universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie

in elementarer Darstellung für Chemiker, Mediziner, Botaniker, Geologen und Mineralogen

Stöchiometrie und chemische Mechanik

Küster, Friedrich W.
Thiel, Alfred

1913

Erstes Buch. Die allgemeinen physikalischen Eigenschaften einzelner Stoffe und ihre Anhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung

urn:nbn:at:at-ubi:2-6924

Erstes Buch.

Die allgemeinen physikalischen Eigenschaften einzelner Stoffe und ihre Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung.

12. Zustände der Stoffe. Formarten. Zu den augenfälligsten und deshalb zu ihrer Charakterisierung geeignetsten Eigenschaften der Stoffe gehört die Art, wie sie sich gegen ihre Umgebung abgrenzen. Man unterscheidet hiernach die Stoffe gemeinhin als gasförmige, flüssige und feste. Die Gase haben weder eigenes Volum noch eigene Form, vielmehr füllen sie gebotene Räume jeder Form gleichmäßig aus. Die Flüssigkeiten jedoch haben ein eigenes, kaum variables Volum, die Form aber nehmen sie ebenfalls durch die Umgebung an. Die festen Körper endlich haben eigenes Volum und eigene Form.

Es wird sich zeigen, daß diese landläufige Einteilungsweise den Anforderungen der Wissenschaft nicht genügt, indem die amorphen festen Körper von den Kristallen zu trennen und den Flüssigkeiten anzugliedern sind.

Man spricht von dem gasförmigen, flüssigen und festen Aggregatzustand. Dieser Name rührt von der Hypothese her, daß die Art des Zusammentritts, die Aggregation[26] der Molekeln oder kleinsten Teilchen eines Stoffes dafür entscheidend sei, ob der Stoff als Gas, flüssig oder fest auftrete. Da es nicht gerechtfertigt erscheint, derartig zweifelhaften Hypothesen durch die Nomenklatur gewissermaßen Bürgerrecht zuzusprechen, so hat OSTWALD vorgeschlagen[27], den Ausdruck „Aggregatzustand" durch Formart zu ersetzen.

Der gasförmige Zustand.

13. Allgemeines über den gasförmigen Zustand. Die Gasgesetze. Die gasförmigen Stoffe sind durch die Eigenschaft charakterisiert, sich in jedem dargebotenen Raume gleichmäßig zu verteilen. Störungen dieser Gleichmäßigkeit in der Verteilung durch die von außen wirkende Schwerkraft oder durch Wechselanziehung der Gasteilchen sind so geringfügig, daß sie erst an sehr großen Gasmassen, z. B. an der Erdatmosphäre, zur Beobachtung gelangen. Da sich die verschiedenen Gasmassen ohne bemerkbare Arbeitsleistung gegeneinander verschieben lassen, so verliert der Begriff der Gestalt für die Gase jede Bedeutung. Unter sonst gleichen Bedingungen werden die Eigenschaften eines Gases, einer Gasmasse, nicht geändert durch Formänderungen. Anders verhält

[26] Von aggregare, hinzugesellen.
[27] Grundlinien der anorgan. Chemie, S. 14 f.

es sich mit dem Raum. Der Raum einer Gasmasse ist einfach der Raum, welchen die das Gas umgebenden Körper diesem frei lassen, im allgemeinen also der Raum des das Gas einschließenden Gefäßes. Ändert man ihn, so erweisen sich auch andere Eigenschaften des Gases geändert, und zwar nach Gesetzen, die im allgemeinen sehr einfach sind. Ähnlich einfache Gesetze ergeben sich, wenn man an gegebenen Gasmassen Änderungen des Druckes und der Temperatur vornimmt. Diese Gesetzmäßigkeiten, welche für Chemie und Physik gleich wichtig geworden sind, sollen hier zunächst ausführlich dargelegt werden.

