mit einer analogen in der S. 203 unten stehenden Tabelle enthaltenen x Aequivalente Kohlenstoff mehr oder weniger enthält, um x . 14,5° C. höher oder niedriger siedet; oder (was zu demselben Resultate führt) dass sie bei einem Mehr- oder Mindergehalt an x Aequivalenten Wasserstoff um x . 5° C. niedriger oder höher siedet. Die Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ enthält z. B. 8 Aeq. Kohlenstoff mehr als die bei 137° C. siedende Propionsäure $C_6H_6O_4$, und siedet um 8 . 14,5 = 116° höher als diese (bei 253°). Die Angelicasäure $C_{10}H_8O_4$ enthält 2 Aeq. Kohlenstoff mehr als die bei 156° siedende Buttersäure $C_8H_8O_4$, und 2 Aeq. Wasserstoff weniger als die bei 175° siedende Valeriansäure $C_{10}H_{10}O_4$; sie siedet bei 185°, um 2 . 14,5 = 29° höher als die Buttersäure, und um 2 . 5 = 10° höher als die Valeriansäure. Aehnliches ergiebt sich bei der Vergleichung des bei 261° siedenden Styrons $C_{18}H_{10}O_2$, welches sich in chemischer Beziehung zu den s. g. Alkoholen stellt, mit dem Butylalkohol $C_8H_{10}O_2$, der bei 116° siedet; oder bei der Vergleichung des bei 209° siedenden benzoësauren Aethyls $C_{18}H_{10}O_4$ mit einer der bei 93° siedenden (vergl. S. 203) isomeren Aetherarten $C_{10}H_{10}O_4$; oder bei anderen Vergleichungen, für welche das Vorhergehende zahlreiche Anhaltspunkte bietet.

Für andere Reihen von Verbindungen können aber diese Regelmässigkeiten in dem Einfluss einzelner Elemente auf den Siedepunkt keineswegs geradezu vorausgesetzt werden.

Nach dem Vorstehenden zeigt sich für dieselbe Zusammensetzungsdifferenz häufig dieselbe Siedepunktsdifferenz. Aber keineswegs ist, selbst wenn man sich auf die Vergleichung analoger Verbindungen beschränkt, dieses immer der Fall. Es zeigt sich z. B. nicht bei allen Reihen analoger Verbindungen, deren Glieder um $x . C_2H_2$ in der Zusammensetzung verschieden sind, dass ihre Siedepunkte um $x . 19^0$ differiren. Manchmal ist diese Siedepunktsdifferenz etwas grösser, manchmal etwas kleiner, aber in derselben Reihe scheint sie gleich gross zu sein. So ist sie z. B. $= 24^0$ für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 in folgender Reihe der mit dem Benzol analogen Kohlenwasserstoffe, und nahezu ebenso gross, 23,5, in der Reihe der s. g. isolirten Alkoholradicale; die Siedepunkte sind für

Benzol	$C_{12}H_6$	80^0	Propyl	$C_{12}H_{14}$	62^0
Toluol	$C_{14}H_8$	104	Butyl	$C_{16}H_{18}$	109
Xylol	$C_{16}H_{10}$	128	Amyl	$C_{20}H_{22}$	156
Cumol	$C_{18}H_{12}$	152	Caproyl	$C_{24}H_{26}$	203
Cymol	$C_{20}H_{14}$	176			

Kleiner als 19^0 ist im Gegentheil die der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 entsprechende Siedepunktsdifferenz z. B. bei den an das Bromäthylen sich anreihenden Verbindungen (wo sie $= 15^0$), und bei den s. g. wasserfreien Säuren, die im Folgenden zusammengestellt sind (wo sie etwa $= 13^0$). Die Siedepunkte sind für

Bromäthylen	$C_4H_4Br_2$	130^0	Wasserfr. Essigsäure	$C_8H_6O_6$	138^0
Brompropylen	$C_6H_6Br_2$	145	„ „ Propionsäure	$C_{12}H_{10}O_6$	165
Brombutylen	$C_8H_8Br_2$	160	„ „ Buttersäure	$C_{16}H_{14}O_6$	190

Derselben Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 kann also in verschiedenen Reihen analoger Verbindungen eine ungleich grosse Siedepunktsdifferenz — meistens eine 19^0 betragende, manchmal eine grössere, manchmal eine kleinere — zukommen*). Vergleicht man aus solchen Reihen, bei welchen die Siedepunktsdifferenz ungleich gross ist, Verbindungen mit einander (z. B. jedes Glied der eben erwähnten Reihe $C_4H_4Br_2$, $C_6H_6Br_2$ . . . mit dem ebenso viel Kohlenstoffäquivalente enthaltenden Glied der S. 202 aufgeführten Säurereihe $C_4H_4O_4$, $C_6H_6O_4$ . . .), so müssen sich auch hier für dieselbe Zusammensetzungsdifferenz ungleiche Siedepunktsdifferenzen herausstellen. — So hat sich bezüglich der Abhängigkeit des Siedepunktes von der Zusammensetzung als sicheres Resultat nur ergeben, dass häufig, und

*) Für dieselben zwei Verbindungen kann die Differenz der Siedepunkte, je nach dem verschiedenen Druck, für welchen die Siedepunkte bestimmt werden, eine ungleiche sein, da derselben Veränderung des Drucks keineswegs bei allen Flüssigkeiten eine gleiche Veränderung der Siedepunkte entspricht (vergl. Abtheilung I, S. 220). Aber es ist noch nicht ausreichend untersucht, wie die Siedepunktsdifferenzen mit dem Druck sich ändern. — In der Regel hat eine Verbindung, deren Formel sich durch einen Mehrgehalt um $x . C_2H_2$ von der einer anderen analogen Verbindung unterscheidet, einen höheren Siedepunkt als die letztere. Ganz vereinzelt stehen wenige Fälle da, welche eine Ausnahme von dieser Regel machen. So z. B. die verschiedenen Glycole; der Siedepunkt ist beobachtet für Aethylglycol $C_4H_6O_4$ zu 197^0, für Propylglycol $C_6H_8O_4$ zu 189^0, für Butylglycol $C_8H_{10}O_4$ zu 183^0, für Amylglycol $C_{10}H_{12}O_4$ zu 177^0.

in ganzen Reihen analoger Verbindungen, derselben Zusammensetzungsdifferenz dieselbe Siedepunktsdifferenz entspricht. Aber dieselbe Zusammensetzungsdifferenz bedingt keineswegs immer dieselbe Siedepunktsdifferenz. Es ist mit der Abhängigkeit des Siedepunktes von der Zusammensetzung wie mit der Abhängigkeit der Krystallform von der Zusammensetzung; auch hier findet bei gleicher atomistischer Zusammensetzung häufig Gleichheit der Krystallform statt, ohne dass indessen gleiche atomistische Zusammensetzung immer gleiche Krystallform bedingt (vergl. S. 145).

Darüber, welchen Einfluss die einzelnen Elemente auf den Siedepunkt ausüben, kann unter diesen Umständen nur Weniges mit einiger Sicherheit bekannt sein; es ist dies — der Einfluss eines Mehr- oder Mindergehalts an Kohlenstoff- oder Wasserstoffäquivalenten in einigen Classen analoger Verbindungen — S. 205 besprochen worden. Die Ermittlung, wie der Siedepunkt von der Zusammensetzung abhängt, wird noch dadurch erschwert, dass isomere Verbindungen, in welchen gleichviel Aequivalente derselben Elemente vereinigt sind, ganz verschiedene Siedepunkte haben können, wenn sie nämlich ungleichen chemischen Charakter haben. So siedet die Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ bei 253°, der isomere Salicylwasserstoff $C_{14}H_6O_4$ bei 190°; ganz verschieden sind die Siedepunkte des Butylalkohols $C_8H_{10}O_2$ (116°) und des gewöhnlichen Aethers $C_8H_{10}O_2$ (34°), oder des Allylalkohols $C_6H_6O_2$ (107°) und des Acetons $C_6H_6O_2$ (56°), oder der Valeriansäure $C_{10}H_{10}O_4$ (175°) und des buttersauren Methyls und der damit isomeren Aetherarten (vergl. S. 203) $C_{10}H_{10}O_4$ (93°). — Metamere Verbindungen aber, welche eine ähnliche chemische Constitution und gleichen chemischen Charakter haben, sieden, so viel bis jetzt mit Sicherheit bekannt ist, bei derselben Temperatur. Die Tabelle S. 203 enthält mehrere Beispiele isomerer Aetherarten, welche denselben Siedepunkt besitzen; ebenso haben z. B. das benzoësaure Allyl und das zimmtsaure Methyl, beide $C_{20}H_{10}O_4$, denselben Siedepunkt (238°), ferner s. g. freies Amyl und Butyl-Caproyl, beide $C_{20}H_{22}$, denselben Siedepunkt (156°), u. s. w. — Bei polymeren Verbindungen sind die Siedepunkte immer verschieden. Hier hat die Verbindung, welche im Vergleich zu der anderen die grössere Anzahl elementarer Atome zu Einem Atom vereinigt enthält, den höheren Siedepunkt. Amylen $C_{10}H_{10}$ siedet bei 35°, Paramylen $C_{20}H_{20}$ bei etwa 160°; Aldehyd $C_4H_4O_2$ siedet bei 21°, während die Verbindungen $C_8H_8O_4$ höher, das essigsaure Aethyl bei 74° und die Buttersäure bei 156° sieden.

Bevor wir die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem Siedepunkt bei Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen besprechen, mag hier Einiges über den Siedepunkt bei Gemengen von Flüssigkeiten gesagt werden. Wenn man Flüssigkeiten, welche sich nur mechanisch mengen, erhitzt, so geräth die bei niedrigerer Temperatur siedende, wenn sie auf der schwerer flüchtigen schwimmt (z. B. Wasser über Quecksilber), bei derselben Temperatur ins Sieden, bei welcher sie für sich siedet. Befindet sich die flüchtigere Flüssigkeit unter der schwerer flüchtigen (Schwefelkohlenstoff unter Wasser, Wasser unter Terpentinöl), so wird, abgesehen von der durch den Druck der oberen Schicht etwas erhöhten Siedetemperatur, das Kochen der unteren leicht ein stossweises mit abnorm erhöhtem Siedepunkt, und die durch die obere Schicht entweichenden Dämpfe der

unteren Substanz zeigen, da von ihrer Wärme etwas zur Bildung von Dampf der oberen zu durchstreichenden Flüssigkeit verwendet wird, eine etwas niedrigere Temperatur als die des wahren Siedepunktes der unteren Flüssigkeit ist; Schwefelkohlenstoff, der für sich bei 46 bis 47° siedet, zeigte z. B., unter Wasser siedend, die Temperatur 47°, und die Temperatur der entweichenden Dämpfe betrug 43,5°; Wasser zeigte, unter Terpentinöl siedend, 102°, der Dampf 95 bis 97°.

Bei den Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen ist — den Fall abgerechnet, dass zwei mit einander gemischte Flüssigkeiten ganz gleiche Siedepunkte besässen — die Temperatur, bei welcher sie sieden, nicht eine constante, wie dies bei Verbindungen nach festen Verhältnissen im Allgemeinen der Fall ist. Bei dem Sieden von Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen ändert sich die Zusammensetzung mit dem Eintritt des Siedens; der flüchtigere Bestandtheil verdampft allein oder vorzugsweise und der Siedepunkt steigt, bis der Rückstand eine Zusammensetzung angenommen hat, bei welcher er überhaupt nicht oder als Ganzes verdampft. Der Siedepunkt von Mischungen nach veränderlichen Verhältnissen *) ist somit nicht etwas so Constantes, wie er es im Allgemeinen bei Verbindungen nach festen Verhältnissen ist; er giebt bei den ersteren meistens nur die Temperatur an, bei welcher das Sieden beginnt. Wo man aus dem Siedepunkt einer Mischung auf das Zusammensetzungsverhältniss schliessen will, kann ein längeres Festhalten des Siedepunktes die Beobachtung desselben sicherer machen und deshalb nützlich sein (so z. B. wenn man aus dem Siedepunkt einer alkoholhaltigen Flüssigkeit auf den Alkoholgehalt derselben schliessen will); dieses lässt sich manchmal in der Art erreichen, dass man in einem über dem Siedegefäss angebrachten Abkühlungsapparat das sich Verflüchtigende verdichtet und stets wieder zu der Flüssigkeit im Siedegefäss zurückfliessen lässt **).

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit wird im Allgemeinen durch Beimischung einer flüchtigeren Substanz erniedrigt, durch Beimischung einer weniger flüchtigen Substanz erhöht. So wird der Siedepunkt des Aethers durch eine Beimischung von Alkohol erhöht, und der Siedepunkt des Al-

---

*) Unter dem Siedepunkt von Mischungen oder Lösungen versteht man immer die Temperatur, welche ein in die Flüssigkeit selbst eingetauchtes Thermometer bei dem Erhitzen derselben bis zu lebhaftem Aufwallen anzeigt. Die Temperatur, welche ein Thermometer in dem Dampf aus solchen Flüssigkeiten anzeigt, ist im Allgemeinen eine andere, oft erheblich viel niedrigere, nämlich die Temperatur, bei welcher das Verdampfende selbst siedet, und lässt somit, wenn sie bei einer Destillation beobachtet wird (vergl. bei Destillation S. 236 f. in Abtheil. I), auf die Zusammensetzung des Destillats schliessen. In dem aus einer beträchtlich über 100° siedenden Salzlösung aufsteigenden Dampf zeigt ein Thermometer, wenn nicht ganz besondere Vorsichtsmaassregeln angewendet werden (vergl. bei Wärmelehre S. 214 in Abtheil. I), die Temperatur des siedenden reinen Wassers, 100°.

**) Wenn man versäumt, ein beträchtlicheres Abdunsten von Flüssigkeit vor dem Eintreten des eigentlichen Siedens zu verhüten, kann man für den Siedepunkt derselben Mischung sehr verschiedene Temperaturen erhalten, je nachdem die Flüssigkeit langsamer oder rascher bis zum Sieden erhitzt wird; bei langsamerem Erhitzen dunstet nämlich eine grössere Menge des flüchtigeren Bestandtheils schon vor dem Beginne des Siedens ab, als bei rascherem.

kohols durch eine Beimischung von Aether erniedrigt. Der Siedepunkt des Wassers (100°) wird erniedrigt um 5° durch Beimischung von 5,3, um 10° durch Beimischung von 14,3 Gewichtstheilen Alkohol zu 100 Gewichtstheilen Wasser.

Einem bestimmten Mischungsverhältniss kommt manchmal ein höherer Siedepunkt zu, als jedem der Bestandtheile, und dann verdampft bei dem Kochen vorzugsweise der überschüssige Bestandtheil, bis der Rückstand nach jenem Verhältniss zusammengesetzt ist, und nun verdampft dieser bei noch länger fortgesetztem Sieden ohne Aenderung der Zusammensetzung. So entweicht bei dem Kochen von schwacher wässeriger Salzsäure unter Steigen des Siedepunkts vorzugsweise Wasser, bei dem Kochen von starker Salzsäure gleichfalls unter Steigen des Siedepunkts *) vorzugsweise Chlorwasserstoff, und in beiden Fällen bleibt, wenn das Kochen hinlänglich lange unter gewöhnlichem Luftdruck fortgesetzt wird, zuletzt ein Rückstand, welcher 20,2 Gewichtstheile Chlorwasserstoff auf 79,8 Gewichtstheile Wasser enthält und nun unter Constantbleiben des Siedepunkts bei 110° ohne Aenderung der Zusammensetzung weiter verdampft. So wird bei dem Kochen von wässeriger Salpetersäure — Mischungen von Salpetersäurehydrat NO_5, HO und Wasser — schwache Säure unter Steigen des Siedepunkts immer reicher und starke Säure gleichfalls unter Steigen des Siedepunkts immer ärmer an Salpetersäurehydrat, bis, wenn das Kochen unter gewöhnlichem Luftdruck mit einer hinreichenden Quantität Säure lange genug fortgesetzt wird, ein Rückstand bleibt, welcher 68,0 Gewichtstheile Salpetersäurehydrat auf 32,0 Gewichtstheile Wasser enthält und nun ohne Aenderung der Zusammensetzung bei der constanten Siedetemperatur 121° weiter verdampft.

Man hat lange Zeit solche Mischungen, namentlich wässerige Säuren, welche bei constanter Temperatur ohne Aenderung der Zusammensetzung sieden, als Verbindungen nach festen Verhältnissen betrachtet: die bei 110° siedende wässerige Salzsäure z. B. als $ClH + 16\,HO$ (welcher Formel 20,2 Proc. Chlorwasserstoff entsprechen), und die bei 121° siedende wässerige Salpetersäure als $NO_5, HO + 3\,HO$ oder $NO_5, HO + 4\,HO$, von welchen Formeln die erstere aber 70,0 und die zweite 63,6 Proc. Salpetersäurehydrat verlangt. Beide Procentgehalte weichen von dem durch die genauesten Versuche für die wässerige Salpetersäure mit dem constanten Siedepunkt 121° gefundenen ab, und diese Säure ist schon hiernach keine Verbindung nach einfacherem Verhältniss der Aequivalentgewichte der Bestandtheile. Allgemeiner aber hat man noch, dass wässerige Säuren von constantem Siedepunkt Verbindungen nach festen Verältnissen seien, in neuerer Zeit durch den Nachweis widerlegt, dass solche Säuren, die bei constanter Temperatur ohne Aenderung der Zusammensetzung sieden, das Zusammensetzungsverhältniss bei dem Kochen unter verschiedenem Druck verschieden ergeben. Wird wässerige Salzsäure z. B. unter einem Druck von 200^{mm} Quecksilberhöhe im Sieden erhalten, so tritt ein constanter Siedepunkt und Verdampfen ohne Aenderung der Zusammensetzung ein, wenn der Rückstand 22,3 Proc. Chlorwasserstoff enthält, während dieser Procentgehalt 18,5 beträgt, wenn die Salzsäure unter einem Drucke von 2000^{mm}

*) Salzsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur so weit mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, dass sie gegen 40 Proc. des letztern enthält, kommt schon bei 60° C. unter Entweichen von Chlorwasserstoffgas zum Aufwallen.

Quecksilberhöhe so lange im Sieden erhalten wird, bis der Siedepunkt constant ist und der Rückstand unzersetzt verdampft. Die wässerige Salpetersäure, welche unter einem Druck von 70^{mm} Quecksilberhöhe ohne Aenderung der Zusammensetzung siedet, enthält 66,7 Proc. Salpetersäurehydrat, während der Procentgehalt an diesem Bestandtheil 68,6 Proc. in der Säure beträgt, welche unter einem Druck von 1220^{mm} Quecksilberhöhe siedend ihre Zusammensetzung nicht ändert.

Der Rückstand, welcher einen constanten Siedepunkt zeigt, kann somit hier nicht eine Verbindung nach bestimmten Aequivalentverhältnissen sein, da er je nach dem stattfindenden Druck selbst wechselnd zusammengesetzt ist. Auch sonst zeigt es sich manchmal, dass einem constanten Siedepunkt keine einfachere stöchiometrische Zusammensetzung entspricht; ja es kommt sogar vor, dass eine nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzte chemische Verbindung bei dem Erwärmen einen ihrer Bestandtheile entweichen lässt, so dass ein Rückstand bleibt, welcher constanten Siedepunkt zeigt, aber seiner Zusammensetzung nach nicht mehr als eigentliche chemische Verbindung betrachtet werden kann. Das reine Salpetersäurehydrat NO_5, HO vermag nicht ohne Zersetzung zu sieden, sondern verändert seine Zusammensetzung dabei, bis der Rückstand zu der wässerigen Salpetersäure geworden ist, welche ohne Aenderung der Zusammensetzung weiter verdampft. Das durch Krystallisation möglichst rein dargestellte Schwefelsäurehydrat SO_3, HO lässt schon bei gelindem Erwärmen etwas wasserfreie Schwefelsäure entweichen, und zuletzt bleibt ein constant bei 338° siedender Rückstand, welcher auf 1 Aequivalent SO_3, HO noch etwa $^1/_{12}$ Aequivalent Wasser enthält.