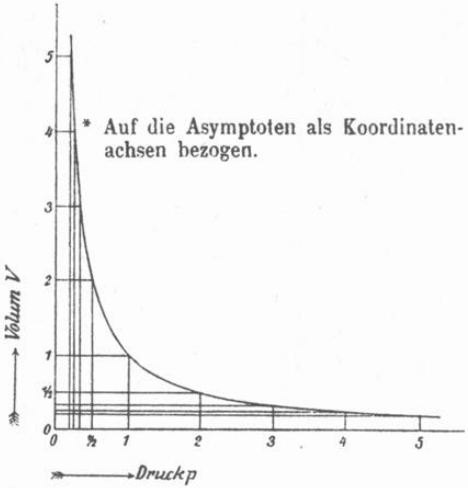
14. Das Boyle'sche Gesetz. Der von einem Gase ausgeübte Druck ist (unter sonst gleichen Bedingungen) seiner Dichte oder Konzentration proportional. Ist ein Gas in einen Raum eingeschlossen, so übt es auf die Begrenzung des Raumes, die Gefäßwandung, einen Druck aus, der konstant bleibt, so lange sich die Temperatur nicht ändert. Bringt man nun nacheinander in den Raum, immer konstante Temperatur vorausgesetzt, g_1, g_2, g_3... Gramm eines Gases, so beobachtet man nacheinander Drucke von p_1, p_2, p_3... cm Quecksilber, derart, daß $\frac{g_1}{p_1} = \frac{g_2}{p_2} = \frac{g_3}{p_3} =$ konstant ist. Den Mengen g_1, g_2, g_3..., welche in dem ganzen Gasraume vorhanden sind, ist die jedesmalige Menge des Gases in der Volumeinheit, die Dichte oder Konzentration des Gases, proportional. Man kann deshalb das vorstehende Beobachtungsresultat wiedergeben durch den Satz: „Der von einem Gase ausgeübte Druck ist seiner Dichte oder Konzentration (seiner Masse in der Volumeinheit) proportional", gleiche Temperatur vorausgesetzt. So üben 1, 2, 3, ... g Sauerstoff im Liter bei 0° C., der Temperatur des schmelzenden Eises, nacheinander 53,18; 106,37 (= 2·53,18); 159,55 (= 3·53,18) cm Quecksilberdruck aus.

Obiger Satz läßt sich auch noch in anderer Form ableiten und ausdrücken. Stellt man die verschiedenen Dichten des Gases dadurch her, daß man die unveränderte Gasmenge auf ein immer kleineres Volum zusammendrückt, so ist, wenn zu den Volumen v_1, v_2, v_3... nacheinander die Drucke p_1, p_2, p_3... gehören, $v_1 . p_1 = v_2 . p_2 = v_3 . p_3 ... =$ konstant, in Worten: „Bei einer gegebenen Gasmasse von gegebener Temperatur sind die Produkte aus zusammengehörenden Drucken und Volumen konstant". Dieses fundamentale Gesetz wurde 1662 von dem englischen Physiker Robert Boyle (1627—1691) entdeckt, nach welchem es schlechthin das „Boyle'sche Gesetz" genannt wird.[28] So übt, wie oben angegeben, 1 g Sauerstoff im Liter (bei 0°) einen Druck von 53,18 cm Quecksilber aus. Wird aber das Volum von 1000 ccm nacheinander auf 500; $333^1/_3$... ccm zusammengedrückt, so ergeben sich 106,37; 159,55... cm Druck.

Der Boyle'sche Satz läßt sich durch graphische Darstellung sehr anschaulich machen. Zur Darstellung der Form $\frac{g_1}{p_1} = \frac{g_2}{p_2} = \frac{g_3}{p_3} =$ konstant trägt man die Drucke p_1, p_2, p_3... in ein rechtwinkliges Koordinatensystem als Ordinaten, die Konzentrationen g_1, g_2, g_3... als Abszissen ein. Es ergibt sich dann eine gerade Linie, die durch den Anfangspunkt

[28] Die Bezeichnung als Mariotte'sches Gesetz ist ungerechtfertigt, da Mariotte (1620—1684) dieses Gesetz erst 1679 aussprach.

des Koordinatensystems geht und deren Neigung gegen die Achsen lediglich bestimmt ist durch die willkürliche Festsetzung der Anfangskonzentration. Üblicher ist die Darstellung der Beziehung zwischen Druck und Volum. Trägt man die Drucke als Abszissen, die Volume als Ordinaten auf, so erhält man die Figur 1. Die Kurve ist, wie es die Formel $p.v = \text{konstant}$ verlangt, eine gleichseitige Hyperbel.* Zu den Drucken $^1/_5$, $^1/_4$, $^1/_3$, $^1/_2$, 1, 2, 3, 4 und 5 gehören der Reihe nach die Volume 5, 4, 3, 2, 1, $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ und $^1/_5$, so daß jedes Produkt der zusammengehörenden Faktoren gleich 1 ist. Die Kurve der Figur, welche durch sinngemäßes Verbinden der Durchschnittspunkte der zusammengehörenden Ordinatenpaare entsteht, ist also eine figürliche Darstellung des Boyle'schen Gesetzes, sie bringt den Zusammenhang zwischen Druck und Volum für eine gegebene Gasmasse zur Darstellung, und zwar nur bei gleichbleibender Temperatur. Man nennt deshalb diese Kurve die Isotherme des Gases.



* Auf die Asymptoten als Koordinatenachsen bezogen.

Fig. 1.
Beziehung zwischen Druck und Volum bei einem idealen Gase.

15. Das Gay-Lussac'sche Gesetz. Nimmt man an einer bei konstantem Druck erhaltenen Gasmenge Temperaturveränderungen vor, so ergibt sich, daß sich das Gas beim Erwärmen ausdehnt und beim Abkühlen zusammenzieht. Der relative Volumzuwachs pro Celsiusgrad Temperatursteigerung wird um so kleiner, je höher die Beobachtungstemperatur ist. Für je 100 ccm Gas ist der Volumzuwachs beim Erwärmen von 0° auf 1° C. gleich 0,366 ccm (genauer 0,36618 ccm); beim Erwärmen von 100° auf 101° nur 0,286 ccm; beim Erwärmen von 273° auf 274° nur 0,183 oder $^1/_2$0,366 ccm. Bezieht man aber die Volumänderungen immer auf das Volum, welches eine gegebene Gasmenge bei einer ganz bestimmten Temperatur einnimmt, so ergibt sich der einfache Satz, daß unabhängig von der Ausgangstemperatur eine Temperaturänderung von 1° C. immer eine gleiche Volumänderung hervorruft. Wählt man als diese ganz bestimmte Temperatur 0°, so ist für die jedesmalige Temperaturänderung von 1° C. die Volumänderung $^1/_{273}$ (genauer $^1/_{273,09}$). Unter Anwendung des Boyle'schen Gesetzes läßt sich dieser Satz in zwei Fassungen ausdrücken: „Das Volum einer unter konstantem Druck gehaltenen Gasmasse wächst bei jeder Temperatursteigerung von 1° C. um $^1/_{273,09}$ von dem bei 0° C. unter gleichem Druck eingenommenen Volum", oder: „Der Druck einer bei konstantem Volum erhaltenen Gasmasse wächst bei jeder Temperatursteigerung von 1° C. um $^1/_{273,09}$ von dem bei 0° C. bei gleichem Volum ausgeübten Drucke". Druck- resp. Volumvermehrung sind deshalb der Temperatursteigerung

proportional. Sind p_0 und v_0 Druck und Volum bei 0° C., p_t und v_t Druck und Volum bei t°, so ist

$$p_t = p_0 + t \cdot \frac{1}{273{,}09} \cdot p_0 = p_0 \left(1 + \frac{1}{273{,}09}\, t\right)$$

$$v_t = v_0 + t \cdot \frac{1}{273{,}09} \cdot v_0 = v_0 \left(1 + \frac{1}{273{,}09}\, t\right)$$

oder, da $\frac{1}{273{,}09} = 0{,}0036618$ ist,

$$p_t = p_0 (1 + 0{,}0036618\ t)$$

$$v_t = v_0 (1 + 0{,}0036618\ t).$$

Dieser Satz, daß für alle Gase die Ausdehnung durch die Wärme gleich und der Temperaturerhöhung proportional ist, ist im Jahre 1802 fast gleichzeitig von Gay-Lussac (1778—1850) und Dalton (1766—1844) aufgefunden worden. Er wird meist nach ersterem benannt. Den Bruch $^1/_{273{,}09} = 0{,}0036618$ nennt man den Ausdehnungskoeffizienten der Gase; man pflegt ihn mit α zu bezeichnen, so daß man schreibt

$$v_t = v_0\ (1 + \alpha t);\ p_t = p_0\ (1 + \alpha t).$$

In Hinblick auf die zweite Schreibweise der Formel kann man α auch als Druckkoeffizienten bezeichnen.