Sind in dem Wasser schwerer flüchtige oder nicht flüchtige Substanzen, die zu ihm chemische Verwandtschaft haben, gelöst, so muss, damit das Wasser unter Sieden verdampfe, durch die Spannkraft der Dämpfe ausser dem Luftdruck auch die Anziehung der gelösten Substanz zum Wasser überwunden werden; es tritt eine, je nach der Natur und der Menge der gelösten Substanz verschiedene Erhöhung des Siedepunkts ein. So wird der Siedepunkt des Wassers erhöht durch Beimischung von Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder verschiedenen Salzen. Eine Siedepunktserhöhung von

5°	10°	15°	20°	30°	40°	70° C.

wird z. B. durch Beimischung von

29,4	44,0	58,6	73,6	104,6	136,3	264,5 Thle. Chlorcalcium
50,4	85,0	117,5	148,1	209,5	274,7	Thle. salpeters. Kalk
47,7	98,8	153,7	212,6	Thle. salpeters. Natron		
78,3	185,9	310,2	Thle. salpeters. Kali			
30,5	59,9	Thle. Chlorammonium				
27,7	Thle. Chlornatrium					

zu 100 (Gewichts-) Theilen Wasser bewirkt. Einfachere Beziehungen zwischen der Siedepunktserhöhung und der Menge des beigemischten Salzes sind nicht erkannt*).

Solche Beziehungen scheinen indessen stattzufinden zwischen den verschiedenen Mengen eines und desselben dem Wasser beigemischten Salzes und den dadurch bewirkten Erniedrigungen der Spannkraft, welche sich

---

*) Bezüglich der Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers durch Salze u. a. hat man Beziehungen gefunden, welche hier angeführt werden mögen. Bei dem Gefrieren von Salzlösungen scheidet sich reines Eis aus, so lange die Lösung soviel Wasser enthält, dass das darin enthaltene Salz noch nach dem Ausfrieren eines Theils des Wassers gelöst bleiben kann. Salzlösungen können unter den ihnen zukommenden Gefrierpunkt — die Temperatur, wo sich Wasser in Form von Eis aus ihnen abscheiden kann — erkaltet werden, ohne dass sofort Eisbildung erfolgt (vergl. bei Wärmelehre in Abtheil. I, S. 206); tritt diese dann plötzlich ein, so erhebt sich die Temperatur nach dem Gefrierpunkt der noch vorhandenen Lösung. Um den Gefrierpunkt einer Salzlösung von bekannter Zusammensetzung genau zu bestimmen, ohne dass diese Zusammensetzung durch Ausscheidung einer grösseren Menge Eis erheblich abgeändert würde, ermittelt man vorläufig die Temperatur, bei welcher sich in solcher Lösung Eis bilden kann, ungefähr, kühlt dann eine solche Lösung um einige Zehntel eines Grades unter diese Temperatur ab, und setzt nun ein Körnchen Schnee zu, welches die Bildung von etwas Eis unter Erhöhung der Temperatur auf den wahren Gefrierpunkt bewirkt. Es ist für viele wässerige Salzlösungen gefunden worden, dass die Gefrierpunkts-Erniedrigung F (bei wieviel Graden unter 0^0 sich in der Salzlösung Eis bilden kann) der auf eine und dieselbe Menge Wasser kommenden Menge wasserfreien Salzes proportional ist. So ist z. B. für eine Lösung, welche enthält auf 100 Thle. Wasser

2 8 14 Thle. NaCl; $F = 1{,}2^0\ 4{,}8^0\ 8{,}4^0$ — oder 2 8 16 Thle. NaO,NO_5; $F = 0{,}7^0\ 2{,}9^0\ 5{,}6^0$ — oder 6 12 Thle. NH_4Cl $F = 3{,}9^0\ 7{,}8^0$

gefunden worden. Aber für andere Lösungen findet dies nicht statt, sondern F kann hier als der auf 100 Thle. Lösungswasser kommenden Menge eines nach festem Verhältniss zusammengesetzten Hydrats des Salzes proportional betrachtet werden. So z. B. zeigt sich für die Lösungen von Chlorcalcium, bei welchen gefunden wurde für einen Gehalt

von	2	8	18	Thln.	CaCl	auf 100 Thle. Wasser
oder (vergl. S. 32)	von 4,0	17,2	43,0	„	CaCl + 6HO	
	$F = 0{,}9^0$	$3{,}9^0$	$10{,}0^0$,			

F nicht genau den Mengen wasserfreien Chlorcalciums, wohl aber den Mengen des nach dem Aequivalentverhältniss CaCl + 6HO zusammengesetzten Hydrats dieses Salzes proportional. Für mehrere Salze, Säuren und Alkalien hat man untersucht, dem Gehalt an welchem Hydrat von ihnen sich die Erniedrigungen des Gefrierpunktes des Wassers in ihren Lösungen proportional zeigen. Für manche Salze (so z. B. für Chlornatrium) hat man gefunden, dass diese Erniedrigungen für gewisse Concentrationen dem Gehalt an wasserfreiem Salz, für andere Concentrationen dem Gehalt an einem Hydrat proportional sind; für andere, dass diese Erniedrigungen für verschiedene Concentrationen dem Gehalt an verschiedenen Hydraten proportional sind. Die so ermittelten Beziehungen sind brauchbar, einen empirischen Ausdruck dafür abzugeben wie der Gefrierpunkt einer Lösung von dem Gehalt an gelöster Substanz abhängt; aber sie dürfen nicht betrachtet werden als sichere Anhaltspunkte zur Schlussfolgerung, mit wieviel Aeq. Wasser zu einer Verbindung nach festem Verhältniss vereinigt der gelöste Körper als näherer Bestandtheil in der Lösung enthalten sei. Es ist für Temperaturen, bei welchen Verbindungen des schwefelsauren Natrons mit Wasser nach festen Verhältnissen unzweifelhaft existiren können, nicht wahrscheinlich, dass schwefelsaures Natron in Wasser als wasserfreies Salz gelöst sei, obgleich die Gefrierpunkts-Erniedrigungen den auf 100 Thle. Wasser kommenden Mengen wasserfreien schwefelsauren Natrons proportional gefunden wurden. Eben so wenig ist es wahrscheinlich, dass in wässeriger

für die Dämpfe aus solchen Lösungen im Vergleich zu dem Dampf aus reinem Wasser ergeben. Es ist z. B. für 76,2° C. die Spannkraft des Dampfes aus einer Lösung von 5 Thln. schwefelsaures Natron auf 100 Thle. Wasser = 300,0^{mm} Quecksilberhöhe, die des Dampfes aus einer Lösung von 25 Thln. schwefelsaures Natron auf 100 Thle. Wasser = 286,2^{mm} gefunden worden, während die des Dampfes aus reinem Wasser bei dieser Temperatur = 303,4^{mm} ist; die Spannkrafts-Erniedrigungen △, für die erstere Lösung = 303,4 — 300,0 = 3,4^{mm} und für die zweite = 303,4 — 286,2 = 17,2^{mm}, verhalten sich sehr nahe wie die Mengen wasserfreien Salzes (5 : 25 oder 1 : 5), welche in den Lösungen einer und derselben Menge Wasser beigemischt sind. Aehnliches gilt annähernd für die Lösungen desselben Salzes auch für andere Temperaturen (für 95,8° ist z. B. △ für die erstere der eben erwähnten Lösungen von schwefelsaurem Natron = 8,1^{mm} und für die zweite = 38,0^{mm} gefunden) und für die Lösungen vieler anderer Salze (△ ist z. B. gefunden für Lösungen von 10 und von 30 Thln. salpetersaures Natron auf 100 Thle. Wasser für 51,5° = 3,3^{mm} und 9,9^{mm}, für 92,6° = 20,5 und 62,3^{mm}; oder für Lösungen von 10 und von 20 Thln. Chlorkalium auf 100 Thle. Wasser △ für 62,5° = 7,3^{mm} und 14,4^{mm}, für 100,3° = 30,8^{mm} und 61,9^{mm}). Aber für mehrere Salze trifft diese Proportionalität zwischen den Spannkrafts-Erniedrigungen und den auf eine und dieselbe Menge Wasser kommenden Mengen wasserfreien Salzes nicht zu; △ ist z. B. gefunden für Lösungen mit 7,5 und mit 30,0 Thln. Chlorcalcium auf 100 Thle. Wasser für 60,0° = 5,3^{mm} und 28,7^{mm}, für 99,3° = 23,0^{mm} und 133,5^{mm}; diese Spannkrafts-Erniedrigungen verhalten sich nicht wie die zu 100 Thln. Wasser beigemischten Mengen wasserfreien Chlorcalciums (7,5 zu 30,0), wohl aber annähernd wie die zu 100 Thln. Wasser beigemischten Mengen Chlorcalciumhydrat Ca Cl + 6 HO; diese Mengen ergeben sich nämlich*) wie 15,8 zu 83,5. — Es geben diese Beziehungen zwischen den Erniedrigungen der Spannkraft des Wasserdampfs durch Beimischung von Salzen zum Wasser und den Mengen der Salze, diese als wasserfreie Salze oder als bestimmte Hydrate betrachtet, indessen noch keine sicheren Anhaltspunkte für die Entschei-

---

Schwefelsäure ein Hydrat SO_3 + 10 HO und in wässerigem Ammoniak ein Hydrat NH_3 + 3 HO enthalten sei, wenn auch die für solche Flüssigkeiten beobachteten Gefrierpunkts-Erniedrigungen sich den auf 100 Thle. Wasser kommenden Mengen solcher Hydrate proportional ergaben.

Bei dem Zusammenbringen von Schnee mit einem Salze kann die Temperaturerniedrigung nie unter den Gefrierpunkt einer mit diesem Salze gesättigten Lösung herabgehen. Wenn für ein Salz die Aenderung seiner Löslichkeit mit der Temperatur und die Beziehung zwischen dem Salzgehalt der Lösung und der Erniedrigung des Gefrierpunktes bekannt ist, lässt sich der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung ableiten. Eine solche Betrachtung hat z. B. für das Chlornatrium ergeben, dass der Gefrierpunkt einer gesättigten Lösung dieses Salzes bei — 21° liegt, und dieses ist auch die beim Vermischen von Chlornatrium und Schnee zu erzielende Temperaturerniedrigung; die am Längsten wirksame Kältemischung aus Chlornatrium und Schnee ist auch die nach solchem Verhältniss, nach welchem die beiden Körper eine bei — 21° gesättigte Lösung bilden (32 Thle. Chlornatrium auf 100 Thle. Schnee).

Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten und der Zusammensetzung bei Verbindungen nach festen Verhältnissen sind nicht erkannt.

*) Vergl. bezüglich der Umrechnung der Mengen wasserfreien Salzes, die in einer Lösung auf 100 Thle. Wasser kommen, auf die Mengen eines Hydrats des Salzes nach festem Verhältniss, welche in 100 Wasser gelöst sind, S. 32.

dung ab, welche Salze man in ihren wässerigen Lösungen bei gewissen Temperaturen als wasserfreie, und welche man als Hydrate, und mit welcher Zusammensetzung der letzteren, annehmen soll, da die auf diese Beziehungen gestützten Schlussfolgerungen mit Manchem, was man als ziemlich sicher festgestellt zu betrachten berechtigt ist, in Widerspruch stehen. Die Folgerung daraus z. B., dass man für den Dampf aus Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd die Spannkrafts-Verminderung dem Gehalt an wasserfreiem schwefelsaurem Kupferoxyd proportional gefunden hat: es sei in solchen Lösungen wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd, und nicht ein Hydrat desselben nach festem Verhältniss, als näherer Bestandtheil neben Lösungswasser anzunehmen, steht im Widerspruch mit dem, was für wahr zu halten man unter Anderem schon wegen der Wärmewirkungen beim Auflösen von wasserfreiem schwefelsaurem Kupferoxyd in Wasser Grund hat: dass das schwefelsaure Kupferoxyd bei gewöhnlicher Temperatur und bei noch beträchtlich höheren sich nicht als wasserfreies Salz, sondern als Hydrat in Wasser auflöst.

Hinsichtlich der Spannkraft der Dämpfe von Mischungen flüchtiger Substanzen vergl. S. 221 in Abtheil. I.

Beziehungen zwischen dem Aequivalentgewichte oder der Zusammensetzung und der specifischen Wärme.

Wie bei Wärmelehre, S. 191 in Abtheilung I. erörtert wurde, versteht man unter specifischer Wärme die Menge Wärme, welche ein Körper aufnimmt, wenn ein Gewichtstheil desselben um 1^0 wärmer wird. Die Zahlen, welche die specifische Wärme ausdrücken, beziehen sich auf die specifische Wärme des Wassers als Einheit; d. h. sie geben an, eine wie grosse Menge Wärme von 1 Gewichtstheil eines Körpers bei der Erwärmung desselben um 1^0 aufgenommen wird, die für die gleiche Erwärmung von 1 Gewichtstheil Wasser nöthige Wärmemenge = 1 gesetzt.

Man hat wahrgenommen, dass bei vielen festen unzerlegbaren Substanzen, s. g. chemischen Elementen, die specifische Wärme um so kleiner ist, je grösser das Aequivalentgewicht der Substanzen, und ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Eigenschaften ergiebt sich unverkennbar, wenn man aufsucht, wie grosse Wärmemengen zur Erwärmung um gleichviel Grade (um 1^0 C. z. B.) für chemisch-äquivalente Gewichtsmengen der verschiedenen Elemente nothwendig sind. Wenn die specifischen Wärmen — für Blei z. B. = 0,0314, für Schwefel = 0,2026 und für Selen = 0,0762 — und die Aequivalentgewichte — für Blei = 103,5, für Schwefel = 16 und für Selen = 39,7 — bekannt sind, lässt sich dieses leicht berechnen. Die Menge Wärme, welche 1 Gewichtstheil Wasser zur Erwärmung um 1^0 C. braucht, = 1 gesetzt, ist die zu gleicher Erwärmung nöthige Wärmemenge:

für 1 Gewichtstheil		also für		
Blei . . .	= 0,0314	103,5	Gewichtstheile (1 Aeq.)	= 3,25
Schwefel	= 0,2026	16	„ (1 Aeq.)	= 3,24
Selen . .	= 0,0762	39,7	„ (1 Aeq.)	= 3,03

Allgemein erhält man die Mengen Wärme, welche zu gleicher Erwärmung äquivalenter Gewichtsmengen verschiedener Substanzen nöthig sind, durch Multiplication der Aequivalentgewichtszahlen mit den Zahlen für die specifische Wärme, und die so sich ergebenden Producte sind in den eben angeführten Beispielen fast übereinstimmend.

Es zeigt sich dieses bei sehr vielen Elementen: die Producte aus den specifischen Wärmen in die Aequivalentgewichte sind nur sehr wenig diffe-

rirend, d. h. chemisch äquivalente Gewichtsmengen vieler Elemente nehmen bei gleicher Erwärmung nahezu gleiche Mengen Wärme auf.

Folgende Tabelle zeigt dies für eine grössere Anzahl von Elementen:

	Specifische Wärme.	Aeq.-Gew.	Product.
Magnesium . . .	0,2499	12	3,00
Aluminium	0,2143	13,7	2,94
Schwefel	0,2026	16	3,24
Eisen	0,1138	28	3,19
Kobalt	0,1070	29,5	3,16
Kupfer	0,0952	31,7	3,02
Zink	0,0956	32,6	3,12
Selen	0,0762	39,7	3,03
Palladium	0,0593	53,3	3,16
Cadmium	0,0567	56	3,18
Zinn	0,0562	59	3,32
Tellur	0,0474	64	3,03
Wolfram	0,0334	92	3,07
Platin	0,0324	98,7	3,20
Blei	0,0314	103,5	3,25

Aber diese Regelmässigkeit, dass das Product aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht bei vielen Elementen nahezu gleich gross ist, findet sich nicht bei allen Elementen wieder, wenn wir als Aequivalentgewichte die in der Tabelle S. 63 zusammengestellten nehmen. Man findet z. B. dieses Product für folgende Elemente nahezu doppelt so gross, als es sich für die vorhergehenden ergab:

	Specifische Wärme.	Aeq.-Gew.	Product.
Lithium	0,9408	7	6,59
Phosphor	0,1887	31	5,85
Arsen	0,0814	75	6,10
Silber	0,0570	108	6,26
Jod	0,0541	127	6,87
Antimon	0,0508	122	6,20
Gold	0,0324	197	6,38
Wismuth	0,0308	210	6,47

1 Aequivalentgewicht von einem dieser Elemente braucht also zur Erwärmung um eine gewisse Anzahl Grade fast genau doppelt so viel Wärme,

als 1 Aequivalentgewicht der in der vorhergehenden Tabelle zusammengestellten Elemente zu gleicher Erwärmung nöthig hat.

Es geht hieraus die Regelmässigkeit als eine annähernd statthabende hervor: Chemisch-äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Elemente bedürfen zu gleicher Erwärmung entweder gleich grosser Wärmemengen, oder doch solcher, welche zueinander in einem einfachen Verhältniss stehen. — Nennen wir thermische Aequivalente der Elemente diejenigen Mengen von ihnen, welche bei der Erwärmung um dieselbe Anzahl Grade gleichviel Wärme aufnehmen oder bei dem Erkalten um dieselbe Anzahl Grade gleichviel Wärme abgeben, so kann man diese Regelmässigkeit auch so ausdrücken: Chemisch-äquivalente Gewichtsmengen der Elemente sind häufig auch thermisch-äquivalente, und wo dies nicht der Fall ist, steht das chemische Aequivalentgewicht zu dem thermischen in einem einfachen Verhältniss. 32,6 Gewichtstheile Zink sind z. B. chemisch- und thermisch-äquivalent mit 56 Gewichtstheilen Cadmium; 32,6 Gewichtstheile Zink sind chemisch-äquivalent mit 108 Gewichtstheilen Silber, thermisch-äquivalent mit 54 Gewichtstheilen Silber. Setzen wir bei Schwefel, Zink, Kupfer und den anderen Elementen der ersten Tabelle (S. 215) das thermische Aequivalent dem chemischen gleich, so macht 1 chemisches Aequivalent Silber oder eines der anderen in der zweiten Tabelle genannten Elemente 2 thermische Aequivalente aus. Wir kommen auf diese Unterscheidung der thermischen Aequivalentgewichte der Elemente von den gewöhnlich angenommenen chemischen Aequivalentgewichten S. 218 zurück.

Die Regelmässigkeit, welche sich in Beziehung auf das Aequivalentgewicht und die specifische Wärme der Elemente zeigt, ist eine nur annähernd stattfindende. Nach den genauesten Bestimmungen dieser beiden Eigenschaften ergeben sich die Producte nicht gleich gross (oder nicht genau im Verhältnisse 1 zu 2 stehend), sondern nur annähernd gleich. Der Grund davon kann der sein, dass die Elemente noch nicht in vergleichbaren Zuständen auf ihre specifische Wärme untersucht wurden. Das chemische Aequivalentgewicht ist eine unwandelbare Grösse, aber die Grösse der specifischen Wärme hängt von mancherlei Umständen ab und wechselt mit denselben *).

Die specifische Wärme ist im Allgemeinen bei höheren Temperaturen grösser als bei niedrigeren, in der Nähe des Schmelzpunktes grösser als weit unter demselben (vergl. bei Wärmelehre, S. 194 in Abtheil. I.); für alle oben genannten Elemente ist aber die specifische Wärme für Temperaturen zwischen der gewöhnlichen mittleren Wärme und 100° C. bestimmt (für den Phosphor für Temperaturen zwischen 10° und 30° C.). Phosphor hat z. B. zwischen + 10° und 30° C. die specifische Wärme = 0,1887, zwischen — 78° und + 10° C. aber nur = 0,174. Blei hat zwischen + 10° und 100° C. die specifische Wärme = 0,0314, zwischen — 78° und + 10° C. nur = 0,0307. — Je nach der Modification kann die specifische Wärme

*) Es ist zu beachten, dass die für die festen und tropfbar-flüssigen Körper bestimmte specifische Wärme zwei verschiedene Wärmemengen in sich schliesst: die specifische Wärme bei ungeändertem Volum und die Ausdehnungswärme (vergl. bei Wärmelehre, S. 197 in Abtheil. I.), ohne dass bis jetzt für jene Körper jede einzelne dieser Wärmemengen sich bestimmen und beurtheilen liesse, welche Beziehungen zu dem Aequivalentgewicht etwa die specifische Wärme für constantes Volum ergäbe.

eine verschiedene sein, wie dies schon aus den Wärmewirkungen bei dem Uebergang aus der amorphen Modification in eine krystallinische (vergl. S. 117) oder aus einer krystallinischen Modification in eine andere (vergl. S. 124) hervorgeht; amorphes Selen muss, um eine gewisse Temperatur zu haben, eine grössere Menge Wärme in sich enthalten als krystallinisches*); monoklinometrisch-krystallisirter Schwefel muss, um eine gewisse Temperatur zu haben, mehr Wärme in sich enthalten als rhombischer, wie aus dem Freiwerden von Wärme bei dem Uebergang aus der ersteren in die letztere Modification ersichtlich ist. Phosphor hat, bei mittlerer Temperatur, in der gelben Modification die specifische Wärme 0,1887, in der rothen Modification aber = 0,170. Schon geringe Veränderungen eines Körpers können auf seine specifische Wärme grossen Einfluss haben; gehämmertes Kupfer hat die specifische Wärme = 0,0933, frisch ausgeglühtes = 0,0952.