Unterwirft man eine Gasmasse, welche bei 0° das Volum v_0 einnahm und den Druck p_0 ausübte, einer Temperaturänderung, so ist es gleichgültig, ob man sich den Temperatureinfluß nur auf den Druck oder nur auf das Volum ausgeübt denkt, da ja beide in ganz gleichem Maße beeinflußt werden. Der Einfluß kann demnach auch auf beide Faktoren verteilt gedacht werden. Das bei konstanter Temperatur konstante Produkt beider Faktoren nimmt deshalb bei einer Temperaturänderung in gleichem Verhältnis zu, wie jeder der Faktoren für sich allein, wenn der andere konstant bliebe. Es ist also

$$(p \cdot v)_t = p_0 \cdot v_0 \cdot (1 + \alpha t),$$

so daß in dem Produkt (p . v) immer einer der Faktoren beliebig festgesetzt werden kann. Aus dieser viel benutzten allgemeinen Gasgleichung kann dann der andere der Faktoren leicht berechnet werden.

In den Gleichungen

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t)$$

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t)$$

$$(p \cdot v)_t = p_0 \cdot v_0 (1 + \alpha t)$$

wird nun augenscheinlich der Ausdruck $(1 + \alpha\ t)$ gleich Null, wenn man $t = -\frac{1}{\alpha} = -273$ setzt. Das heißt, unter der Voraussetzung, daß die oben ausgesprochenen Gasgesetze auch bei fallender Temperatur unbegrenzte Gültigkeit behielten, würde bei einer gegebenen Gasmasse Druck und Volum, also auch das Produkt beider, Null werden, wenn das Gas auf $-273°$ C. abgekühlt wird. Es mag einstweilen dahingestellt bleiben, ob die Gasgesetze bei so extrem tiefen Temperaturen noch gültig bleiben, jedenfalls führt uns obige Überlegung zu einer Vereinfachung des Ausdruckes für die Gasgesetze. Denn zählen wir die mit t bezeichnete Temperatur in Celsiusgraden nicht von dem willkürlich gewählten Nullpunkt, dem Schmelzpunkt des Eises, an, sondern von $-273{,}09°$ an, und bezeichnen die so gezählte Temperatur mit T, so ist $t = T - 273{,}09$, was in obige Gleichungen eingesetzt ergibt

$$p_T = p_{273}\,(1 + \tfrac{1}{273}\,[T-273]) = \tfrac{p_{273}}{273} \cdot T$$

$$v_T = \tfrac{v_{273}}{273}\,T;\ (p \cdot v)_T = \tfrac{(p \cdot v)_{273}}{273} \cdot T.$$

Die mit T bezeichnete, von -273^0 C. an gezählte Temperatur nennt man die „Temperatur in absoluter Zählung" oder schlechthin die „absolute Temperatur", ihren Ausgangspunkt den „absoluten Nullpunkt". Für eine gegebene Gasmasse sind die Ausdrücke $\frac{p_{273}}{273}$; $\frac{v_{273}}{273}$ und $\frac{(p \cdot v)_{273}}{273}$ konstante Größen, für die man deshalb ein konstantes Zeichen, z. B. k, einführen kann. Es wird dann

$$(p \cdot v)_T = k\,T,$$

das heißt, für eine gegebene Gasmasse ist das Produkt aus Druck und Volum bei der Temperatur T proportional dieser Temperatur in absoluter Zählung.