Es ist wohl möglich, dass, wenn man alle diese Umstände in Rechnung ziehen und die specifische Wärme der Elemente für wirklich vergleichbare Zustände ermitteln könnte, die Producte aus dieser Eigenschaft in das Aequivalentgewicht genauer noch die oben besprochene Regelmässigkeit zeigen würden. Die specifische Wärme des Kaliums, bei mittleren Temperaturen bestimmt, welche dem Schmelzpunkte dieses Metalles (etwa 60° C.) nahe liegen, giebt mit dem Aequivalentgewichte des Kaliums multiplicirt ein Product, welches mit keinem der im Vorhergehenden gefundenen übereinstimmt; aber bei sehr niedrigen Temperaturen (— 78° bis 0°) hat das Kalium die specifische Wärme 0,17, und diese Zahl giebt mit dem Aequivalentgewicht (39,1) das Product 6,63, nahe übereinstimmend mit den Producten, welche sich für mehrere Elemente (vergl. S. 215) ergaben. So hat man auch die specifische Wärme des Natriums (welches bei 98° C. schmilzt) bei sehr niedrigen Temperaturen (— 34° bis + 7°) bestimmt, wo sie = 0,2934 gefunden wurde, welche Zahl mit dem Aequivalentgewicht des Natriums (23) das Product 6,75 ergiebt. — Es bleibt noch unentschieden, welcher Zusammenhang zwischen dem Aequivalentgewichte und der specifischen Wärme bei dem Kohlenstoff statt hat, welcher als Diamant die letztere Eigenschaft = 0,147, als Graphit = 0,200, als vegetabilische Kohle = 0,240 ergab, und bei dem Silicium, dessen specifische Wärme für den krystallisirten Zustand wie auch nach dem Schmelzen = 0,176 gefunden wurde.

Vergleichbar in Beziehung auf die specifische Wärme sind nur feste Körper untereinander, nicht aber feste mit flüssigen im Allgemeinen. Bei dem Quecksilber zwar ist die specifische Wärme des flüssigen (0,0333 zwischen der mittleren Temperatur und 100° C.) von der des festen (0,032 zwischen — 78° und — 40° C.) nicht viel verschieden, und das Product aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht (100) stellt das Quecksilber zu den Elementen in der ersten Tabelle auf S. 215. Aber z. B.

*) Wenigstens in der Nähe der Temperatur, bei welcher der Uebergang aus der amorphen in die krystallinische Modification stattfindet. Das amorphe Selen wird bei 90° C. noch nicht krystallinisch, aber bei 96° bis 97° C. tritt diese Umwandlung unter Wärmeentwickelung ein (vergl. S. 117). Zwischen 20° und 80° C. ist die specifische Wärme des amorphen Selens = 0,103, die des krystallinischen = 0,0762. Aber bei sehr niedrigen Temperaturen, zwischen — 20° und 0° C., ist die specifische Wärme beider Modificationen des Selens gleich gross, = 0,075.

bei dem Brom ist die specifische Wärme für den flüssigen Zustand zwischen + 13° und 58° C. = 0,1129, welche Zahl mit dem Aequivalentgewicht (80) multiplicirt ein Product (9,03) giebt, das sich bei keinem anderen Elemente wiederfindet. Die specifische Wärme des festen Broms ist hingegen, zwischen — 78° und — 20° C., = 0,0843 gefunden worden, und letztere Zahl giebt mit dem Aequivalentgewicht das Product 6,74, wonach das Brom, was die Beziehung zwischen Aequivalentgewicht und specifischer Wärme betrifft, sich wie das Jod verhält; wie bei diesem und den mit ihm in der zweiten Tabelle auf S. 215 zusammengestellten Elementen macht auch bei dem Brom, um uns des S. 216 erläuterten Ausdruckes zu bedienen, 1 chemisches Aequivalent 2 thermische aus.

Es ergab sich nämlich S. 215, dass die Elemente, wenn man ihnen die S. 63 angegebenen chemischen Aequivalentgewichte beilegt, in zwei Gruppen zerfallen. In der einen Gruppe von Elementen sind chemisch-äquivalente Gewichtsmengen derselben zugleich thermisch-äquivalente, und das Product aus der (für den festen Zustand bestimmten) specifischen Wärme in das (auf H = 1 bezogene) chemische Aequivalentgewicht ist = 3,0 bis 3,3 etwa. In einer zweiten Gruppe von Elementen sind auch chemisch-äquivalente Gewichtsmengen derselben zugleich thermisch-äquivalente, aber das Product aus der specifischen Wärme in das chemische Aequivalentgewicht ist = 6,0 bis 6,6 etwa. Chemisch-äquivalente Gewichtsmengen eines Elementes aus der ersten und eines aus der zweiten Gruppe sind aber nicht thermisch-äquivalent, sondern, wenn für das Element aus der ersten Gruppe chemisches und thermisches Aequivalent gleichgesetzt wird, ist für das Element aus der zweiten Gruppe 1 chemisches Aequivalent = 2 thermischen Aequivalenten.

Welche Elemente, immer bei Beibehaltung der S. 63 angegebenen chemischen Aequivalentgewichte, der ersten und welche der zweiten Gruppe zufallen, hat man für viele durch directe Bestimmung der specifischen Wärme für den festen Zustand ermittelt. Für andere (theilweise im festen Zustande noch gar nicht bekannte) hat man darauf, welcher Gruppe sie zuzutheilen seien, aus der Analogie, oder aus den gleich im Folgenden zu besprechenden Regelmässigkeiten, welche bezüglich der specifischen Wärme von Verbindungen erkannt sind, geschlossen. In der folgenden Uebersicht, wie sich die wichtigsten Elemente in die beiden Gruppen ordnen, sind die Elemente, für welche die Einreihung nur auf indirecter Schlussfolgerung beruht, in Klammern eingeschlossen.

In die erste Gruppe, wo das Product aus dem gewöhnlich angenommenen chemischen Aequivalentgewicht in die specifische Wärme = 3,0 bis 3,3 etwa ist, gehören: Aluminium, (Baryum), Blei, Cadmium, (Calcium), (Chrom), Eisen, Iridium, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, (Molybdän), Nickel, Osmium, Palladium, Platin, Quecksilber, Rhodium, (Sauerstoff?), Schwefel, Selen, (Strontium), Tellur, (Titan), Wolfram, Zink, Zinn.

In die zweite Gruppe, wo das Product aus dem gewöhnlich angenommenen chemischen Aequivalentgewicht in die specifische Wärme = 6,0 bis 6,6 etwa ist, gehören: Antimon, Arsen, Brom, (Chlor), (Fluor), Gold, Jod, Kalium, Lithium, Natrium, Phosphor, Silber, (Stickstoff), Thallium, (Wasserstoff), Wismuth.

Die chemischen Aequivalentgewichte mehrerer Elemente, welche in

der zweiten Gruppe stehen, sind nur unsicher bestimmt. So sind z. B. für Antimon, Arsen, Gold, Phosphor, Stickstoff, Wismuth (wie für mehrere dieser Körper schon S. 60 f. erinnert wurde) die ihnen gewöhnlich (so auch S. 63) beigelegten chemischen Aequivalentgewichte mehr conventionelle, als dass sicher nachgewiesen wäre, die durch diese Zahlen ausgedrückten Mengen der genannten Elemente seien wirklich mit H = 1 Gewichtstheil Wasserstoff oder O = 8 Gewichtstheilen Sauerstoff chemisch-äquivalent. Wenn sonst Nichts im Wege stände, Identität der chemischen und der thermischen Aequivalente allgemein anzunehmen, so würde weniger dagegen zu erinnern sein, für die eben genannten Elemente die chemischen Aequivalentgewichte nur halb so gross anzunehmen, als dies gewöhnlich geschieht, Sb = 61, As = 37,5 u. s. w. zu setzen (dann natürlich auch die Formel des Antimonoxyds Sb_2O_3, die der arsenigen Säure As_2O_3, die der Arsensäure As_2O_5 u. s. w. zu schreiben); es würden damit diese Elemente sich denen der ersten Gruppe anreihen. Aber in der zweiten Gruppe stehen auch Elemente, welchen die ihnen gewöhnlich beigelegten chemischen Aequivalentgewichte, gerade im Vergleich zu denen von Elementen der ersten Gruppe, unzweifelhaft zukommen. Es ist unbestreitbar, dass mit 12 Gewichtstheilen Magnesium 7 Gewichtstheile Lithium, mit 103,5 Gewichtstheilen Blei 108 Gewichtstheile Silber, mit 16 Gewichtstheilen Schwefel 80 Gewichtstheile Brom chemisch-äquivalent sind. Diese chemisch äquivalenten Mengen sind aber nach dem Vorhergehenden nicht thermisch-äquivalent; die Verschiedenheit der Elemente, was den Zusammenhang zwischen der specifischen Wärme und dem chemischen Aequivalentgewicht betrifft, oder das Zerfallen der Elemente in dieser Beziehung in mehrere Gruppen ist etwas nicht zu Beseitigendes.

Man hat, ähnlich wie auf die Beziehungen des chemischen Aequivalentgewichtes zum specifischen Gewichte für den Gas- oder Dampfzustand (vergl. S. 158 ff.), so auch auf die Beziehungen des chemischen Aequivalentgewichtes zur specifischen Wärme für den festen Zustand die Bestimmung des wahren Atomgewichtes der Elemente basiren wollen, wiederum unter der Annahme, es könnten auch 2 Atomgewichte eines Elementes mit 1 Atomgewicht eines anderen chemisch-äquivalent sein. Als Atomgewichte der Elemente wurden hierbei diejenigen, in einfachen Beziehungen zu den chemischen Aequivalentgewichten stehenden Mengen derselben angenommen, welche S. 216 als thermische Aequivalente bezeichnet wurden. Die thermischen Aequivalente (sie sind im Folgenden unter den mit Cursivschrift gedruckten Zeichen der Elemente verstanden) sind, wenn man die S. 218 gegebene Eintheilung in zwei Gruppen auf Grund der den Elementen gewöhnlich beigelegten chemischen Aequivalentgewichte annimmt, leicht aus den letzteren abzuleiten: für die Elemente der ersten Gruppe sind die thermischen Aequivalente den chemischen gleich (Al = Al = 13,7, S = S = 16 u. s. w.), für die Elemente der zweiten Gruppe sind die thermischen Aequivalente halb so gross wie die chemischen

($Sb = \frac{1}{2}$ Sb $= \frac{1}{2} . 122 = 61$, $K = \frac{1}{2}$ K $= \frac{1}{2} . 39{,}1 = 19{,}55$ u. s. w.).

Formeln, welche nach thermischen Aequivalenten der Elemente — oder was dasselbe ist, nach Atomgewichten der Elemente, welche auf die specifische Wärme basirt sind — geschrieben sind, weichen natürlich häufig von den bisher gebrauchten, nach chemischen Aequivalenten geschriebenen ab. Es ist die Formel der Magnesia MgO, des Lithions Li_2O, des Blei-

oxyds PbO, des Silberoxyds Ag_2O, die des Quecksilberchlorürs Hg_2Cl_2, die des Quecksilberchlorids $HgCl_2$, die des Chlorbleies $PbCl_2$ u. s. w. — Die nach thermischen Aequivalenten geschriebenen Formeln kommen manchmal mit den nach den Atomgewichten, welche aus den specifischen Gewichten für den Gas- oder Dampfzustand abgeleitet sind, geschriebenen (vergl. S. 158 ff.) überein, manchmal aber auch nicht. Quantitäten verschiedener Elemente, welche im Gas- oder Dampfzustand denselben Raum erfüllen, sind nicht immer im festen Zustand thermisch-äquivalent; denselben Raum erfüllen z. B. im Dampfzustand nach S. 163 31 Gewichtstheile Phosphor, 40 Gewichtstheile Brom und 50 Gewichstheile Quecksilber, aber thermisch-äquivalent sind 31 Gewichtstheile Phosphor, 80 Gewichtstheile Brom und 200 Gewichtstheile Quecksilber. — Verbindungen, welche bei nach thermischen Aequivalenten geschriebenen Formeln als analog zusammengesetzte erscheinen, sind, wie aus dem Vorhergehenden erhellt, nicht immer solche, welche nach demselben Verhältniss der chemischen Aequivalentgewichte zusammengesetzt sind; und umgekehrt. (K_2O und Cu_2O entsprechen ja KO und Cu_2O; NaCl und CaCl entsprechen Na_2Cl_2 und $CaCl_2$.) Aber bemerkenswerth ist, dass isomorphen Verbindungen im Allgemeinen analoge Zusammensetzung auch nach den nach thermischen Aequivalenten geschriebenen Formeln zukommt, und dass dies selbst für einige isomorphe Verbindungen der Fall ist, welchen die nach den gewöhnlich angenommenen chemischen Aequivalentgewichten der Elemente geschriebenen Formeln Analogie der Zusammensetzung nicht zugestehen; so erhalten die S. 150 besprochenen isomorphen Verbindungen $Cu_2Cu_2S_2$ und Cu_2AgS_2 und KO, Mn_2O_7 u. KO, ClO_7 die Formeln $Cu_2Cu_2S_2$ u. $Cu_2Ag_2S_2$ und K_2O, Mn_2O_7 u. K_2O, Cl_2O_7. Und Aehnliches ergiebt sich für andere gleichgestaltige Verbindungen; wir kommen darauf im letzten Abschnitte dieses Buches noch einmal zurück.

Die auf die specifische Wärme der Elemente basirten Annahmen für die Atomgewichte derselben und die diesen Annahmen entsprechende Schreibart der Formeln sind bisher weniger in Aufnahme gekommen, weil hier das für die chemischen Zwecke als das Wichtigste Betrachtete: Versinnlichung der chemischen Aequivalentverhältnisse, nicht unmittelbar hervortritt. Wie bei den neueren Ansichten über die Atomgewichte der Elemente auch die specifische Wärme Berücksichtigung findet, wird auch in dem letzten Abschnitte dieses Buches besprochen werden.

Die Producte aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht ergeben sich bei Verbindungen im Allgemeinen unter einander verschieden und anders, als dies bei den Elementen der Fall war*). Bei vielen analogen Verbindungen, wenn dieselben feste Körper sind, ergiebt sich das Pro-

*) Bei den verschiedenen Verbindungen ergeben sich die Producte aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht im Allgemeinen ungleich, bei complicirter zusammengesetzten Verbindungen anders als bei einfacher zusammengesetzten, nur bei Verbindungen derselben Ordnung häufig nahezu gleich. Für die s. g. chemischen Elemente — welche, wie S. 1 erinnert wurde, nur als unzerlegte, nicht aber als absolut unzerlegbare Körper zu betrachten sind — ergeben sich diese Producte sehr vielfach nahezu gleich. Man kann hieraus schliessen, dass, wenn die s. g. chemischen Elemente selbst noch zusammengesetzt sind, die chemische Zerlegungskunst, welche die Zusammensetzung dieser Elemente nicht mehr angeben kann, im Allgemeinen an Verbindun-

duct aus der specifischen Wärme*) in das Aequivalentgewicht nahezu gleich; d. h. äquivalente Mengen von ihnen nehmen bei Erwärmung um gleichviel Grade nahezu gleiche Wärmemengen auf. Es ist dies der Fall für solche Verbindungen, welche analoge Zusammensetzung nach thermischen, nicht nach chemischen, Aequivalenten besitzen.

Die Producte aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht ergeben sich z. B. annähernd gleich bei den Oxyden:

Formel.	Specifische Wärme.	Aeq.-Gew.	Product.
Mg O*) o. *Mg O***)	0,2439	20	4,88
Mn O *Mn O*	0,1570	35,5	5,57
Cu O *Cu O*	0,1420	39,7	5,64
Zn O *Zn O*	0,1248	40,6	5,07
Hg O *Hg O*	0,0518	108	5,59
Pb O *Pb O*	0,0512	111,5	5,71

*) nach chemischen, **) nach thermischen Aequivalenten geschrieben.

wie auch bei folgenden:

$Ti O_2$ o. $Ti O_2$	0,1716	41	7,04
$Sn O_2$ $Sn O_2$	0,0932	75	6,99

Die in dem Vorstehenden verglichenen Oxyde sind nach chemischen und nach thermischen Aequivalenten der Elemente analog zusammengesetzt. Dass dies nicht immer der Fall ist, erhellt aus der Vergleichung folgender Gruppen von Oxyden:

$Mo O_3$ o. $Mo O_3$	0,1324	72	9,53
$W O_3$ $W O_3$	0,0798	116	9,26
$As O_3$ $As_2 O_3$	0,1278	99	12,65
$Sb O_3$ $Sb_2 O_3$	0,0901	146	13,15
$Bi O_3$ $Bi_2 O_3$	0,0605	234	14,16
$Cr_2 O_3$ $Cr_2 O_3$	0,1796	77,4	13,90
$Fe_2 O_3$ $Fe_2 O_3$	0,1700	80	13,60

Die zweite Gruppe, welche nach den gewöhnlich angenommenen chemischen Aequivalenten der darin enthaltenen Metalle mit der ersten, nach

gen gleicher Ordnung ihre Grenze findet. Nach den Beziehungen der specifischen Wärme zum Aequivalentgewicht sind, falls die s. g. Elemente selbst noch zusammengesetzte Körper sein sollten, nicht etwa nur analoge unzerlegte Substanzen, wie verschiedene Metalle, sondern auch solche Substanzen von ganz verschiedenem Verhalten und Charakter (z. B. alle in der S. 215 oben gegebenen Tabelle stehenden) Verbindungen gleicher Ordnung.

*) Die specifische Wärme einer Verbindung kann auch wieder für verschiedene Modificationen eine etwas verschiedene sein. Für künstlich dargestelltes Eisenoxyd z. B. wurde nach schwachem Glühen desselben die specifische Wärme = 0,176, nach wiederholtem starken Glühen = 0,168 gefunden.

den thermischen Aequivalenten mit der dritten analoge Zusammensetzung hat, zeigt das Product aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht, wie es auch der dritten Gruppe (nicht, wie es der ersten) zukommt.

Aehnliches zeigt sich in vielen Fällen. So z. B. bei der Vergleichung der Schwefelverbindungen:

Formel.		Specifische Wärme.	Aeq.-Gew.	Product.
Fe S	o. *Fe S*	0,1357	44	5,97
Co S	*Co S*	0,1251	45,5	5,69
Zn S	*Zn S*	0,1230	48,6	5,98
Sn S	*Sn S*	0,0837	75	6,28
Hg S	*Hg S*	0,0512	116	5,94
Pb S	*Pb S*	0,0509	119,5	6,08
Ag S	$Ag_2 S$	0,0746	124	9,25
Cu_2 S	$Cu_2 S$	0,1212	79,4	9,62

oder bei der Vergleichung der Chlorverbindungen:

Mg Cl	o. *Mg* Cl_2	0,1946	47,5	9,24
Ca Cl	*Ca* Cl_2	0,1642	55,5	9,11
Zn Cl	*Zn* Cl_2	0,1362	68,1	9,28
Ba Cl	*Ba* Cl_2	0,0896	104	9,32
Hg Cl	*Hg* Cl_2	0,0689	135,5	9,34
Pb Cl	*Pb* Cl_2	0,0664	139	9,23
Li Cl	Li_2 Cl_2	0,2821	42,5	11,99
Na Cl	$Na_2 Cl_2$	0,2140	58,5	12,52
K Cl	K_2 Cl_2	0,1730	74,6	12,91
Ag Cl	Ag_2 Cl_2	0,0911	143,5	13,07
Cu_2 Cl	Cu_2 Cl_2	0,1383	98,9	13,68
Hg_2 Cl	Hg_2 Cl_2	0,0521	235,5	12,27

Das Product ist annähernd dasselbe bei den nach thermischen Aequivalenten analog zusammengesetzten Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen. Beispiele, zur Vergleichung mit den eben genannten Chlorverbindungen und unter sich, bieten:

Pb Br	o. *Pb* Br_2	0,0533	183,5	9,78
Ag Br	$Ag_2 Br_2$	0,0739	188	13,89
K Br	$K_2 Br_2$	0,1132	119,1	13,48

Formel.		Specifische Wärme.	Aeq.-Gew.	Product.
Pb J	o. $Pb\ J_2$	0,0427	230,5	9,84
Hg J	$Hg\ J_2$	0,0420	227	9,53
Ag J	$Ag_2 J_2$	0,0616	235	14,47
Na J	$Na_2 J_2$	0,0868	150	13,02
K J	$K_2 J_2$	0,0819	166,1	13,60
Hg_2 J	$Hg_2 J_2$	0,0395	327	12,92
Cu_2 J	$Cu_2 J_2$	0,0687	190,4	13,08

Ebenso zeigt sich für sauerstoffhaltige Salze bei analoger Zusammensetzung nach thermischen Aequivalenten annähernde Gleichheit des Products aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht:

Ca O, $C O_2$	o. $Ca\ O, C\ O_2$	0,2085	50	10,43
Ba O, $C O_2$	$Ba\ O, C\ O_2$	0,1104	98,5	10,87
Na O, $C O_2$	$Na_2\ O, C\ O_2$	0,2728	53	14,46
K O, $C O_2$	$K_2\ O, C\ O_2$	0,2162	69,1	14,94
Mg O, $S O_3$	$Mg\ O, S\ O_3$	0,2216	60	13,30
Sr O, $S O_3$	$Sr\ O, S\ O_3$	0,1428	91,8	13,11
Pb O, $S O_3$	$Pb\ O, S\ O_3$	0,0872	151,5	13,21
Na O, $S O_3$	$Na_2\ O, S\ O_3$	0,2312	71	16,42
K O, $S O_3$	$K_2\ O, S\ O_3$	0,1901	87,1	16,56
K O, Cr O_3	$K_2\ O, Cr\ O_3$	0,1850	97,8	18,09
Ca O, P O_5	$Ca\ O, P_2\ O_5$	0,1992	99	19,72
Ba O, N O_5	$Ba\ O, N_2\ O_5$	0,1523	130,5	19,87
Ag O, N O_5	$Ag_2\ O, N_2\ O_5$	0,1435	170	24,39
K O, N O_5	$K_2\ O, N_2\ O_5$	0,2388	101,1	24,14
K O, Cl O_5	$K_2\ O, Cl_2\ O_5$	0,2096	122,6	25,70
3 Pb O, P O_5	$3\ Pb\ O, P_2\ O_5$	0,0798	405,5	32,36
3 Pb O, As O_5	$3\ Pb\ O, As_2\ O_5$	0,0728	449,5	32,72

Da für Verbindungen, welche analoge Zusammensetzung nach thermischen Aequivalenten der Elemente haben, die Producte (P) aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht nahezu gleich sind, so müssen sich auch bei Vergleichungen solcher Verbindungen, deren nach thermischen Aequivalenten geschriebene Formeln denselben Unterschied zeigen, nahezu gleiche Differenzen dieser Producte ergeben. So z. B. wenn man für die Chlorverbindungen von Natrium und Kalium im Vergleich zu den

schwefelsauren oder den salpetersauren Salzen derselben Metalle die Differenzen jener Producte sucht:

$Na_2\,O, S\,O_3$:	$P = 16{,}42$	3,90	$K_2\,O, S\,O_3$:	$P = 16{,}56$	3,65
$Na_2\,Cl_2$	12,52		$K_2\,Cl_2$	12,91	
$Na_2\,O, N_2\,O_5$	23,65	11,13	$K_2\,O, N_2\,O_5$	24,14	11,23

und dieselbe Differenz der Producte zeigt sich bei gleichem Zusammensetzungsunterschied häufig selbst noch bei Verbindungen, deren entsprechende Bestandtheile einer anderen thermischen Gruppe (S. 218), als die der erstverglichenen, angehören. So z. B. findet sich die Differenz, welche sich eben für Salze ergab, deren eines $O, S\,O_3$ an der Stelle von Cl_2 in dem andern enthält, auch bei der Vergleichung von:

$Pb\,O, S\,O_3$:	$P = 13{,}21$	3,98	$Sr\,O, S\,O_3$:	$P = 13{,}11$	3,60
$Pb\,Cl_2$	9,23		$Sr\,Cl_2$	9,51	

Darüber, wie die specifische Wärme einer einzelnen Verbindung von der Zusammensetzung derselben abhängt, ist nur wenig Sicheres bekannt. Für viele Verbindungen ist das Product P aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht annähernd gleich der Summe der Producte, welche sich für die darin enthaltenen Elemente aus den specifischen Wärmen und den Aequivalentgewichten derselben ergeben; oder, wenn man die Formeln nach thermischen Aequivalenten schreibt: der Quotient $\frac{P}{Z}$, wo Z die Anzahl der in 1 Aequivalentgewicht der Verbindung enthaltenen thermischen Aequivalente der Bestandtheile bedeutet, ist annähernd eben so gross wie das Product aus der specifischen Wärme und dem thermischen Aequivalentgewicht bei den Elementen, d. i. (für die hier angenommenen Aequivalentgewichte) = 3,0 bis 3,3 etwa. So ist $\frac{P}{Z}$ bei den Schwefelmetallen (S. 222) $MeS = \frac{5{,}7}{2}$ bis $\frac{6{,}1}{2} = 2{,}9$ bis 3,1, bei $Me_2\,S = \frac{9{,}3}{3}$ bis $\frac{9{,}6}{3} = 3{,}1$ bis 3,2, bei den Chlormetallen (S. 222) $Me\,Cl_2 = \frac{9{,}1}{3}$ bis $\frac{9{,}3}{3} = 3{,}0$ bis 3,1, bei $Me_2\,Cl_2 = \frac{12{,}0}{4}$ bis $\frac{13{,}7}{4} = 3{,}0$ bis 3,4, und für die Jod- und die Brommetalle trifft diese Regelmässigkeit auch zu. Aber für die Oxyde (S. 221) und die sauerstoffhaltigen Salze (S. 223) bewährt sich diese Regelmässigkeit nicht*), wenn man das thermische Aequivalent des Sauerstoffs dem chemischen gleichsetzt (den Sauerstoff zu dem Schwefel in die erste Gruppe der Elemente stellt, wie dies S. 218 geschehen). Eine allgemeinere

*) Man hat es als ein Zutreffen der oben besprochenen Regelmässigkeit betrachten wollen, dass für das Wasser $H_2\,O$, für welches die specifische Wärme = 1 und das Aequivalentgewicht = 9, der Quotient $\frac{P}{Z} = \frac{9}{3} = 3$ sich ergiebt. Aber es wäre hier, wo es sich um die specifische Wärme fester Körper handelt, nicht die des Wassers, sondern die des Eises in Rechnung zu nehmen, und die letztere ist nur halb so gross als die erstere.

Regelmässigkeit bezüglich der Abhängigkeit der specifischen Wärme einer chemischen Verbindung von ihrer Zusammensetzung, welche alle Klassen von Verbindungen umfasst, ist noch nicht erkannt.

Für analoge flüssige Verbindungen ist ein Zusammenhang zwischen der specifischen Wärme*) und dem Aequivalentgewicht noch nicht in der Art nachgewiesen, wie dieses für die festen Verbindungen dargelegt wurde. In einzelnen Fällen, namentlich bei analogen unorganischen Verbindungen, ergeben sich die Producte aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht allerdings nahezu gleich, so z. B. bei:

Formel.		Specifische Wärme.	Aeq.-Gew.	Product.
$TiCl_2$	o. $Ti\,Cl_4$	0,1915	96	18,4
$SnCl_2$	$Sn\,Cl_4$	0,1476	130	19,2
PCl_3	$P_2\,Cl_6$	0,2092	137,5	28,8
$AsCl_3$	$As_2\,Cl_6$	0,1760	181,5	31,9

Aber bei anderen flüssigen Verbindungen, namentlich bei den zahlreichen analogen Substanzen, welche der organischen Chemie angehören, finden solche Beziehungen, wie die bisher besprochenen, bestimmt nicht statt. Für solche flüssige Verbindungen ändert sich übrigens auch die specifische Wärme mit der Temperatur; darüber, wie gross die Aenderung sei, oder für welche Temperaturen verschiedene flüssige Verbindungen bezüglich der specifischen Wärme vergleichbar seien, ist Nichts bekannt. Für denselben Temperaturumfang, zwischen 20° und 40° C., ist die specifische Wärme für folgende Gruppen analoger flüssiger Verbindungen aus der organischen Chemie ermittelt:

		Specifische Wärme.	Aeq.-Gew.	Product.
Holzgeist	$C_2\,H_4\,O_2$	0,645	32	20,6
Alkohol	$C_4\,H_6\,O_2$	0,615	46	28,3
Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$	0,564	88	49,6
Ameisensäure	$C_2\,H_2\,O_4$	0,536	46	24,7
Essigsäure	$C_4\,H_4\,O_4$	0,509	60	30,5
Buttersäure	$C_8\,H_8\,O_4$	0,503	88	44,3
Ameisens. Aethyl	$C_6\,H_6\,O_4$	0,513	74	38,0
Essigs. Methyl	$C_6\,H_6\,O_4$	0,507	74	37,5
Essigs. Aethyl	$C_8\,H_8\,O_4$	0,496	88	43,6
Butters. Methyl	$C_{10}H_{10}O_4$	0,487	102	49,7
Valerians. Methyl	$C_{12}H_{12}O_4$	0,491	116	56,8

*) Vergl. die Anmerkung zu S. 216.

In jeder dieser Reihen entspricht einem Unterschied der Formeln um C_2H_2 eine Differenz der Producte um 6 bis 7 etwa. Nahezu gleiche Producte (und gleiche specifischen Wärmen) ergeben sich nicht nur für isomere Verbindungen von ähnlicher chemischer Constitution, wie ameisensaures Aethyl und essigsaures Methyl, sondern auch für solche von so verschiedenem Character wie Buttersäure und essigsaures Aethyl. Nahezu gleiche Differenzen zwischen den Producten ergeben sich bei der Vergleichung von Gliedern der verschiedenen Reihen bei gleichem Unterschied der Formeln; z. B. bei Vergleichung der Säuren mit einer C_4H_4 mehr enthaltenden Aetherart (dem Aethyläther der Säure oder einer isomeren Aetherart):

Säure:	$C_2H_2O_4$	24,7	$C_4H_4O_4$	30,5	$C_8H_8O_4$	44,3
Aetherart:	$C_6H_6O_4$	38,0	$C_8H_8O_4$	43,6	$C_{12}H_{12}O_4$	56,9
Differenz:		13,3		13,1		12,6

Aber eine genauere Erkenntniss und Feststellung dieser auch hier sich nur annäherungsweise zeigenden Regelmässigkeiten ist noch nicht erlangt.

Für gas- und dampfförmige Körper ist ein solcher Zusammenhang zwischen der specifischen Wärme und dem Aequivalentgewicht, wie er für die festen Körper besprochen wurde, für einige Fälle erkannt; doch zeigt er sich auch hier bei Weitem nicht so allgemein, wie dies für die festen Körper der Fall war.

Die folgende Tabelle enthält die unzerlegbaren Gase, deren specifische Wärme (für constanten Druck bestimmt; vgl. S. 195 ff. in Abtheil. I) bekannt ist:

	Specifische Wärme.	Aeq.-Gew.	Product.
Sauerstoff	0,2182	8	1,746
Stickstoff	0,2440	14	3,416
Wasserstoff . . .	3,4046	1	3,405
Chlor	0,1214	35,5	4,310
Brom	0,0552	80	4,416

Das Product aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht ist bei Sauerstoffgas halb so gross, als bei Stickstoff und bei Wasserstoff; das Product ist für die letzteren Gase gleich. 1 Aeq. Sauerstoffgas braucht zur Erwärmung um eine bestimmte Anzahl Grade eine halb so grosse Wärmemenge, wie 1 Aeq. Stickstoffgas oder Wasserstoffgas. Wie S. 163 erörtert wurde, erfüllt bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck 1 Aeq. Sauerstoffgas einen halb so grossen Raum wie 1 Aeq. Stickstoffgas oder Wasserstoffgas. Es folgt hieraus, dass gleiche Volume Sauerstoffgas

Stickstoffgas und Wasserstoffgas zu gleicher Erwärmung und unter constantem Druck nahezu dieselbe Menge Wärme brauchen. Gleiche Volume dieser drei Gase, oder 2 chem. Aeq. Sauerstoff und 1 chem. Aeq. Stickstoff oder Wasserstoff, sind thermisch äquivalent. — Ein gleiches Resultat ergiebt sich für Chlorgas und Bromdampf, doch weichen die für diese Körper sich ergebenden Producte von den für Stickstoffgas und Wasserstoffgas gefundenen ab.

Auch bei analogen gas- und dampfförmigen Verbindungen zeigen sich manchmal solche Beziehungen; es ist z. B.:

	Formel.	Specifische Wärme.	Aeq.-Gew.	Product.
Wasser	HO	0,4750	9	4,28
Schwefelwasserstoff . .	HS	0,2423	17	4,12
Titanchlorid	$TiCl_2$	0,1263	96	12,12
Zinnchlorid	$SnCl_2$	0,0939	130	12,21
Chloräthyl	C_4H_5Cl	0,2737	64,5	17,65
Bromäthyl	C_4H_5Br	0,1816	109	19,79

Ein Aequivalent Wasserdampf braucht hiernach zur Erwärmung (unter constantem Druck) um eine bestimmte Anzahl Grade nahezu dieselbe Wärmemenge, wie 1 Aeq. Schwefelwasserstoffgas, und dieses gilt auch für gleiche Volume beider Körper, da äquivalente Mengen von ihnen gleich grosse Räume erfüllen. Dasselbe Resultat ergiebt sich für Titanchlorid und Zinnchlorid, und für Chloräthyl und Bromäthyl. — Doch sind es nur vereinzelte Fälle, wo sich bei gas- und dampfförmigen Verbindungen solche Erinnerungen an die Regelmässigkeit zeigen, welche bei festen Verbindungen viel allgemeiner statt hat.

Theoretische Betrachtungen (vergl. S. 199 ff. in Abtheil. I, bei specifischer Wärme der Gase) haben zu dem Resultate geführt, dass mit Wahrscheinlichkeit die specifische Wärme c' gleicher Volume aller unzerlegbaren Gase bei constantem Volum derselben gleich gross anzunehmen sei, und zwar $= 0{,}168$ nach den für atmosphärische Luft (ein Gemische zweier unzerlegbarer Gase) ausgeführten Bestimmungen*); ferner dass für gasförmige Verbindungen, in welchen sich m Volume gasförmiger Bestandtheile zu n Volumen der Verbindung vereinigt haben, dieselbe specifische Wärme $c' = 0{,}168 \cdot \frac{m}{n}$ sei. $c' + 0{,}415 \cdot 0{,}168$ (wo $0{,}415 \cdot 0{,}168$ die

*) Wenn die Volume der Gase so gross angenommen werden, wie das von der Gewichtseinheit atmosphärischer Luft erfüllte Volum ist, und die specifische Wärme der Gewichtseinheit Wasser $= 1$ gesetzt wird.

Wärmemenge ausdrückt, welche für die Ausdehnung der verglichenen Gasvolume bei dem Erwärmen, so dass der Druck constant bleibt, aufgenommen wird) giebt c die specifische Wärme gleicher Volume bei constantem Druck, und hieraus lässt sich, wenn d das (S. 163 angegebene) specifische Gewicht der Gase bezeichnet, $s = \frac{c}{d}$ die specifische Wärme gleicher Gewichte der verschiedenen Gase, für constanten Druck, berechnen. Die Resultate dieser Berechnung sind für einige Gase und Dämpfe, verglichen mit den experimental erlangten Resultaten:

Gas o. Dampf	Formel	Specif. Wärme gleicher Volume berechnet		Specif. Wärme gleicher Gewichte	
		c'	c	$s = \frac{c}{d}$	gefunden
Sauerstoff		0,168	0,2377	0,215	0,218
Stickstoff		0,168	0,2377	0,245	0,244
Wasserstoff		0,168	0,2377	3,430	3,405
Chlor		0,168	0,2377	0,097	0,121
Brom		0,168	0,2377	0,043	0,055
Chlorwasserstoff . .	HCl	$^2/_2 . 0{,}168 = 0{,}168$	0,2377	0,188	0,185
Stickoxyd	NO_2	$^2/_2 . 0{,}168 = 0{,}168$	0,2377	0,229	0,232
Stickoxydul	NO	$^3/_2 . 0{,}168 = 0{,}252$	0,3217	0,211	0,224
Wasser	HO	$^3/_2 . 0{,}168 = 0{,}252$	0,3217	0,516	0,475
Schweflige Säure .	SO_2	$^3/_2 . 0{,}168 = 0{,}252$	0,3217	0,145	0,155
Schwefelwasserstoff	HS	$^3/_2 . 0.168 = 0{,}252$	0,3217	0,273	0,242
Ammoniak	NH_3	$^4/_2 . 0{,}168 = 0{,}336$	0,4057	0,689	0,508

Die für die specifische Wärme gleicher Gewichte der verschiedenen Gase für constanten Druck in der angegebenen Weise berechneten Zahlen stimmen, wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich, in vielen Fällen mit den experimental gefundenen sehr nahe überein; in anderen Fällen, wie auch schon diese Tabelle ersehen lässt, findet diese Uebereinstimmung nicht statt, ohne dass die Ursache der Abweichung nachgewiesen wäre. Für einzelne Verbindungen des Kohlenstoffs (Kohlenoxyd und Kohlensäure, auch die Dämpfe einzelner Kohlenwasserstoffe u. a.) stimmt die Berechnung mit den Resultaten der Versuche, wenn erstere unter der Annahme geführt wird, dass dem Kohlenstoffdampf Condensation auf 1 Volum zukomme (vergl. S. 172 f.), während dies für andere Verbindungen (Aethylen und Sumpfgas) nicht der Fall ist.

Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen.

Gleiche Gewichtsmengen verschiedener Substanzen enthalten, wenn sie dieselbe Temperatur zeigen, im Allgemeinen ungleiche Mengen Wärme in sich. Sie nehmen bei der Erwärmung um gleichviel Grade ungleiche Mengen Wärme zu der bereits in ihnen enthaltenen auf, oder geben bei der Abkühlung um gleichviel Grade ungleiche Mengen Wärme ab; dass diese Wärmemengen, die specifischen Wärmen, in Beziehung zu den Aequivalentgewichten stehen, wurde in dem vorhergehenden Abschnitt besprochen. Aber dieselben Substanzen enthalten auch ungleiche Mengen Wärme in sich, je nachdem sie im freien Zustande nebeneinander oder in chemischer Verbindung mit einander sich befinden. Im Allgemeinen findet bei einem jeden chemischen Vorgang, sei er Verbindung oder Zersetzung, eine Wärmewirkung statt; Wärme wird dabei frei und bedingt Temperaturerhöhung, oder Wärme wird gebunden und es tritt Temperaturerniedrigung ein.

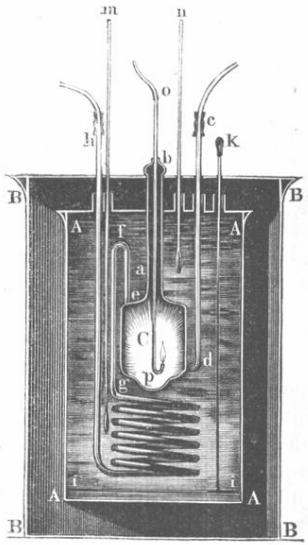
Die genaue Messung der Wärmewirkungen bei chemischen Verbindungen ist an sich schon sehr schwierig. Namentlich aber ist es sehr schwierig und in vielen Fällen jetzt noch nicht erreichbar, zu ermitteln, welcher Theil der in einem solchen Falle unmittelbar beobachteten Wärmewirkung lediglich auf Rechnung des chemischen Vorgangs, und welcher auf Rechnung gleichzeitig stattfindender Aenderungen des Aggregatzustandes zu schreiben sei (dem Gebundenwerden von Wärme bei dem Uebergang eines Körpers aus dem starren Zustand in den tropfbar-flüssigen oder aus dem starren oder tropfbar-flüssigen in den elastisch-flüssigen Zustand; oder dem Freiwerden von Wärme in den umgekehrten Fällen). — Diesen Schwierigkeiten ist es zuzuschreiben, dass, so vielfache Bearbeitung die Wärmewirkungen bei chemischen Verbindungen auch gefunden haben, doch verhältnissmässig nur wenige Resultate mit einiger Sicherheit bekannt sind; allgemeinere Regelmässigkeiten glaubte man zwar oft zu erkennen, aber ohne dass sie sich bestätigt hätten oder mindestens ohne dass sie als sicher nachgewiesene zu betrachten wären.