16. Das Dalton'sche Gesetz: „Der von einem Gasgemisch aus geübte Druck ist gleich der Summe der Partialdrucke". Die Partialdrucke oder Teildrucke sind die Drucke, welche die einzelnen Gase ausüben würden, wenn sie in dem Raume für sich allein in gleicher Menge vorhanden wären, natürlich immer gleiche Temperatur vorausgesetzt. Je 1 g Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in Räume von je 1000 ccm bei 0^0 eingeschlossen, üben Drucke von 844,9; 60,78 und 53,18 cm Quecksilber aus. Sind aber je 1 g Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff zugleich in einem Raume von 1000 ccm vorhanden, so gelangt ein Gesamtdruck von 958,9 cm Quecksilber zur Messung, entsprechend der Summe obiger Partialdrucke. Dieser Satz von der Addition der Partialdrucke in Gasgemischen zum Gesamtdrucke wurde von Dalton aufgefunden. E

17. Das Gay-Lussac'sche Gasreaktionsgesetz. Die bisher abgehandelten Gasgesetze behandeln das physikalische Verhalten der Gase. Nicht weniger einfache Gesetzmäßigkeiten sind aber auch hinsichtlich chemischer Vorgänge zwischen Gasen bezüglich der Volumverhältnisse erkannt worden. Da nach den Gasgesetzen das Volum einer Gasmasse erst ein bestimmter Begriff wird, wenn Druck und Temperatur bestimmt sind, so kann man die Volume verschiedener Gasmassen nur vergleichen, wenn sie bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessen sind. Der allgemeinen Vergleichbarkeit halber pflegt man Gasvolume im „Normalzustand" zu messen, das heißt bei 0^0 C. und 76 cm Druck, $T = 273$, $p = 76$. Unter anderen Verhältnissen gemessene Volume lassen sich aus der allgemeinen Gasgleichung leicht berechnen, denn es ist

$$(p \cdot v)_t = \tfrac{(p \cdot v)_0}{273} \cdot T \quad \text{oder}$$

$$p_0 \cdot v_0 = p_t \cdot v_t\,\tfrac{273}{T} \quad \text{oder}$$

$$v_0 = \tfrac{p_t}{76} \cdot \tfrac{273}{T} \cdot v_t.$$

Um also das Volum im Normalzustand, v_0, abzuleiten aus dem Volum v_t, das bei t^0 und p_t cm Druck gemessen wurde, ist v_t zu multiplizieren

mit dem Drucke p_t, der bei der Messung herrschte, und zu dividieren mit dem Normaldruck $p_0 = 76$ cm; ferner zu multiplizieren mit der Normaltemperatur und zu dividieren mit der Temperatur der Messung T, beides in absoluter Zählung. Der Faktor $\frac{p_t}{76}$ reduziert also das gemessene Volum v_t auf normalen Druck, der Faktor $\frac{273}{T}$ auf normale Temperatur.

Unter Beachtung dieser Verhältnisse findet man nun bei Reaktionen zwischen Gasen, daß sich z. B. 1 Volum Wasserstoff mit 1 Volum Chlor vereinigt zu 2 Volum Chlorwasserstoff, oder 1 Volum Sauerstoff mit 2 Volum Wasserstoff zu 2 Volum Wasserdampf, oder 1 Volum Stickstoff mit 3 Volum Wasserstoff zu 2 Volum Ammoniak, oder 2 Volum Äthan mit 7 Volum Sauerstoff zu 4 Volum Kohlendioxyd und 6 Volum Wasserdampf. Die in diesen Zahlen enthaltene Gesetzmäßigkeit läßt sich ausdrücken durch den Satz: „Bei Reaktionen unter Gasen stehen die Volumina der verschwindenden und entstehenden Gase in rationalen Zahlenverhältnissen zueinander". Dieses Gesetz wurde 1805 von GAY-LUSSAC nachgewiesen.

18. Gültigkeitsbereich der Gasgesetze. Während die Gesetze von der Erhaltung der Masse und von den konstanten und multiplen Verbindungsgewichten sich als so streng gültig erwiesen haben, daß die Versuchsfehler überschreitende Abweichungen mit abschließender Sicherheit nicht haben nachgewiesen werden können, ist das bezüglich der vorstehend behandelten Gasgesetze nicht der Fall. Es ist vielmehr kein einziges Gas bekannt, das sich den Gasgesetzen unter allen Versuchsbedingungen streng anschließt, jedoch sind bei vielen Gasen die Abweichungen von den Forderungen der Gesetze so geringfügig, daß sie nur bei sehr genauen Messungen in Erscheinung treten, bei gewöhnlichen Arbeiten aber in den Fehlergrenzen der Methoden verschwinden, so daß die Gasgesetze als streng gültig gehandhabt werden dürfen. Jedenfalls sind die Gasgesetze lediglich ideale Grenzgesetze. Die Abweichungen, welche die Gase von diesen Grenzgesetzen zeigen, sind nun aber nicht regellos, ihr Studium hat vielmehr auch hier eine Fülle von Gesetzmäßigkeiten ergeben, die für die Entwicklung der Wissenschaft vielfach sehr förderlich geworden sind. Mit diesen Abweichungen haben wir uns deshalb zunächst zu beschäftigen.