Es kann hier nicht eine vollständigere Zusammenstellung der in diesen Beziehungen von den einzelnen Forschern erhaltenen Resultate, die oft erheblich untereinander abweichen, Platz finden, sondern nur die Angabe einzelner besonders wichtiger Ergebnisse. Bezüglich der hier beispielsweise

angegebenen Zahlenwerthe muss auch bemerkt werden, dass sie nicht mit vollständiger Sicherheit ermittelt sind, sondern dass von verschiedenen Forschern etwas andere als die hier aufgenommenen Werthe gefunden wurden; alle diese Zahlenwerthe sind nur als annähernd richtige, theilweise nur als ungefähre zu betrachten.

Die Wärmewirkung bei chemischen Vorgängen drückt man in der Weise aus, dass man angiebt, wieviele Gewichtseinheiten oder Gewichtstheile (Gramm z. B.) Wasser von mittlerer Temperatur*) durch die Wärme, welche bei einer gewissen chemischen Veränderung einer in denselben Gewichtseinheiten oder Gewichtstheilen angegebenen Menge einer Substanz frei oder gebunden wird, um 1°C. erwärmt oder abgekühlt werden. Diejenige Menge Wärme, welche 1 Gewichtseinheit (1 Grm. z. B.) Wasser um 1°C. erwärmt, wird als Wärmeeinheit bezeichnet.

Fig. 16.



Zur Bestimmung der Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen hat man meistens direct die Temperaturveränderung beobachtet, welche dadurch in einer bekannten Menge Wasser hervorgebracht wird. Für die Ermittelung der Wärme, welche bei der Verbrennung verschiedener Substanzen frei wird, hat man sich z. B. eines Wassercalorimeters bedient, dessen Einrichtung im Allgemeinen Fig. 16 erläutert. Ein kupfernes Gefäss A befindet sich innerhalb eines zweiten B; damit A, wenn sein Inhalt eine höhere Temperatur annimmt, möglichst wenig Wärme durch Strahlung verliere, ist es an der Aussenseite metallisch glänzend (versilbert und polirt), und ausserdem ist der Wärmeverlust von A durch einen zwischen A und B angebrachten, die Wärme sehr wenig leitenden Körper möglichst vermindert. A und B sind mit Deckeln versehen, welche mehrfache Oeffnungen haben, um Röhren, Thermometer u. a. hindurchgehen zu lassen. In dem Gefäss A, welches mit Wasser gefüllt wird, befindet sich ein Gefäss C, in welchem die Verbrennungen vor sich gehen. Aus ihm führt eine Röhre ab bis zum Deckel von B; sie ist oben dicht verschliessbar und durch sie werden die verbrennenden Substanzen in C eingesenkt. Der die Verbrennung unterhaltende Sauerstoff wird nach C aus einem Gasometer durch die Röhre cd zugeführt; die Verbrennungsproducte sammeln sich entweder in C oder entweichen, wenn gasförmig, durch die Röhre efg, die in ihrem weiteren Verlaufe schlangenförmig gewunden ist und dann aus

*) Streng genommen ist nämlich die Menge Wärme, welche 1 Gewichtseinheit Wasser zur Erwärmung um 1°C. nöthig hat, je nach der verschiedenen Temperatur, die das Wasser bereits besitzt, etwas verschieden (vergl. bei Wärmelehre in Abtheilung I, S. 193 f.).

dem Gefässe A heraustritt; das Ende dieser Röhre, h, steht in Verbindung mit einem Gasometer, welches die bei der Verbrennung sich bildenden Gase aufnimmt, oder in Verbindung mit angemessenen Absorptionsapparaten. Die in C entwickelte Wärme theilt sich dem dieses Gefäss und die Schlangenröhre umgebenden Wasser mit; letztere lässt die noch heiss aus C ausströmenden Gase längere Zeit im Wasser circuliren und durch das Darbieten einer grossen Oberfläche gegen das Wasser sie ihren Ueberschuss an Wärme vollständig abgeben. Damit das Wasser durch seine ganze Masse hindurch gleichförmig erwärmt werde, dient ein Rührer, ein an den Stab k befestigtes ringförmiges Blech ii, durch dessen Auf- und Abbewegung die verschiedenen Schichten des Wassers gemischt werden. Zwei Thermometer m und n geben die Temperatur des Wassers an.

Fig. 16 zeigt den Apparat, wie ein durch die feine Röhre op zugeleitetes Gas in ihm brennt; die Röhre op, die mit dem Deckel der Röhre ab dicht verbunden ist, wurde nach dem Anzünden des Gases rasch durch ab eingesenkt und zugleich diese letztere Röhre verschlossen. Für die Verbrennung fester oder flüssiger Körper hingen diese an dem die Röhre ab schliessenden Deckel an feinen Drähten in Schälchen oder kleinen Lampen; sie wurden vor dem Einsenken an einer Stelle bis zum Glühen oder Brennen erhitzt oder an dem feinen Docht der Lampen angezündet. Wo ein solcher Apparat für die Ausführung genauerer Versuche angewendet wurde, war indessen seine Construction complicirter, als in dem Vorhergehenden, wo nur die hauptsächlichsten Einrichtungen angedeutet werden sollten, angegeben ist. Namentlich waren in dem hier einfach durch die Röhre ab dargestellten Theile Vorrichtungen angebracht, welche die Mittheilung von Wärme aus C an den aus dem Wasser hervorragenden Theil der Röhre ab hinderten. — Die Menge des verbrannten Körpers wurde bei Gasen durch Messung der in den Verbrennungsraum eintretenden Mengen, bei flüssigen oder festen Körpern durch Abwägung derselben vor oder nach dem Verbrennungsversuch gefunden, oder auch durch die Untersuchung und quantitative Bestimmung der Verbrennungsproducte.

Bei anderen Versuchen hat man ein Metallgefäss, in welches der zu verbrennende feste oder flüssige Körper gebracht war, mit Sauerstoffgas gefüllt und verschlossen in das Wasser des Calorimeters eingesenkt; oder für die Ermittelung der bei Verbindungen mit Chlor frei werdenden Wärme die zu verbindende Substanz in dünnen Glaskugeln in ein Glasgefäss gebracht, welches dann mit Chlorgas gefüllt und in ein Metallgefäss eingeschlossen in das Wasser des Calorimeters getaucht wurde. Die chemische Verbindung wurde dann erst eingeleitet, z. B. durch Erhitzen eines Theils des festen Körpers mittelst eines feinen Platindrahts, welchem die Glühhitze durch einen elektrischen Strom mitgetheilt wurde; oder durch Zerbrechen der dünnen Glaskugeln (bei Erschütterung des Apparats), in welche die Substanz eingeschlossen war. Auch auf die Einzelnheiten in der Ausführung solcher Versuche können wir hier nicht näher eingehen, wo nur eine Vorstellung davon zu geben ist, wie die Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen überhaupt bestimmbar sind.

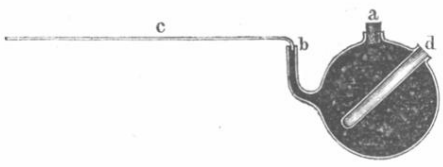
Durch die in irgend einem Versuche der Art bei einem chemischen Vorgange frei gewordene Wärme wird nicht allein das in dem Calorimeter enthaltene Wasser (dessen Gewicht man kennt) um eine gewisse Anzahl Grade erwärmt, sondern auch die Substanz des das Wasser umschliessenden

Gefässes und was noch in dem Wasser an Metallen, an Glas und Quecksilber (in den Thermometern) u. a. eingetaucht ist. Für alle diese Substanzen wird der sogenannte Wasserwerth ermittelt (vergl. S. 193 in Abtheil. I). Die Menge des vorhandenen Wassers nebst dem es umschliessenden Gefässe und allem Eingetauchten, nach Reduction der letzteren Massen auf ihren Wasserwerth, giebt das Gewicht des Wassers, das bei einem Versuch durch eine chemische Veränderung (die Verbrennung z. B.) einer zu bestimmenden Menge eines Körpers eine gewisse Temperaturveränderung erfährt; hieraus lässt sich ableiten, wieviel Gewichtseinheiten Wasser durch dieselbe chemische Veränderung von 1 Gewichtseinheit des Körpers eine Temperaturveränderung um 1°C. erführen.

Für chemische Vorgänge, welche ohne Gaszufuhr und Gasentwickelung statthaben, können natürlich einfachere Apparate, als der in Fig. 16 angedeutete, angewendet werden; es ist dann nur nöthig, die chemischen Vorgänge zwischen bekannten Mengen verschiedener Körper in einem im Wassercalorimeter befindlichen Raume einzuleiten, ohne dass etwas von der Wärmewirkung nach Aussen verloren geht, und die Temperaturveränderung der Wassermenge (in welcher wiederum der Wasserwerth von dem sonst zum Apparat Gehörigen und darin Befindlichen inbegriffen ist) zu bestimmen.

Mit Erfolg hat man namentlich für solche Vorgänge ein Quecksilbercalorimeter benutzt, von dessen Einrichtung Fig. 17 eine Vorstellung giebt.

Fig. 17.



Eine grosse Glaskugel *A*, welche durch die nachher verschlossene Oeffnung *a* mit Quecksilber gefüllt ist, communicirt durch den Ansatz *b* mit einer horizontalen feinen Röhre *c*; in eine andere Oeffnung der Kugel ist die Röhre *d* befestigt, welche verschliessbar ist und in deren unterem Theile man die chemischen Vorgänge stattfinden lässt. Das Ganze stellt ein grosses Thermometer dar, welches die in seinem Innern vor sich gehenden Wärmewirkungen anzeigt, sofern bei Wärmeentwickelung in *d* das umgebende Quecksilber erhitzt wird und sich ausdehnt, welche Ausdehnung in der Röhre *c* bemerkbar und messbar ist. Durch vorläufige Versuche ist ermittelt, welcher Veränderung des Quecksilberstandes in der Röhre *c* die Erwärmung des Quecksilbers durch eine solche Wärmemenge entspricht, die 1 Grm. Wasser um 1°C. erwärmt; vor Anstellung eines jeden Versuchs kann die hiernach entworfene und an der cylindrischen Röhre *c* verschiebbare Scale so gestellt werden, dass der Quecksilberstand in *c* mit dem Nullpunkte der Theilung coincidirt, und die Verrückung des Quecksilberstandes bei dem Versuche giebt dann die entwickelte Wärme ausgedrückt in solchen Wärmemengen an. Bei der nahezu gleichförmigen Ausdehnung des Quecksibers innerhalb der bei solchen Versuchen vorkommenden Temperaturen geben die Anzeigen eines solchen Instruments für die Wärmewirkungen im Innern desselben richtige Resultate, wenn auch die entwickelte Wärme durch die Masse des Quecksilbers hindurch nicht gleichförmig vertheilt ist; die Verrückung des Queck-

silberstandes in der Röhre *c* ist dieselbe, wenn eine gewisse Wärmemenge die den unteren Theil von *d* umgebenden Quecksilberschichten stark und die entfernteren schwächer erwärmt, wie wenn dieselbe Wärmemenge die ganze Quecksilbermasse gleichförmig erwärmte.

Verhältnissmässig sicher sind die Wärmewirkungen bekannt, welche bei der Verbrennung verschiedener Substanzen stattfinden. Von den folgenden Gasen entwickelt je ein Gewichtstheil (G. Th.) oder die dem durch die Formeln gegebenen Aequivalentgewichte entsprechende Anzahl Gewichtstheile die beigesetzten, in Wärmeeinheiten (W. E., vergl. S. 230) ausgedrückten Wärmemengen:

Bei der Verbrennung zu Wasser †):

1 G. Th. Wasserstoff . 34462 W. E. 1 Aeq. H = 1 G. Th. 34462 W. E.

bei der Verbrennung zu Kohlensäure:

1 G. Th. Kohlenoxyd . 2403 W. E. 1 Aeq. CO = 14 „ 33642 „

bei der Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser:

1 G. Th. Sumpfgas . . 13063 W. E. 1 Aeq. C_2H_4 = 16 „ 209008 „
1 „ Aethylengas . 11858 „ 1 „ C_4H_4 = 28 „ 332024 „

Es folgen die Wärmemengen, welche die angegebenen Quantitäten einiger Flüssigkeiten (der Vergleichung halber sind auch einige ähnlich zusammengesetzte feste Körper, mit * bezeichnet, aufgenommen) bei Verbrennungsversuchen gegeben haben. Hiernach entwickelt

bei der Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser:

		W. E.				G. Th.	W. E.
1 G. Th.	Amylen	11491;	1 Aeq.	$C_{10}H_{10}$	=	70	804370
1 „	Ceten	11055;	1 „	$C_{32}H_{32}$	=	224	2476320
1 „	Terpentinöl	10852;	1 „	$C_{20}H_{16}$	=	136	1475872
1 „	Aceton	7303;	1 „	$C_6H_6O_2$	=	58	423574
1 „	Aether	9028;	1 „	$C_8H_{10}O_2$	=	74	668072
1 „	Amyläther	10188;	1 „	$C_{20}H_{22}O_2$	=	158	1609704
1 „	Holzgeist	5307;	1 „	$C_2H_4O_2$	=	32	169824
1 „	Alkohol	7184;	1 „	$C_4H_6O_2$	=	46	330464
1 „	Amylalkohol	8959;	1 „	$C_{10}H_{12}O_2$	=	88	788392
1 „	Essigsäure	3505;	1 „	$C_4H_4O_4$	=	60	210300
1 „	Buttersäure	5647;	1 „	$C_8H_8O_4$	=	88	496936
1 „	Valeriansäure	6439;	1 „	$C_{10}H_{10}O_4$	=	102	656778
1 „	Palmitinsäure*	9316;	1 „	$C_{32}H_{32}O_4$	=	256	2384896
1 „	Stearinsäure*	9716;	1 „	$C_{36}H_{36}O_4$	=	284	2759344

†) Eine Vorstellung über die Unsicherheit der Zahlenwerthe für die gefundenen Verbrennungswärmen giebt die Beachtung, dass die von 1 G. Th. Wasserstoff bei dem Verbrennen entwickelte Wärme von verschiedenen Forschern innerhalb der Grenzen 33553 und 34666 verschieden bestimmt wurde; und zwar gehören diese verschiedenen Resultate sämmtlich der neueren Zeit an.

		W.E.				G. Th.	W. E.
1 G. Th.	ameisensaures Methyl .	4197;	1 Aeq.	$C_4 H_4 O_4$	=	60	251820
1 „	essigsaures Methyl. . .	5342;	1 „	$C_6 H_6 O_4$	=	74	395308
1 „	ameisensaures Aethyl .	5279;	1 „	$C_6 H_6 O_4$	=	74	390646
1 „	essigsaures Aethyl . . .	6293;	1 „	$C_8 H_8 O_4$	=	88	553784
1 „	buttersaures Methyl . .	6799;	1 „	$C_{10} H_{10} O_4$	=	102	693498
1 „	buttersaures Aethyl . .	7091;	1 „	$C_{12} H_{12} O_4$	=	116	822556
1 „	valeriansaures Methyl	7376;	1 „	$C_{12} H_{12} O_4$	=	116	855616
1 „	Wallrath*	10342;	1 „	$C_{64} H_{64} O_4$	=	480	4964160

(Der Wallrath besteht hauptsächlich aus palmitinsaurem Cetyl $C_{64} H_{64} O_4$.)

Bei der Verbrennung zu Kohlensäure und schwefliger Säure:
1 G.Th. Schwefelkohlenstoff 3401 W. E.; 1 Aeq. CS_2 = 38 G. Th. 129238 W.E.

Bei der directen Verbrennung verschiedener fester Körper (die Metalle wurde im fein zertheilten Zustande angewendet) wurden folgende Resultate erhalten. Es giebt

bei der Verbrennung zu Kohlenoxyd:

	W.E.			G. Th.	W. E.
1 G. Th. Kohlenstoff (Holzkohle)	2473;	1 Aeq. C	=	6	14838

bei der Verbrennung zu Kohlensäure:

1 G. Th. Kohlenstoff (Holzkohle)	8080;	1 Aeq. C	=	6	48480

bei der Verbrennung zu schwefliger Säure:

1 G. Th. rhombischer Schwefel	2221;	1 Aeq. S	=	16	35536

bei der Verbrennung zu Phosphorsäure:

1 G. Th. gelber Phosphor	5953;	1 Aeq. P	=	31	184543

bei der Verbrennung zu Oxyden:

(zu ZnO)	: 1 G. Th. Zink	1301;	1 Aeq. Zn	=	32,6	42413
(„ Fe_3O_4 ?)	: 1 „ Eisen	1575;	1 „ Fe	=	28	44100
(„ SnO_2)	: 1 „ Zinn	1167;	1 „ Sn	=	59	68853
(„ SnO_2)	: 1 „ Zinnoxydul . .	521;	1 „ SnO	=	67	34907
(„ CuO)	: 1 „ Kupfer	604;	1 „ Cu	=	31,7	19147
(„ CuO)	: 1 „ Kupferoxydul	256;	1 „ Cu_2O	=	71,4	18278

Die Vergleichung der Verbrennungswärmen, welche gleiche oder äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Substanzen entwickeln, wäre streng genommen nur für Substanzen von demselben Aggregatzustand statthaft, da dieselbe Substanz in verschiedenen Aggregatzuständen zu Versuchen über die Verbrennungswärme angewandt verschiedene Resultate ergeben muss. Ein gewisses Gewicht Stearinsäure z. B. enthält im flüssigen (geschmolzenen) Zustand mehr Wärme (die latente Schmelzwärme) in sich, als ein gleiches Gewicht starrer Stearinsäure, und erstere wird bei der Verbrennung eine um diesen Ueberschuss an Wärme grössere Menge Wärme frei werden lassen, als letztere. Dafür, die Verschiedenheiten der Aggregatzustände bei der Betrachtung der Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen in genauere Betrachtung zu ziehen, giebt es aber jetzt nur wenige Anhaltspunkte. Die in den obigen Tabellen zusammengestellten Zahlen geben übrigens eine grosse Zahl von Belegen dafür ab, dass auch bei Substanzen von demselben Aggregatzustande, und selbst bei chemisch ähnlichen, die durch gleiche oder durch äquivalente Gewichtsmengen bei der Verbrennung entwickelten Wärmemengen höchst ungleich sind.

Zahlen, die sich untereinander viel näher kommen, ergeben sich, wenn man umgekehrt aufsucht, welche Wärmemengen bei der vollständigen Verbrennung verschiedener Substanzen durch eine und dieselbe Menge Sauerstoff frei werden. In dem Folgenden sind die Wärmemengen*) zusammengestellt, die bei der vollständigen Verbrennung der angeführten Körper durch je 1 G. Th. Sauerstoff frei werden.

Wasserstoffgas . . .	4308 W. E.	Sumpfgas	3266 W. E.
Kohlenoxydgas . . .	4205 „	Aethylengas	3458 „
Aether	3479 W. E.	Amylen	3352 W. E.
Amyläther	3354 „	Ceten	3224 „
		Terpentinöl	3294 „
Aceton	3309 „		
Holzgeist	3538 „	Ameisensaures Methyl .	3935 „
Alkohol	3442 „	Essigsaures Methyl . .	3529 „
Amylalkohol	3285 „	Ameisensaures Aethyl .	3488 „
		Essigsaures Aethyl . .	3461 „
Essigsäure	3286 „	Buttersaures Methyl .	3334 „
Buttersäure	3106 „	Buttersaures Aethyl .	3213 „
Valeriansäure . . .	3158 „	Valeriansaures Methyl .	3342 „
Palmitinsäure . . .	3240 „	Wallrath	3301 „
Stearinsäure	3317 „		
Kohlenstoff (Holzkohle)	3030 W. E.	Zinn	4303 W. E.
Gelber Phosphor . .	4613 „	Zinnoxydul	4363 „
Zink	5302 „	Kupfer	2393 „
Eisen	4134 „	Kupferoxydul . . .	2285 „

Die durch gleiche Gewichtsmengen Sauerstoff bei der vollständigen Verbrennung verschiedener entzündlicher Substanzen entwickelten Wärmemengen ergeben sich zwar in sehr vielen, aber keineswegs in allen Fällen annähernd gleich gross. Die in früherer Zeit vermuthete Regelmässigkeit, dass die bei Verbrennungen entwickelten Wärmemengen stets der Menge des verzehrten Sauerstoffs proportional seien, findet keineswegs allgemein statt.

Es ist bemerkenswerth, dass ein und derselbe Körper in verschiedenen Modificationen angewendet ungleiche Mengen Wärme bei der Ver-

*) Diese Zahlen leiten sich einfach aus denen der vorhergehenden Tabellen ab. Entwickelt 1 G. Th. Wasserstoff bei der Verbrennung mit 8 G. Th. Sauerstoff 34462 W. E., so giebt 1 G. Th. Sauerstoff, wenn er Wasserstoff verbrennt, 4308 W. E. — 1 Aeq. Alkohol $C_4H_6O_2$ = 46 G. Th. braucht, ausser dem schon darin enthaltenen Sauerstoff, noch 12 Aeq. = 96 G. Th. Sauerstoff, damit aller Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, und es werden dabei 330464 W. E. frei; 1 G. Th. Sauerstoff giebt somit, wenn er bei der Verbrennung von Alkohol verbraucht wird, $\frac{330464}{96}$ = 3442 W. E. In dieser Weise sind alle Zahlen der folgenden Tabelle aus denen der vorhergehenden abgeleitet.

brennung frei werden lassen kann. Es wurde schon bei der Betrachtung der verschiedenen Modificationen (S. 117 und 123 f.) erinnert, dass diese bei derselben Temperatur verschiedene Mengen Wärme in sich enthalten und bei dem Uebergang eines Körpers aus der einen Modification in die andere häufig Wärme frei wird (bei dem Uebergang aus der letzteren in die erstere somit auch Wärme gebunden wird); um den Ueberschuss an Wärme, welchen eine Modification eines Körpers mehr enthält als eine andere, muss die Verbrennungswärme der ersteren grösser sein als die der letzteren.

Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff entwickeln z. B. bei der Verbrennung merklich verschiedene Wärmemengen, je nach der Modification, in welcher sie angewendet werden. Man hat die Verbrennungswärme gefunden *):

bei der Verbrennung zu schwefliger Säure:

für 1 G. Th.	rhombischen Schwefel	2221	W. E.
„ 1 „	monoklinometrischen Schwefel .	2260	„
„ 1 „	weichen Schwefel	2258	„

bei der Verbrennung zu Phosphorsäure:

für 1 G. Th.	gelben Phosphor	5953	„
„ 1 „	rothen „	5070	„

bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure:

für 1 G. Th.	Holzkohle	8080	„
„ 1 „	dichte Kohle aus Gasretorten . .	8047	„
„ 1 „	natürlichen Graphit	7797	„
„ 1 „	Graphit aus Hohöfen	7762	„
„ 1 „	Diamant	7770	„

Im Allgemeinen ergiebt diejenige Modification die grössere Verbrennungswärme, welche die grössere specifische Wärme hat. So ist die specifische Wärme des gelben Phosphors grösser als die des rothen und die der Holzkohle grösser als die des Graphits oder des Diamants (vergl. S. 217).

Es ist sehr möglich, dass auch gleiche Gewichtsmengen Sauerstoff bei der Verbrennung einer und derselben Substanz ungleiche Mengen Wärme frei werden lassen können, je nachdem sich der Sauerstoff in der gewöhnlichen oder in der durch den Einfluss der Elektricität entstehenden Modification (vergl. S. 131) befindet. Dass auch in verschiedenen Modificationen eines gasförmigen Elements ungleiche Wärmemengen enthalten sind, geht aus der Beobachtung hervor, dass bei Abschluss des Sonnenlichtes dargestelltes und aufbewahrtes Chlor bei der Einwirkung auf concentrirte Kalilösung etwas weniger Wärme entwickelt, als vorher von der Sonne bestrahltes (vergl. S. 131).

Wenn zwei Körper bei ihrer Vereinigung untereinander selbst schon Wärme entwickeln, so kann bei der nachherigen Verbrennung der Ver-

*) Die hier angegebenen Verbrennungswärmen sind von denselben Beobachtern nach derselben Methode und mittelst desselben Apparats gefunden worden, und deshalb vergleichbar. Verschiedene Beobachter haben für die Verbrennungswärme derselben Substanz ziemlich abweichende Werthe gefunden, für die bei der Verbrennung von 1 G. Th. Kohlenstoff der Holzkohle zu Kohlensäure freiwerdende Wärme z. B. innerhalb der Grenzen 7288 und 8080 W. E. liegende Werthe.

bindung nicht mehr soviel Wärme entwickelt werden, als die Bestandtheile einzeln verbrannt ergeben hätten. Die Verbrennungswärme der Verbindung ist wohl stets im Vergleich zu der der einzelnen Bestandtheile um soviel kleiner, als bereits Wärme durch die Vereinigung der letzteren ausgeschieden wurde.

Für solche Verbindungen, welche sich unter starker Wärmeentwickelung aus zwei brennbaren Bestandtheilen bilden und selbst noch brennbar sind, fehlen experimentelle Bestimmungen aller in Betracht kommenden Wärmewirkungen, so dass der obige Satz nur als ein theoretisch wahrscheinlicher, nicht aber als ein experimental ganz bewiesener zu betrachten ist. Für Verbindungen aus einem brennbaren und einem nicht brennbaren Bestandtheil ist er nachgewiesen. Kohlenoxydgas entwickelt z. B. bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure im Vergleich zu dem darin enthaltenen Kohlenstoff um soviel weniger Wärme, als bereits bei der Vereinigung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff zu Kohlenoxydgas frei wurde. C = 6 G. Th. Kohlenstoff (wie er in der Holzkohle enthalten ist) entwickelt bei der Verbrennung zu CO = 14 G. Th. Kohlenoxydgas 14838 W. E., bei der Verbrennung zu CO_2 = 22 G. Th. Kohlensäure 48480 W. E.; CO = 14 G. Th. Kohlenoxydgas entwickelt bei der Verbrennung zu CO_2 = 22 G. Th. Kohlensäure 48480 — 14838 = 33642 W. E. Oder Kohlenstoff (C = 6 Thle.) entwickelt bei der Verbrennung zu Kohlenoxydgas und das entstehende Kohlenoxydgas (CO = 14 G. Th.) bei der nachherigen Verbrennung zu Kohlensäure zusammen soviel Wärme, wie der Kohlenstoff bei der sofortigen Verbrennung zu Kohlensäure entwickeln würde (14838 + 33642 = 48480).

Bei einigen Verbindungen nach festem Verhältniss ist die Verbrennungswärme gerade so gross wie die Summe der Verbrennungswärmen, welche die Bestandtheile einzeln verbrannt entwickelt haben würden*); es lässt sich jetzt noch Nichts darüber entscheiden, ob dies darauf beruht, dass die bei der Vereinigung der Bestandtheile zu jener Verbindung entwickelte Wärme unerheblich war, oder welchen Antheil der Umstand haben kann, dass diese bei der Bildung jener Verbindung entwickelte Wärme gerade gleich war derjenigen, welche zur Umwandlung des Aggregatzustandes eines der Bestandtheile bei der Bildung der Verbindung, z. B. der Ueberführung des Kohlenstoffs in eine gasförmige Verbindung, nöthig war. Sehr genau ist z. B. die Verbrennungswärme von C_4H_4 = 28 G. Th. Aethylen (332024 W. E.) gleich der von 4 C = 24 G. Th. Kohlenstoff und 4 H = 4 G. Th. Wasserstoff zusammen entwickelten (24 . 8080 + 4 . 34462 = 331768 W. E.) — Weniger genau übereinstimmend, aber immer noch ziemlich sich nahe kommend, sind die von C_2H_4 = 16 G. Th. Sumpfgas (209008 W. E.) und die von 2 C = 12 G. Th. Kohlenstoff und 4 H = 4 G. Th. Wasserstoff (12 . 8080 + 4 . 34462 = 234808 W. E.) gelieferten Verbrennungswärmen; oder die von $C_{20}H_{16}$ = 136 G. Th. Terpentinöl (1475872 W. E.) und die von 20 C = 120 G. Th. Kohlenstoff und 16 H = 16 G. Th. Wasserstoff (120 . 8080 + 16 . 34462 = 1420992 W. E.); oder die von CS_2 = 38 G. Th. Schwefelkohlenstoff (129238 W. E.) und die von C = 6 G. Th. Kohlenstoff und 2 S = 32 G. Th. Schwefel (6 . 8080 + 32 . 2221 = 119552 W. E.).

*) Für die folgenden Berechnungen sind die in den Tabellen S. 233 und 234 zusammengestellten Zahlenwerthe für die Verbrennungswärmen benutzt.

In den beiden letzten Beispielen ist die Verbrennungswärme der Verbindung sogar etwas grösser als die der Bestandtheile, wären diese für sich verbrannt worden. Es fehlen bis jetzt die Anhaltspunkte, hierüber Rechenschaft zu geben, und z. B. zu entscheiden, ob das für Schwefelkohlenstoff gefundene Resultat vielleicht darauf beruhe, dass flüssiger Schwefel und flüssiger Kohlenstoff, wie diese in dieser Verbindung enthalten sind, mehr Wärme bei der Verbrennung frei werden lassen, als dieselben Körper, wenn im starren Zustand zu Verbrennungsversuchen angewendet, ergeben (vergl. S. 234). — Thatsache ist, dass bei nicht wenigen, aus zwei brennbaren Bestandtheilen zusammengesetzten Verbindungen die Verbrennungswärme annähernd so gross ist, wie die Summe der Verbrennungswärmen der darin enthaltenen Bestandtheile, aber dieser Satz ist weder als ein streng richtiger, noch auch nur (nach dem, was S. 237 erinnert wurde) als ein ganz allgemein annähernd richtiger zu betrachten.

Für die Verbrennungswärme von Mischungen nach veränderlichen Verhältnissen, bei deren Bildung nicht viel Wärme frei wird und wo der Aggregatzustand derselbe bleibt, kann wohl angenommen werden, dass sie der der in der Mischung enthaltenen Bestandtheile gleich ist. Für den Alkohol hat man gefunden, dass dieselbe Gewichtsmenge desselben, für sich oder mit Wasser gemischt, dieselbe Wärmemenge bei der Verbrennung entwickelt; nur wird bei dem mit Wasser versetzten Alkohol ein Theil der Verbrennungswärme sofort zur Ueberführung des beigemischten Wassers in Dampf verbraucht, und um eben soviel weniger beträgt der Erwärmungseffect, welcher auf einen anderen der Einwirkung des verbrennenden Alkohols ausgesetzten Körper hervorgebracht wird.

Ist eine Verbindung bereits sauerstoffhaltig, so entwickelt sie im Allgemeinen bei der Verbrennung weniger Wärme, als der oder die darin enthaltenen brennbaren Bestandtheile für sich verbrannt geben würden. Ein Beispiel hierfür giebt schon die oben (S. 237) angeführte Thatsache ab, dass Kohlenoxydgas bei der Verbrennung weniger Wärme entwickelt, als der darin enthaltene Kohlenstoff bei der Verbrennung zu Kohlensäure geben würde. Man glaubte früher allgemein annehmen zu dürfen, eine kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Verbindung entwickle bei der Verbrennung soviel Wärme, wie der Rest von Bestandtheilen, welcher bleibt, wenn man den Gehalt an Sauerstoff nebst der zur Bildung eines Productes vollständiger Verbrennung nöthigen Menge anderer Bestandtheile abzieht (also den Sauerstoff mit der zur Bildung von Wasser nöthigen Menge Wasserstoff abzieht, oder den Sauerstoff mit der zur Bildung von Kohlensäure nöthigen Menge Kohlenstoff). Annähernd trifft dies allerdings in vielen Fällen zu *). So ist die Verbren-

*) So ist auch die Verbrennungswärme einer Aetherart, welche sich aus einer Säure und einem Alkohol unter Ausscheidung von Wasser (eines vollständig verbrannten Productes) bildet, nahezu gleich der Summe der Verbrennungswärmen der zu der Bildung der Aetherart dienenden Mengen Säure und Alkohol. Die Verbrennungswärmen von $C_6H_6O_4 = 74$ G. Th. essigsaurem Methyl (395308 W. E.) ist nahezu gleich der Summe (380124) der Verbrennungswärmen von $C_4H_4O_4 = 60$ G. Th. Essigsäure (210300 W. E.) und $C_2H_4O_2 = 32$ G. Th. Holzgeist (169824 W. E.); die Verbrennungswärme von $C_{12}H_{12}O_4 = 116$ G. Th. buttersaurem Aethyl (822556 W. E.) ist nahezu gleich der Summe (827400) der Verbrennungswärmen von $C_8H_8O_4 = 88$ G. Th. Buttersäure (496936 W. E.) und von $C_4H_6O_2 = 46$ G. Th. Alkohol (330464 W. E.).

nungswärme von $C_{10}H_{12}O_2$ = 88 G.Th. Amylalkohol (788392 W.E.) wie die von $C_{10}H_{12}O_2 - HO = C_{10}H_{11}O$ = 79 G.Th. Amyläther (804852 W.E.) nahezu gleich der von $C_{10}H_{12}O_2 - 2HO$ oder $C_{10}H_{11}O - HO = C_{10}H_{10}$ = 70 G.Th. Amylen (804370 W.E.). So ist die Verbrennungswärme von C_4H_5O = 37 G.Th. Aether (334036 W.E.) nahezu gleich der von $C_4H_5O - HO = C_4H_4$ = 28 G.Th. Aethylengas (332024 W.E.). So ist die Verbrennungswärme von $C_4H_6O_2$ = 46 G.Th. Alkohol (330464 W.E.) sehr nahe gleich der von $C_4H_6O_2 - 2HO = C_4H_4$ = 28 G.Th. Aethylengas (332024 W.E.) und nicht weit entfernt von der von $C_4H_6O_2 - CO_2 = C_3H_6 = {}^3/_2\ C_2H_4$ = 24 G.Th. Sumpfgas (313512 W.E.). So kommt die Verbrennungswärme von $C_4H_4O_4$ = 60 G.Th. Essigsäure (210300 W.E.) der von $C_4H_4O_4 - 4HO = 4C$ = 24 G.Th. Kohlenstoff (193920 W.E.) ziemlich nahe, und noch näher der von $C_4H_4O_4 - 2CO_2 = C_2H_4$ = 16 G.Th. Sumpfgas (209008 W.E.) oder der von $C_4H_4O_4 - CO_2 - HO = C_3H_3O$ = 29 G.Th. Aceton (211787 W.E.). Aber eine allgemeinere Gültigkeit ist auch diesem Satze nicht beizulegen; anderer Beweise, die sich dagegen anführen lassen, nicht zu gedenken, spricht schon in bestimmtester Weise der Umstand dagegen, dass die Verbrennungswärme einer sauerstoffhaltigen Verbindung überhaupt nicht lediglich von ihrer Zusammensetzung, wie diese durch die empirische Formel ausgedrückt ist, abhängt.

Isomere Substanzen von ungleichem chemischem Charakter haben nämlich wesentlich verschiedene Verbrennungswärmen. 1 G.Th. Essigsäure ($C_4H_4O_4$) giebt z. B. 3505 W.E., während dieselbe Menge des isomeren ameisensauren Methyls 4197 W.E. giebt. 1 G.Th. Buttersäure ($C_8H_8O_4$) giebt 5647 W.E., während dieselbe Menge des isomeren essigsauren Aethyls 6293 W.E. giebt. — Fraglich bleibt es, ob die Verschiedenheiten in den Verbrennungswärmen, die man für isomere Verbindungen von gleichem chemischen Charakter gefunden hat (für 1 G.Th. essigsaures Methyl z. B. 5342 W.E. und für die gleiche Menge des isomeren ameisensauren Aethyls 5279 W.E., für 1 G.Th. buttersaures Aethyl 7091 W.E. und für dieselbe Menge des isomeren valeriansauren Methyls 7376 W.E.), wesentliche sind oder nur zufällige waren. Fraglich bleibt andererseits auch, wie allgemein die für einzelne Fälle erkannte nahe Uebereinstimmung der Verbrennungswärmen bei polymeren Substanzen stattfindet (die Verbrennungswärme ist z. B. gefunden für 1 G.Th. Amylen $C_{10}H_{10}$ = 11491, für 1 G.Th. Ceten $C_{32}H_{32}$ = 11055 W.E.; für 1 G.Th. Aceton $C_6H_6O_2$ = 7303, für 1 G.Th. valeriansaures Methyl $C_{12}H_{12}O_4$ = 7376 W.E.).

Gewiss ist indessen, dass bei ähnlichen Verbindungen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss, aber in verschiedener Menge im Vergleich zu dem vorhandenen Sauerstoff enthalten, die Verbrennungswärme um so kleiner ist, um je vorwaltender im Verhältniss zu den anderen Bestandtheilen der Sauerstoffgehalt ist. In solchen Reihen ähnlicher Verbindungen macht sich der Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Verbrennungswärme überhaupt um so weniger bemerklich, je mehr seine Menge gegen die der anderen Bestandtheile zurücktritt. Es zeigt sich dies z. B. bei der Vergleichung der Verbrennungswärmen von je 1 G.Th.

Essigsäure	($C_4H_4O_4$)	3505 W.E.
Buttersäure	($C_8H_8O_4$)	5647 „
Palmitinsäure	($C_{32}H_{32}O_4$)	9316 „
Stearinsäure	($C_{36}H_{36}O_4$)	9716 „

Ameisensaurem Methyl .	$(C_4\ H_4\ O_4)$	4197 W. E.
Ameisensaurem Aethyl .	$(C_6\ H_6\ O_4)$	5279 „
Buttersaurem Methyl .	$(C_{10}H_{10}O_4)$	6799 „
Buttersaurem Aethyl .	$(C_{12}H_{12}O_4)$	7091 „
Wallrath	$(C_{64}H_{64}O_4)$	10342 „

Essigsäure und Buttersäure haben dieselbe Differenz in ihren Formeln, wie Palmitinsäure und Stearinsäure, aber bei den beiden ersteren Körpern ist die Differenz der Verbrennungswärmen gleicher Gewichtstheile viel grösser, als bei den beiden letzteren Körpern, wo überhaupt schon der Einfluss des Sauerstoffgehalts gegen den des Gehalts an brennbaren Bestandtheilen mehr zurücktritt. Dasselbe zeigt sich, wenn man die Differenzen der Verbrennungswärmen für ameisensaures Methyl und ameisensaures Aethyl und für buttersaures Methyl und buttersaures Aethyl miteinander vergleicht. — Je grösser die Menge der brennbaren Bestandtheile in diesen Verbindungen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten enthalten, im Vergleich zu der des Sauerstoffs ist, um so mehr nähert sich ihre Verbrennungswärme der der Kohlenwasserstoffe, welche Kohlenstoff und Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten enthalten. Von diesen Kohlenwasserstoffen geben, wie verschiedene Mengen elementarer Atome auch in einem Atom der Verbindung enthalten seien (d. i., wie verschiedene Mengen der Bestandtheile auch in demselben Raum der gas- oder dampfförmigen Verbindung enthalten sein mögen), gleiche Gewichte immer nahezu dieselbe Verbrennungswärme. Die Verbrennungswärme von 1 G. Th. Aethylengas (C_4H_4) ist z. B. = 11858 W. E., die von 1 G. Th. des flüssigen Amylens ($C_{10}H_{10}$) = 11491 W. E., die von 1 G.Th. des flüssigen Cetens ($C_{32}H_{32}$) = 11055 W. E. (Die Verbrennungswärme der flüssigen Kohlenwasserstoffe mit gleichviel Aequivalenten C und H scheint in dem Maass etwas geringer zu sein, als das Aequivalent- oder Atomgewicht und die Dampfdichte grösser ist.) Diesen Verbrennungswärmen kommt die von 1 G.Th. Wallrath ($C_{64}H_{64}O_4$; 10342 W. E.) schon ziemlich nahe.