1. Die Abweichungen vom BOYLE'schen Druck-Volumgesetz. Wie später gezeigt werden wird, lassen sich alle Gase dadurch verflüssigen, daß sie genügend starkem Drucke und genügend tiefer Temperatur ausgesetzt werden. Es hat sich nun gezeigt, daß die Gase um so weniger den Gasgesetzen gehorchen, je näher sie durch Anwendung starken Druckes und tiefer Temperaturen der Verflüssigung kommen. Während z. B. Luft und Wasserstoff unter Drucken von wenigen Atmosphären bei Zimmertemperatur dem BOYLE'schen Gesetz noch sehr gut folgen, konnte NATTERER (1852) durch Steigerung des Druckes von 1 auf 3600 Atmosphären die Konzentration beider Gase nicht auf das 3600fache bringen, sondern bei dem Wasserstoff nur auf das 1040fache, und bei dem leichter zu verflüssigenden Stickstoff gar nur auf das 710fache. Letzterer erweist sich also nur ein Fünftel so stark zusammendrückbar, als es das Gasgesetz erwarten läßt.

Besonders übersichtlich lassen sich die Abweichungen der Gase vom Verhalten eines idealen Gases dadurch darstellen, daß man die Produkte p.v angibt, welche zu den verschiedenen Werten von p gehören. Bei dem idealen Gase bleibt p.v — natürlich immer gleiche Temperatur vorausgesetzt — unverändert, in graphischer Darstellung erscheint es als gerade Linie. Nach Versuchen von AMAGAT (1880) gehören für Stickstoff, wenn p.v für Atmosphärendruck gleich 100 gesetzt wird, die folgenden Werte von p (in Atmosphären) und p.v zusammen:

p	p·v	p	p·v
1,0	100,00	126,9	100,15
27,3	98,94	168,8	102,55
46,5	98,76	208,6	105,20
62,0	98,58	251,1	108,15
73,0	98,68	290,9	112,18
80,6	98,75	332,0	116,25
91,0	98,93	373,3	120,70
109,2	99,40	430,8	126,96
123,4	100,00		

Der Stickstoff erweist sich demnach anfangs stärker zusammendrückbar als ein ideales Gas. Das Produkt p.v geht bei ca. 62 Atmosphären durch ein Minimum, bei dem doppelten Druck, bei 123,4 Atmosphären, ist die Zusammendrückbarkeit gerade die des idealen Gases, um dann schnell immer kleiner zu werden. In Figur 2 ist die Änderung von p.v mit p graphisch dargestellt. Um die Abweichungen recht augenfällig zu machen, ist der vertikale Maßstab verhältnismäßig groß gewählt. Untersucht man nun den Stickstoff bei höherer Temperatur, so ergeben sich die Abweichungen geringer, und das Minimum von p.v rückt mit steigender Temperatur immer mehr nach links. Während es bei Zimmertemperatur (18° C.) bei ca. 62 Atmosphären Druck liegt, wird es bei 50° schon durch ca. 39 Atmosphären und bei 100° schon durch ca. 20 Atmosphären erreicht. Bei genügend hoher Temperatur wird deshalb schon bei Atmosphärendruck das Minimum vorhanden sein, so daß der Stickstoff bei von einer Atmosphäre an steigendem Drucke von Anfang an weniger zusammendrückbar erscheint als ein ideales Gas. Durch Extrapolation läßt sich schätzen, daß die fragliche Temperatur für Stickstoff etwa 150° ist.