Ueber die Wärmeentwickelung bei der Bildung anderer einfacherer Verbindungen, als der mit Sauerstoff, liegen nur wenige directe Bestimmungen vor, und die Zahlenwerthe, auf welche man dafür in indirecter Weise geschlossen hat, bieten vielfach noch grosse Unsicherheit. Die folgende Zusammenstellung enthält die Wärmewirkungen, welche bei der Vereinigung von Chlor mit mehreren unzerlegbaren Substanzen beobachtet wurden; es entwickelt bei der Verbindung mit Chlor:

				W. E.						W. E.
(zu HCl)	1	G.Th.	Wasserstoff	23783;	1	Aeq.	H =	1	G.Th.	23783
(„ KCl)	1	„	Kalium	2655;	1	„	K =	39,1	„	103810
(„ ZnCl)	1	„	Zink	1529;	1	„	Zn =	32,6	„	49844
(„ CuCl)	1	„	Kupfer	961;	1	„	Cu =	31,7	„	30464
(„ Fe_2Cl_3)	1	„	Eisen	1745;	1	„	Fe =	28	„	48861
(„ $SnCl_2$)	1	„	Zinn	1079;	1	„	Sn =	59	„	63660
(„ $AsCl_3$)	1	„	Arsen	994;	1	„	As =	75	„	74550
(„ $SbCl_3$)	1	„	Antimon	707;	1	„	Sb =	122	„	86254

Sucht man hier wiederum auf, wieviel Wärme von dem Wasserstoff und den genannten Metallen bei der Ueberführung von 1 G.Th. Chlor in chemische Verbindung entwickelt wird, so findet man für die Verbindung

mit Wasserstoff . .	670 W.E.	mit Eisen	917 W.E.
„ Kalium . . .	2924 „	„ Zinn	897 „
„ Zink	1404 „	„ Arsen	700 „
„ Kupfer . . .	858 „	„ Antimon . . .	811 „

also innerhalb sehr weiter Grenzen verschiedene Wärmewirkungen.

Stellt man aus der vorletzten Tabelle und der S. 233 f. für die bei der Verbindung von Wasserstoff und Metallen mit Sauerstoff statthabenden Wärmewirkungen gegebenen Uebersicht die Wärmemengen zusammen, welche äquivalente Mengen Sauerstoff und Chlor bei Verbindung mit verschiedenen Substanzen entwickeln, so findet man:

Es geben		mit			
		1 G.Th. Wasserstoff	32,6 G.Th. Zink	31,7 G.Th. Kupfer	29,5 G.Th. Zinn*)
8	G.Th. Sauerstoff	34462 W.E.	42413 W.E.	19147 W.E.	34426 W.E.
35,5	„ Chlor	23783 „	49844 „	30464 „	31830 „

*) Zu Zinnoxyd und Zinnchlorid.

Es ergeben sich hier die Wärmemengen, welche bei dem Zutreten äquivalenter Mengen Sauerstoff und Chlor zu demselben Körper frei werden, und die Differenzen zwischen denselben im Allgemeinen ungleich, und einfachere Beziehungen finden zwischen diesen Wärmemengen, soweit sich dieselben bei directen Verbindungen ermitteln liessen, nicht statt. Es steht noch dahin, ob es gegründet ist, dass, wenn man die Verbindungen stets als in Lösung befindlich betrachtet, solche einfache Beziehungen existiren; z. B. dass bei der Ueberführung löslicher Oxyde in Chloride immer für dieselbe Menge des in Verbindung eintretenden Chlors dieselbe Wärmewirkung stattfinde, welches auch das vorhandene Metall sei, und Entsprechendes bei der Ueberführung löslicher Brom- und Jodmetalle in Chloride statthabe, oder dass bei der Ersetzung eines Metalls A durch ein anderes B in löslichen Verbindungen immer dieselbe Wärmewirkung eintrete, in Verbindung mit welchem Elemente auch A durch B ersetzt werde. Eine Anzahl experimentaler Bestimmungen, welche indess nur indirecte und ziemlich unsichere sein konnten, scheint dafür zu sprechen.

Auch die Erkenntniss der Regelmässigkeiten, welche bezüglich der Wärmewirkungen bei der Verbindung zusammengesetzter Körper statthaben, ist sehr erschwert durch den Umstand, dass ausser der durch den chemischen Vorgang selbst bedingten Wärmewirkung auch noch Binden oder Freiwerden von Wärme durch den Uebergang eines Aggregatzustandes in einen anderen mit ins Spiel kommt. So ist die bei dem Uebergang des Kalks in Kalkhydrat entwickelte Wärmemenge (für 1 G.Th. Kalk 144 W.E.) nicht unmittelbar vergleichbar der für den Uebergang von Baryt (für 1 G.Th. desselben 191 W.E.) in Hydrat gefundenen, da in dem ersteren Falle das Wasser in eine starre Verbindung übergeht und seine latente Schmelzwärme

dabei frei wird, während in dem letzteren Falle die Wärmewirkung für die Hydratbildung und gleichzeitige Lösung des Hydrats in Wasser bestimmt wurde. — Aehnliche Schwierigkeiten bietet die Bestimmung und Vergleichung der Wärmemengen, die bei der Vereinigung von Säuren und Basen frei werden, und wo bald lösliche (im flüssigen Zustand angewendete) Bestandtheile eine unlösliche (starre) Verbindung bilden, bald ein unlöslicher Bestandtheil in eine lösliche Verbindung eingeht. In der folgenden Tabelle sind die Wärmemengen angegeben, welche man für die Vereinigung der Aequivalentgewichte verschiedener Basen mit Säuren zu neutralen Salzen gefunden hat, und zwar zu löslichen Salzen, bei Gegenwart von viel Wasser, unter Anwendung so verdünnter Lösungen der Säure und (im Falle, dass diese löslich ist) der Base, dass ein weiterer Zusatz von Wasser keine Wärmewirkung mehr hervorbringt (vergl. S. 244).

Es entwickeln unter diesen Umständen (die Zahlenwerthe sind auch hier wieder nur als ungefähre zu nehmen):

	mit			
	Schwefelsäure.	Salpetersäure.	Salzsäure.	Essigsäure.
47,1 G.Th. Kali	16083 W.E.	15510 W.E.	15656 W.E.	13973 W.E.
31 „ Natron	15810 „	15283 „	15128 „	13600 „
26 „ Ammoniumoxyd*)	14690 „	13676 „	13536 „	12649 „
76,5 „ Baryt		15360 „	15306 „	13262 „
28 „ Kalk		16943 „	16982 „	14675 „
20 „ Magnesia	14440 „	12840 „	13220 „	12270 „
35,5 „ Manganoxydul .	12075 „	10850 „	11235 „	9982 „
40,6 „ Zinkoxyd	10455 „	8323 „	8307 „	7720 „
64 „ Cadmiumoxyd . .	10240 „	8116 „	8109 „	7546 „
39,7 „ Kupferoxyd . . .	7720 „	6400 „	6416 „	5264 „
37,5 „ Nickeloxydul . .	11932 „	10450 „	10412 „	9245 „
37,5 „ Kobaltoxydul . .	11780 „	9956 „	10374 „	9272 „
111,5 „ Bleioxyd		9240 „		7168 „
116 „ Silberoxyd . . .		6206 „		?

Hiernach entwickeln äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Säuren keineswegs (wie früher behauptet worden war) mit derselben Basis gleichviel Wärme. Im Allgemeinen wird bei der Lösung eines Oxydes in wässeriger Schwefelsäure etwas mehr Wärme entwickelt, als bei der Lösung in Salpetersäure oder Salzsäure. Die durch die letzteren Säuren (und auch

*) $NH_4O = NH_3 + HO$, die in den Ammoniaksalzen an der Stelle von KO in den Kalisalzen oder von NaO in den Natronsalzen enthaltene Atomgruppe.

durch Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure) mit einem Oxyd entwickelten Wärmemengen sind unter sich nahezu gleich. Die durch Essigsäure entwickelte Wärmemenge ist kleiner. (Nahezu dieselbe Wärmemenge, wie durch Essigsäure, wird auch durch Ameisensäure, Valeriansäure oder Oxalsäure entwickelt.)

Bildet sich ein unlösliches Salz, so ist die entwickelte Wärmemenge grösser, als sie sein würde, wenn das Salz löslich wäre*). Mit Salpetersäure und mit Salzsäure entwickelt bei der Bildung löslicher Salze dieselbe Basis nahezu dieselbe Wärmemenge; aber dieselbe Gewichtsmenge Silberoxyd entwickelt bei der Einwirkung von Salzsäure, wo sich unlösliches Chlorsilber bildet, eine viel grössere Wärmemenge als bei der Einwirkung von Salpetersäure, wo sich ein lösliches Salz bildet und in dem vorhandenen Wasser gelöst bleibt (116 G.Th. Silberoxyd entwickeln bei Einwirkung von wässeriger Salpetersäure nur 6206 W.E., bei Einwirkung von Salzsäure aber 22968 W.E.).

Bei der Bildung von Salzen, die gelöst bleiben, geben äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Basen auch verschiedene Wärmewirkungen, die Alkalien z. B. mehr Wärme als die Oxyde schwerer Metalle. Eine Base, welche mit Einer Säure mehr Wärme entwickelt als eine andere Base, zeigt dies, im Allgemeinen, auch mit einer anderen Säure. (Die entsprechenden Glieder je zweier Horizontalreihen der vorhergehenden Tabelle geben sich ziemlich nahe kommende Differenzen; ebenso wie die entsprechenden Glieder je zweier Verticalreihen.) Die äquivalenten Mengen zweier Oxyde, welche mit derselben Menge Einer Säure nahezu dieselben Wärmemengen entwickeln, thun dieses annähernd auch mit derselben Menge einer anderen Säure; stets aber vorausgesetzt, dass die sich bildenden Salze gelöst bleiben. Die Bildung eines unlöslichen Salzes ist auch hier wieder von vermehrter Wärmeentwickelung begleitet; 39,7 G.Th. Kupferoxyd und 116 G.Th. Silberoxyd entwickeln z. B. bei der Einwirkung wässeriger Salpetersäure nahezu gleiche Wärmemengen, aber bei der Einwirkung wässeriger Salzsäure entwickeln 39,7 G.Th. Kupferoxyd unter Bildung von löslichem Kupferchlorid 6416 W.E., während 116 G.Th. Silberoxyd unter Bildung von unlöslichem Chlorsilber 22968 W.E. geben.

Wirken auf neutrale Salze weitere Mengen Säure ein, so zeigt sich, wenn sich ein saures Salz bildet, Wärmeentwickelung als Folge dieser Verbindung. Aber wenn die Einwirkung bei Gegenwart einer sehr grossen Menge Wasser stattfindet, kann durch die letztere die Bildung des sauren Salzes verhindert werden. Bei Zusatz von 2 Aeq. Schwefelsäure in stark verdünnter wässeriger Lösung (so dass nicht schon durch weitere Verdünnung mit Wasser Wärme frei wird) zu 1 Aeq. Kali, gleichfalls in viel Wasser gelöst, wird nicht mehr Wärme frei, als der Bildung des neutralen Salzes entspricht; in der verdünnten wässerigen Lösung ist nämlich neben neutra-

*) Die Wärmemenge, welche bei der Bildung eines unlöslichen Salzes frei wird, kann eine etwas verschiedene sein, wenn dieses Salz in verschiedenen Modificationen den festen Zustand annehmen kann. Dass z. B. bei der Bildung der verschiedenen dimorphen Modificationen des kohlensauren Kalks ungleiche Mengen Wärme frei werden, lehren die bei der Zersetzung derselben erhaltenen Resultate; vergl. S. 249. Ueberhaupt müssen bei der Bildung verschiedener Modificationen derselben Verbindung, für welche man annehmen muss, dass sie ungleiche Mengen Wärme in sich enthalten (vergl. S. 130), ungleiche Mengen Wärme frei werden.

lem schwefelsaurem Kali wässerige Schwefelsäure enthalten, während in der hinreichend concentrirten Flüssigkeit zweifach-schwefelsaures Kali neben Wasser enthalten sein kann.

Auch bei der Mischung zweier Körper nach veränderlichen Verhältnissen findet Wärmewirkung statt. Bei der Mischung von Säuren mit Wasser wird z. B. Wärme frei; namentlich ist die Wärmeentwickelung, welche bei der Mischung des s. g. Schwefelsäurehydrats, SO_3, HO, mit Wasser statthat, vielfach untersucht worden. Von den in dieser Beziehung gefundenen Resultaten mögen folgende hier Platz finden; es werden frei bei der Mischung von 1 G.Th. SO_3, HO

mit	dem	ersten	1/4	Aeq.	Wasser*)	18,8	W.E.
„	„	zweiten	1/4	„	„	17,2	„
mit	dem	ersten	1/2	Aeq.	Wasser	36,7	W.E.
„	„	zweiten	1/2	„	„	28,3	„
mit	1	Aeq.	Wasser	. . . . .		64,7	W.E.
„	2	„	„	. . . . .		94,6	„
„	3	„	„	. . . . .		111,9	„
„	4	„	„	. . . . .		122,2	„
„	5	„	„	. . . . .		130,7	„
„	6	„	„	. . . . .		136,2	„
„	7	„	„	. . . . .		141,8	„
„	8	„	„	. . . . .		145,1	„
„	9	„	„	. . . . .		148,5	„
„	10	„	„	. . . . .		148,4	„
„	20	„	„	. . . . .		148,6	„

Diese Zahlen zeigen, dass bei wiederholtem Zusatz gleicher Mengen Wasser zu Schwefelsäurehydrat die ersten Portionen Wasser grössere Mengen Wärme entbinden, als die späteren. Ueber eine gewisse Grenze hinaus ändert die Vergrösserung der zugesetzten Menge Wasser Nichts mehr an der entwickelten Wärmemenge; die bei Mischung von 1 Aeq. SO_3, HO mit 9 Aeq. Wasser entwickelte Wärmemenge ist nicht merklich kleiner als die bei Mischung mit grösseren Mengen Wasser frei werdende. Die Wärmewirkung ist, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler, im Ganzen genommen dieselbe, man mag eine gewisse Menge Wasser auf eine Quantität Schwefelsäure auf einmal oder in allmälig zugesetzten Portionen einwirken lassen; aber im ersteren Falle ist die Wärmewirkung intensiver, während im letzteren in den Zwischenräumen zwischen den aufeinander folgenden Zusätzen die bereits entwickelte Wärme mindestens theilweise sich (an die Umgebung des die Mischung enthaltenden Gefässes) weiter verbreiten kann. Je mehr Wärme durch die Schwefelsäure bei vorgängigem Zusatz von etwas Wasser schon entwickelt wurde, um so weniger Wärme wird bei noch weiterem Zusatz von Wasser frei **).

*) Die Aequivalentgewichte von SO_3, HO und HO verhalten sich wie 49 zu 9; für 1 G.Th. SO_3, HO ist somit 0,1837 G.Th. die 1 Aeq. Wasser ausdrückende Menge.

**) So auch entwickelt verdünnte Schwefelsäure zu Kalilösung gesetzt unter sonst gleichen Umständen weniger Wärme, als concentrirte Schwefelsäure, und zwar um so viel weniger, je mehr Wärme schon durch den vorgängigen Zusatz von Wasser frei geworden war.

Beträchtliche Wärmeentwickelungen finden statt, wenn ein Gas mit starker Affinität und in grosser Menge durch Wasser absorbirt wird; es macht sich dann sowohl die bei der Bildung der Verbindung (wenn auch nur einer nach veränderlichen Verhältnissen) statthabende Wärmewirkung geltend, als auch die Wärme, die, um den Gaszustand behaupten zu lassen, bis dahin latent war und bei der Bildung einer Flüssigkeit frei wird. Es entwickelt z. B. bei der Absorption durch Wasser:

1	G.Th.	Chlorwasserstoff	450	W.E.
1	„	Bromwasserstoff	236	„
1	„	Jodwasserstoff	148	„
1	„	schweflige Säure	120	„
1	„	Ammoniak	514	„

Diese Wärmewirkungen sind ohne Zweifel auch etwas verschieden, je nachdem die Absorption in nur wenig Wasser statthat (so dass eine concentrirte Flüssigkeit entsteht, welche bei weiterer Verdünnung mit Wasser noch Wärme frei werden lassen kann) oder in einer grossen Menge Wasser.

Bei der Bildung von Verbindungen nach festen Verhältnissen findet in der überwiegend grossen Mehrzahl der Fälle Temperaturerhöhung statt. Bei der Vereinigung eines starren Körpers mit einer Flüssigkeit zu einer starren Verbindung nach festem Verhältniss wird die Wärmewirkung noch durch das Freiwerden der bis dahin latenten Flüssigkeitswärme gesteigert; so z. B. bei der Vereinigung wasserfreier Oxyde oder Salze mit Wasser zu starren Hydraten. Bei der Vereinigung eines starren Körpers mit einem anderen starren Körper oder einer Flüssigkeit zu einer flüssigen Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen tritt in den meisten Fällen Temperaturerniedrigung ein, und daran hat ohne Zweifel das Latentwerden von Wärme bei dem Uebergang des starren Aggregatzustandes in den flüssigen Antheil; Temperaturerniedrigung zeigt sich z. B. fast stets bei der Auflösung der Hydrate von Salzen oder solcher Salze, die (bei der Versuchstemperatur) keine Hydrate bilden, in Wasser oder in wässerigen Säuren, oder bei dem Zusammenbringen von Weingeist und Schnee, u. a.*) — Werden bei der Vereinigung eines starren und eines flüssigen Körpers flüssige Verbindungen nach festen und nach veränderlichen Verhältnissen gleichzeitig gebildet, so zeigen sich beiderlei Wärmewirkungen (die Temperaturerhöhung durch Bildung einer Verbindung nach festem Verhältniss, und die Temperaturerniedrigung durch Lösung der letzteren in dem Ueberschuss des flüssigen Körpers nach veränderlichem Verhältniss) zusammen, compensiren sich theilweise, und nur ihre Differenz wird bemerkbar. So verbindet sich das wasserfreie Kali mit Wasser unter Feuererscheinung, und das einfach-gewässerte Kali, KO, HO, bringt noch bei dem Lösen in Wasser beträchtliche Erwärmung hervor; aber die Verbindung des Kalis mit möglichst viel Wasser nach festem Verhältniss, KO, 5 HO, löst sich in Wasser unter starker Erkaltung. Wasserfreies Chlorcalcium verbindet sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung zu CaCl + 6 HO, letztere Verbindung

*) Vergl. über Kältemischungen bei Wärmelehre in Abtheil. I. S. 206.

löst sich in Wasser unter Erkaltung. Wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd erhitzt sich stark bei dem Vereinigen mit Wasser zu der Verbindung $CuO, SO_3 + 5HO$, aber bei dem Lösen der letzteren, des krystallisirten Kupfervitriols, in mehr Wasser tritt Temperaturerniedrigung ein. Löst man wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd in viel Wasser, so wird Wärme frei, aber weniger, als wenn auf das wasserfreie Salz die gerade zur Bildung von $CuO, SO_3 + 5HO$ nöthige Menge Wasser einwirkt; nämlich um so viel weniger, als bei der Auflösung der letzteren wasserhaltigen Verbindung in dem überschüssigen Wasser gebunden wird.

Bei der Vereinigung der concentrirten Schwefelsäure mit Schnee zu verdünnter Schwefelsäure kann, je nach dem Mengenverhältniss, starke Erhitzung oder starke Abkühlung eintreten; bei der Einwirkung von 4 G.Th. Säure auf 1 G.Th. Schnee überwiegt die durch die Vereinigung entwickelte Wärme die bei dem Schmelzen des Schnees latent werdende, und es tritt starke Erhitzung ein, während bei der Einwirkung von 1 G.Th. Säure auf 4 G.Th. Schnee die bei dem Schmelzen des letzteren latent werdende Wärme überwiegt und starke Erkaltung eintritt.

Bei der Lösung der Hydrate von Salzen oder solcher Salze, welche keine Hydrate bilden, in Wasser beruht indessen keineswegs die ganze Wärmewirkung (Abkühlung) auf dem Latentwerden von Wärme in Folge des Uebergangs des Salzes aus dem starren in den flüssigen Zustand. Es geht dies schon daraus hervor, dass die bei der Lösung eines Salzes in Wasser gebunden werdende Wärmemenge im Allgemeinen verschieden ist von der latenten Schmelzwärme des Salzes. Bei dem Schmelzen von 1 G.Th. salpetersaurem Kali für sich werden 49 W.E. latent, aber bei dem Lösen derselben Menge dieses Salzes in dem 20fachen Gewicht Wasser von 20° C. werden 81 W.E. gebunden; die latente Schmelzwärme von 1 G.Th. krystallisirtem Chlorcalcium ($CaCl + 6HO$) ist = 41 W.E., aber die Wärmebindung bei dem Lösen in 12 G.Th. Wasser von 8° C. nur = 19 W.E.