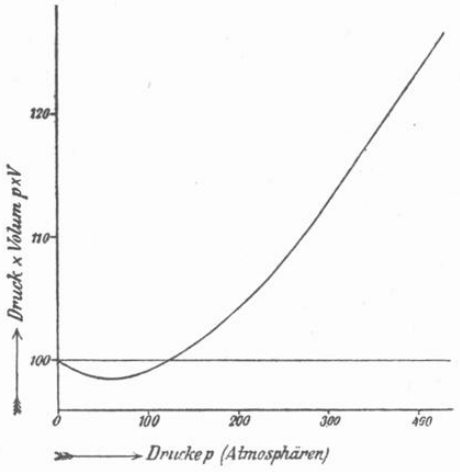


Fig. 2.
Zusammendrückbarkeit des Stickstoffs bei hohen Drucken (bei 1 bis 480,8 Atmosphären).

Unter den bekannten Gasen ist eines vorhanden, das schon bei Zimmertemperatur von Atmosphärendruck an aufwärts weniger komprimierbar ist als ein Idealgas. Es ist das der Wasserstoff, der zugleich

von allen Gasen (nächst Helium) am schwierigsten zur Flüssigkeit komprimierbar ist. Der Wasserstoff ist hiernach in gewissem Sinne ein „mehr als vollkommenes Gas" („gaz plus que parfait", REGNAULT).

Betrachtet man die Kurve der Figur 2 näher, so sieht man, daß die anfängliche starke Krümmung immer geringer wird, so daß der den höchsten Drucken entsprechende Teil der Kurve geradlinig ist. Dieser geradlinige Teil der Kurve tritt um so früher auf, je höher die Temperatur ist, für Wasserstoff von 100° ist die ganze Isotherme eine gerade Linie. In den analytischen Ausdruck einer solchen geraden Linie $x = by + k$ ist hier zu setzen $p.v$ für x; p für y. Dann ist

$$p.v = bp + k \text{ oder}$$
$$p\,(v-b) = k.$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der Gleichung des idealen Gases (k ist die Konstante) dadurch, daß v durch den kleineren Ausdruck $(v-b)$ ersetzt ist. Das heißt, die Gase verhalten sich tatsächlich so, als ob ihr Volum nicht gleich dem gemessenen Volum v, sondern gleich dem kleineren Volum $(v-b)$ wäre. Oder anders ausgedrückt, die Gase verhalten sich, als ob sie aus einem ideal komprimierbaren Volum $(v-b)$ und einem gar nicht komprimierbaren Volum b zusammengesetzt wären, $(v-b) + b = v$. Der nicht komprimierbare Anteil des Gases ist bei verschiedenen Gasen verschieden groß; den kleinsten Wert erreicht er beim Wasserstoff, wo er unter Normalverhältnissen ($p = 76$ cm; $t = 0°$) nur 0,06 % vom Gasvolum ausmacht.

Während die Annahme des „inkompressibeln Volums" b erklärt, warum die Gase bei hohen Drucken weniger zusammendrückbar sind als ein ideales Gas, kann die Erscheinung der zu starken Zusammendrückbarkeit bei kleinen Drucken eine befriedigende Erklärung finden durch die Annahme, daß in den Gasen eine den äußeren Druck p unterstützende Kraft a wirkt, die dem Quadrat des jedesmaligen Volums v umgekehrt proportional ist. Für p ist dann in der Gasgleichung zu setzen $p + \frac{a}{v^2}$, so daß ist

$$(p + \tfrac{a}{v^2}) \cdot (v-b) = \text{konstant}.$$

Diese korrigierte Gasgleichung (VAN DER WAALS), auf die noch zurückzukommen sein wird, schließt sich dem tatsächlichen Verhalten der Gase sehr gut an. Ist bei kleinem Druck v sehr groß, so kann v für $(v-b)$ gesetzt werden, da das unveränderliche sehr kleine b gegen das große v verschwindet. Aber auch die Korrektur $\frac{a}{v^2}$ kann bei sehr großem v praktisch vernachlässigt werden, also ist p für $(p + \frac{a}{v^2})$ zu setzen, so daß obige Gleichung übergeht in $p.v = k$, das heißt, bei sehr großem Volum oder sehr kleinem Druck ist das Verhalten der Gase beinahe das eines idealen. Wird das Volum kleiner, so macht sich der Einfluß zunächst bei dem Faktor $(p + \frac{a}{v^2})$, wo v im Quadrat auftritt, stärker bemerkbar als bei dem Faktor $(v-b)$, deshalb erscheint die Kompressibilität zu groß. Bei höchsten Drucken endlich macht sich b so sehr gegen das nun sehr kleine v bemerkbar, daß der Faktor $(v-b)$ den Ausschlag gibt und die Kompressibilität zu klein erscheinen läßt.