Die Wärmemenge, welche bei solchen Lösungen gebunden wird, ist auch verschieden je nach der Temperatur des angewendeten Wassers; sie ist um so kleiner, je wärmer das Wasser ist. Es beträgt diese Wärmemenge bei dem Lösen von 1 G.Th. salpetersaurem Kali

in 10	G.Th.	Wasser	von	5,5° C.	. . . .	80,2 W.E.
„ 10	„	„	„	23,8° „	. . . .	76,7 „
„ 20	„	„	„	5,7° „	. . . .	86,4 „
„ 20	„	„	„	19,7° „	. . . .	80,5 „

1 G.Th. Chlornatrium lässt bei der Lösung in der 7,28fachen Menge Wasser von 0,2° C. 18,7 W.E., von 10,3° C. 14,9 W.E., von 17,1° C. 13,5 W.E. gebunden werden; bei dem Lösen von Chlornatrium in der 7,28fachen Menge Wasser von 70° C. tritt gar keine Temperaturerniedrigung ein.

Ferner ist die Menge der bei Salzlösungen gebunden werdenden Wärme (mindestens innerhalb gewisser Grenzen) verschieden je nach der Menge des Lösungsmittels; sie ist meistens grösser, wenn diese grösser ist. Bei der Lösung von 1 G.Th. salpetersaurem Kali in 10 G.Th. Wasser von 5,5° C. werden 80,2, bei der Lösung in 20 G.Th. Wasser von nahezu derselben Temperatur (5,7° C.) werden 86,4 W.E. gebunden; bei der Lösung von 1 G.Th. salpetersaurem Natron in 5 G.Th. Wasser von 22,7° C. 47,1

W.E., bei der Lösung in 20 G.Th. Wasser von derselben Temperatur 55,7 W.E.; bei der Lösung von 1 G.Th. Chlornatrium in 7,28 G.Th. Wasser von 13,8° C. 14,2 W.E., bei der Lösung in 14,77 Wasser von derselben Temperatur 18,8 W.E. Bei der Lösung von krystallisirtem Chlorcalcium in Wasser tritt hingegen eine um so stärkere Abkühlung ein, je weniger Wasser zur Lösung angewendet wird; nur bei Anwendung von Wassermengen, die mindestens das 12fache von dem Gewichte des Chlorcalciums betragen, zeigt sich die Wärmemenge, die gebunden wird, constant und unabhängig von der Wassermenge. — Im Zusammenhange damit, dass bei der Lösung vieler Salze in mehr Wasser mehr Wärme gebunden wird, als bei der Lösung in wenig Wasser, steht es auch, dass bei dem Verdünnen einer concentrirten Lösung dieser Salze mit Wasser nochmals Wärmebindung, Abkühlung, eintritt.

Bei der Lösung eines Salzes in Wasser wird also die eintretende Wärmewirkung (wieviel Wärme gebunden wird) durch sehr mannigfache Umstände: die chemische Anziehung des Lösungsmittels zum Salz, den Uebergang des letzteren aus dem starren in den flüssigen Zustand, die Menge des Lösungsmittels und die Versuchstemperatur, bedingt; die hierbei eintretenden Wärmewirkungen sind nicht constante, sondern wechseln namentlich nach den beiden letzteren Umständen. Es erscheint deshalb nicht angemessen, weiter einzelne Zahlenresultate bezüglich der Wärmewirkungen bei Lösungen hier mitzutheilen, als die in dem Vorhergehenden beispielsweise angegebenen.

So wenig sich die Wärmewirkungen in Fällen, wo einer der zu chemischer Action kommenden Körper eine Aenderung des Aggregatzustandes erleidet, nur von dieser aus erklären lassen, so wenig kann man die bei Mischung von zwei Flüssigkeiten frei werdende Wärme lediglich von der bei der Mischung eintretenden Verdichtung (vgl. S. 198) ableiten. Wenn auch in vielen Fällen (z. B. bei den Mischungen von Säuren und Wasser) gleichzeitig Verdichtung und Freiwerden von Wärme sich zeigen, so findet dies doch in anderen Fällen keineswegs statt; bei dem weiteren Verdünnen vieler concentrirter Salzlösungen beobachtet man gleichzeitig Verdichtung und Temperaturerniedrigung.

Bei der Zersetzung von Verbindungen wird ebensoviel Wärme gebunden, als bei der Bildung der Verbindungen frei wurde. Wo z. B. 1 Aeq. Wasser zerlegt wird, wird soviel Wärme gebunden, als bei der Bildung von 1 Aeq. Wasser frei wird. Bei einer chemischen Zersetzung, welche unter gleichzeitiger Bildung anderer Verbindungen statt hat, ist die wahrnehmbare Wärmewirkung die aus den gleichzeitig vor sich gehenden Zersetzungs- und Verbindungserscheinungen resultirende.

Die Wärmewirkung, welche z. B. bei dem Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure erfolgt — wo Wasser unter Wasserstoffentwickelung durch das Zink zersetzt wird, der Sauerstoff des Wassers sich mit dem Zink zu Zinkoxyd und dieses sich mit Schwefelsäure vereinigt — muss gleich sein der bei der Verbindung von Zn mit O und der bei der Verbindung von ZnO mit SO_3 bei Gegenwart von viel Wasser entwickelten Wärme, *minus* der bei der Bildung von HO aus H und O entwickelten Wärme. Es ist aber

die Wärmewirkung bei der Oxydation von Zn = 32,6 G.Th. Zink durch O = 8 G.Th. Sauerstoff (vergl. S. 234) . .	42413 W.E.
die Wärmewirkung bei der Verbindung von ZnO = 40,6 G.Th. Zinkoxyd mit Schwefelsäure bei Gegenwart von viel Wasser (vergl. S. 242)	10455 „
	52868 W.E.
die Wärmewirkung bei der Verbindung von H = 1 G.Th. Wasserstoff mit O = 8 G.Th. Sauerstoff (vergl. S. 233) . . .	34462 „
die Wärmewirkung bei dem ganzen obigen Vorgang	18406 W.E.

und mit dieser Berechnung stimmt befriedigend genau das Resultat des directen Versuchs, welches für die Wärmeentwickelung bei dem Auflösen von 32,6 G.Th. Zink in verdünnter Schwefelsäure 18514 W.E. ergab.

Wenn Metalloxyde durch Wasserstoff reducirt werden, wird nicht die ganze Menge Wärme frei, welche der Vereinigung des von dem Metall wegtretenden Sauerstoffs mit Wasserstoff entspricht, sondern so viel weniger, als bei der Verbindung dieser Menge Sauerstoff mit dem Metall frei geworden war; diese letztere Wärmemenge wird bei der Zersetzung des Oxyds wieder gebunden. Die Differenz der Wärmewirkungen, welche dieselbe Menge Sauerstoff bei Verbindung mit dem Wasserstoff und mit dem Metall hervorbringt, bedingt den wahrnehmbaren Wärmeeffect bei der Reduction des Oxyds durch Wasserstoff. 1 G.Th. Sauerstoff entwickelt z. B. (vergl. S. 235) bei der Verbindung mit Eisen 4134 W.E., bei der Verbindung mit Wasserstoff nur sehr wenig mehr, nämlich 4308 W.E.; die Differenz beider Zahlen ist nur klein, und dem entsprechend geht die Reduction des Eisenoxydoxyduls Fe_3O_4 wie die des Eisenoxyds Fe_2O_3 durch Wasserstoffgas ohne auffallende Wärmewirkung vor sich. Die bei der Verbindung von 1 G.Th. Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser freiwerdende Wärmemenge (4308 W.E.) ist hingegen viel grösser, als die bei der Verbindung von 1 G.Th. Sauerstoff mit Kupfer zu Kupferoxyd freiwerdende (2393 W.E.) und umgekehrt bei der Zersetzung des Kupferoxyds gebunden werdende; die Differenz dieser beiden Wärmemengen zeigt schon ein beträchtliches Freiwerden von Wärme bei der Reduction des Kupferoxyds durch Wasserstoff an, welches sich auch in dem lebhaften Erglühen, das hierbei stattfindet, kund giebt.

Bei der Zersetzung anderer Verbindungen zeigt sich ganz Entsprechendes; wo eine Verbindung zersetzt wird, wird die Wärme gebunden, welche bei Bildung derselben Verbindung frei wurde.

KO = 47,1 G.Th. Kali entwickeln (nach S. 242) in Gegenwart von viel Wasser bei der Vereinigung mit Schwefelsäure zu neutralem Salz 16083, mit Salpetersäure 15510 W.E., und, wie noch besonders bestimmt wurde, bei der Verbindung mit (gasförmig zugeleiteter) Kohlensäure zu einfachkohlensaurem Kali 12878 W.E. Bei der Zersetzung von KO, NO_5 = 101,1 G.Th. salpetersaurem Kali durch Schwefelsäure wird nur wenig

Wärme frei, nämlich 16083 — 15510 = 573 W.E.; bei der Zersetzung von KO, CO_2 = 69,1 G.Th. einfach-kohlensaurem Kali mehr, nämlich 16083 — 12878 = 3205 W.E. Diese Wärmemengen ergeben sich für die Zersetzung der genannten Salze durch Schwefelsäure für den Fall, dass Alles gelöst bleibt; ist die Flüssigkeit, in welcher die Zersetzung vor sich geht, so concentrirt, dass sich schwefelsaures Kali im starren Zustand ausscheidet, so ist die Menge der frei werdenden Wärme viel beträchtlicher (vergl. S. 243).

Die Erkenntniss, dass bei der Zersetzung einer Verbindung die Wärme gebunden wird, welche bei der Bildung derselben Verbindung frei wurde, hat es möglich gemacht, indirect die bei gewissen Verbindungen und Umwandlungen stattfindenden Wärmewirkungen zu bestimmen, welche sich direct nicht ermitteln liessen.

CaO, CO_2 = 50 G.Th. kohlensaurer Kalk entwickeln als Kalkspath mittelst verdünnter Salzsäure zersetzt 2316 W.E., als Arragonit 2976 W.E. CaO = 28 G.Th. wasserfreier Kalk entwickeln bei der Einwirkung auf verdünnte Salzsäure 21011 W.E. (die in der Tabelle S. 242 gegebenen Zahlen beziehen sich nicht auf wasserfreien Kalk, sondern auf Kalk in der Form von Hydrat). Bei der Bildung von 50 G.Th. Kalkspath müssen somit 21011 — 2316 = 18695, bei der Bildung von 50 G.Th. Arragonit 21011 — 2976 = 18035, bei dem Uebergang von 50 G.Th. Arragonit in Kalkspath 18695 — 18035 = 660 W.E. (von 1 Thl. Arragonit in Kalkspath also 13 W.E.) frei werden.

Bei der gegenseitigen Zersetzung zweier Salze nach doppelter Wahlverwandtschaft tritt keine Wärmewirkung ein (oder richtiger: compensiren sich die den stattfindenden Zersetzungen und Verbindungen entsprechenden Wärmewirkungen), wenn Alles gelöst bleibt. Scheidet sich aber dabei ein Salz im starren Zustande aus, so tritt eine Temperaturerhöhung ein, die im Allgemeinen bei solchen Salzen, welche sich mit Krystallwasser verbunden ausscheiden, bedeutender ist, als bei solchen, die sich wasserfrei niederschlagen.

Wird Alkohol mit Wasser oder der wässerigen Lösung eines Salzes, das auch in Alkohol löslich ist, gemischt, so tritt nur schwache Erwärmung ein, aber beträchtliche, wenn auf Zusatz des Alkohols sich ein Salz (z. B. schwefelsaures Kupferoxyd) aus seiner wässerigen Lösung im starren Zustande abscheidet.

Bei der Bildung von Verbindungen nach festen Verhältnissen hat in der Regel Wärmeentwickelung statt; und vereinigt sich ein Bestandtheil einer Verbindung mit einem anderen Körper, so wird weniger Wärme frei, als wenn jener Bestandtheil im freien Zustand mit dem letzteren Körper zusammengebracht und die Verbindung eingeleitet worden wäre. So entwickelt z. B., wie aus dem oben (S. 248) Besprochenen hervorgeht, der auf Kosten des im Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoffs verbrennende Wasserstoff nicht so viel Wärme, wie in freiem Sauerstoffgas verbrennender, sondern um so viel weniger, als die Verbindungswärme des verzehrten Sauerstoffs mit Kupfer beträgt. Doch giebt es auch einige merkwürdige Fälle, wo bei der Vereinigung eines Körpers mit einem bereits in Verbindung gebrachten mehr Wärme entwickelt wird, als bei Vereinigung mit demselben, aber vorher in Freiheit gesetzten Körper. 1 G.Th. Kohlenstoff

entwickelt z. B., wenn es in Stickoxydulgas verbrennt, etwa 11000 W.E., während dieselbe Menge Kohlenstoff bei dem Verbrennen im freien Sauerstoffgas nur 8080 W.E. entwickelt. Es würde hieraus folgen, dass bei der Zersetzung des Stickoxyduls Wärme frei wird (was auch durch directe Versuche bestätigt zu sein scheint), und dass umgekehrt bei der Bildung des Stickoxyduls Wärme gebunden wird. Auf was diese Anomalie, die sich auch bei einigen Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff wiederfindet, beruht — ob z. B. der Sauerstoff in diesen Verbindungen in einer anderen Modification als der gewöhnlichen, und zwar in einer, die mehr Wärme gebunden enthielte, anzunehmen sei — ist noch nicht ermittelt; ungewiss ist auch noch, ob bei dem explosionsartig eintretenden Zerfallen einiger wenig beständigen Verbindungen in ihre Bestandtheile an der Explosion ein Freiwerden von Wärme bei der Zersetzung Antheil hat.

Man hat versucht, die bei Verbindungen statthabenden Wärmewirkungen als ein Maass der Affinität zu betrachten. In vielen Fällen zeigt allerdings ein Körper zu derjenigen unter mehreren mit ihm verbindbaren Substanzen die grösste Affinität, durch deren Verbindung mit ihm auch die grösste Wärmemenge entwickelt wird. Es sind indessen die Beziehungen zwischen den Affinitätsgrössen und den Wärmewirkungen für die verschiedenen Körper — namentlich was die Schwankungen betrifft, die z. B. für die Affinitätsgrösse bei verschiedenen Temperaturen stattfinden — noch nicht so sicher dargelegt, dass jetzt schon hier näher darauf einzugehen wäre.

Im Vorhergehenden wurden die Wärmemengen, in Wärmeeinheiten (vergl. S. 230) ausgedrückt, betrachtet, welche bei chemischen Vorgängen frei oder gebunden werden. Die Temperatureffecte, die bei solchen Vorgängen statthaben, hängen ab von dem Verhältniss dieser Wärmemengen zu den Massen und den specif. Wärmen der Körper, auf welche sie wirken. Es möge hier nur für einige der einfachsten Fälle betrachtet werden, wie man solche Temperatureffecte berechnen kann.

Bei der Verbrennung von 1 G.Th. Wasserstoff mit 8 G.Th. Sauerstoff zu 9 G.Th. Wasserdampf werden (vergl. S. 233) 34462 Wärmeeinheiten frei; nämlich so viel Wärme als 34462 G.Th. Wasser um 1^0 erwärmen könnten. Die specif. Wärme des Wasserdampfes — d. i. die Menge Wärme, welche 1 G.Th. Wasserdampf zur Erwärmung um 1^0 braucht; die, welche ein gleiches Gewicht flüssigen Wassers zu gleicher Erwärmung braucht, $= 1$ gesetzt — ist, für constanten Druck (vergl. bei specif. Wärme der Gase, S. 196 ff. in Abtheil. I.), $= 0{,}475$. 9 G.Th. Wasserdampf brauchen zur Erwärmung um 1^0 eine durch $9 \times 0{,}475 = 4{,}275$ ausgedrückte Wärmemenge, und die bei ihrer Bildung frei werdende Wärme kann somit die Temperatur um $\frac{34462}{4{,}275} = 8061^0$ erhöhen *).

*) Die Rechnung gründet sich auf die Voraussetzung, dass die specif. Wärme des Wasserdampfes für höhere Temperaturen dieselbe sei, wie sie für niedrigere Temperatu-

Es ist dies das Maximum der Temperaturerhöhung, die bei der Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser erzielt werden kann; die Rechnung setzt voraus, dass die bei der Verbrennung frei werdende Wärme sich nicht weiter, als nur auf das Verbrennungsproduct, verbreite. Wenn überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist, und dieser mit erhitzt wird, oder wenn die bei der Verbrennung frei werdende Wärme noch auf irgend einen anderen Körper, als nur den Wasserdampf, sich verbreitet, muss der Temperatureffect ein geringerer sein. So z. B., wenn man statt Sauerstoff atmosphärische Luft, in gerade hinreichender Menge, zur Verbrennung des Wasserstoffs anwendet. Sind in 100 G.Th. atmosphärischer Luft 23 G.Th. Sauerstoff und 77 G.Th. Stickstoff enthalten, so kommen auf 8 G.Th. Sauerstoff, welche von 1 G.Th. Wasserstoff bei Verbrennung desselben durch atmosphärische Luft verzehrt werden, 26,8 G.Th. Stickstoff. Die specif. Wärme des Stickstoffs (für constanten Druck) ist = 0,244; oder die zur Erwärmung von 26,8 G.Th. Stickstoff um 1° nöthige Wärmemenge ist = $0{,}244 \times 26{,}8 = 6{,}539$. Die bei der Verbrennung des Wasserstoffs durch atmosphärische Luft bewirkte Temperaturerhöhung, indem die bei der Verbrennung von 1 G.Th. Wasserstoff frei werdenden 34462 W.E. auf 9 G.Th. Wasserdampf und 26,8 G.Th. Stickstoff wirken, beträgt also (auch wieder als Maximum, in dem oben erläuterten Sinne) $\frac{34462}{4{,}275 + 6{,}539} = 3187°$.

Bei den vorhergehenden Berechnungen wurde vorausgesetzt, dass das entzündete Gas sich frei ausdehnen kann, wie dies bei frei brennender Flamme der Fall ist. Wenn hingegen die Verbrennung in einem geschlossenen Raume vor sich geht, so ist statt der specifischen Wärme für constanten Druck die für constantes Volum in die Rechnung aufzunehmen. Es wurde bei der Betrachtung der specif. Wärme der Gase, S. 197 ff. in Abtheil. I. dargelegt, in welcher Beziehung die specif. Wärme bei constantem Volum zu der bei constantem Druck steht; aus den dort angegebenen Bestimmungen Regnault's und den S. 163 stehenden specif. Gewichten des Wasserdampfs und des Stickstoffs findet man die specif. Wärme des Wasserdampfes für constantes Volum = 0,3616, die des Stickstoffs = 0,1727. Verbrennt 1 G.Th. Wasserstoff mit 8 G.Th. Sauerstoff in einem geschlossenen Gefässe, und dient die ganze hierbei freiwerdende Wärme nur zur Erwärmung der entstehenden 9 G.Th. Wasserdampf, so wird die Temperaturerhöhung $\frac{34462}{9 \times 0{,}3616} = 10589°$ betragen; es ist dies das Maximum des Temperatureffectes, welcher bei dem Verbrennen von Wasserstoff mit der gerade nöthigen Menge Sauerstoff in einem geschlossenen Raume, einer Eudiometerröhre z. B., möglich ist. Die Temperaturerhöhung ist wieder eine geringere, wenn die bei der Verbrennung frei werdende Wärme auch zur Erhitzung anderer Körper, als nur des Verbrennungsproductes, dient. Das Maximum der Temperaturerhöhung, welche bei der Verbrennung von Was-

---

ren bestimmt ist. Dass sich die specif. Wärme der elastischen Flüssigkeiten (Gase und Dämpfe) nicht mit der Temperatur ändert, kann nach den für atmosphärische Luft ausgeführten Bestimmungen (vergl. bei specif. Wärme der Gase, S. 197 in Abtheil. I.) und nach theoretischen Betrachtungen angenommen werden.

serstoff mit der gerade nöthigen Menge atmosphärischer Luft in einem geschlossenen Raume eintreten kann, berechnet sich zu

$$\frac{34462}{9 \times 0{,}3616 + 26{,}8 \times 0{,}1727} = 4372^{0}.$$

In ganz entsprechender Weise, wie hier für die Verbrennung des Wasserstoffs, haben sich auch für andere Gase die Maxima der Temperatureffecte berechnen lassen, welche bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff oder anderen Gasen (Chlor z. B.) zu gasförmigen Producten — unter Umständen, wo sich die Gase frei ausdehnen können, oder in geschlossenen Räumen — eintreten können.