Es mag an einem Beispiel gezeigt werden, daß die korrigierte Gasgleichung den Beobachtungen auch noch an Gasen gerecht wird, die sich, wie das Äthylen, in ihrem Verhalten sehr weit von dem eines idealen Gases entfernen. Für Äthylen bei 20° läßt sich nach Versuchen AMAGAT'S für a der Wert 0,00786, für b der Wert 0,0024 ableiten. In der folgenden Übersicht ist nun für Drucke von 1 bis 398,7 Atmosphären zusammengestellt unter „ideal" das Volum, auf welches 1000 ccm Äthylen durch die nebenstehenden Drucke komprimiert werden müßten, wenn sich Äthylen wie ein ideales Gas verhielte. Unter „gefunden" stehen die wirklich gemessenen Volume und unter „ber. korrig." stehen die nach der korrigierten Gasgleichung

$$(p + \frac{0{,}00786}{v^2}) \cdot (v - 0{,}0024) = \text{konst.}$$

für das Volum v berechneten Werte.

Kompressibilität des Äthylens (20°).

Atmosph. p	v ideal	v gefunden	v ber. korr.
1,00	—	1000,0	—
31,58	31,66	24,61	24,10
45,80	21,82	14,50	14,52
72,86	13,73	4,855	4,516
84,16	11,88	4,032	3,961
94,53	10,58	3,716	3,716
110,5	9,051	3,494	3,510
133,3	7,501	3,316	3,316
176,0	5,682	3,107	3,101
233,6	4,281	2,938	2,930
282,2	3,544	2,836	2,826
329,1	3,039	2,757	2,757
398,7	2,508	2,662	2,674

Die gefundenen Werte sind anfangs viel kleiner als die für ein ideales Gas berechneten, bei 84 Atmosphären nur $^1/_3$ so groß als letztere, und erst gegen 400 Atmosphären hin zeigt sich das Gas zu wenig zusammendrückbar. Im Gegensatz hierzu schließen sich die nach der korrigierten Gleichung berechneten Werte den gefundenen so gut an, daß die Abweichungen fast in den Versuchsfehlern verschwinden.

Schließlich ist hervorzuheben, daß es eine Anzahl von Gasen gibt, welche noch weit stärkere und anders geartete Abweichungen vom BOYLE'schen Gesetz zeigen, z. B. Stickstoffdioxyd und Schwefeldampf. Es hat sich gezeigt, daß hier chemische Vorgänge eine Rolle spielen, weshalb diese Fälle erst an späterer Stelle abgehandelt werden sollen.

2. Abweichungen vom GAY-LUSSAC'schen Temperatur-Volumgesetz. Der Ausdehnungskoeffizient α der Gase erweist sich im allgemeinen abhängig von Druck und Temperatur, und zwar nähern sich die für verschiedene Gase gefundenen Ausdehnungskoeffizienten einander um so mehr, je höher die Temperatur und je kleiner der Druck ist; mit anderen Worten, je weiter die Gase von den Versuchsbedingungen entfernt sind, unter denen sie verflüssigbar sind. So zeigt Kohlendioxyd um 0° unter Atmosphärendruck starke Abweichungen vom Verhalten eines idealen Gases, bei 100° aber sind diese Abweichungen nicht mehr nachweisbar. Zur Orientierung über den Betrag der Abweichungen soll

für einige Gase der Wert von α mitgeteilt werden, wie er sich unter Atmosphärendruck (p = 76 cm Quecksilber) beim Erwärmen von 0° auf 100° ergibt:

—252°	Wasserstoff	0,003661 = 1 : 273,1
—190°	Kohlenoxyd	0,003669 = 1 : 272,6
—185°	Luft	0,003670 = 1 : 272,5
—80°	Kohlendioxyd	0,003710 = 1 : 269,5
—90°	Stickoxydul	0,003720 = 1 : 268,8
—22°	Cyan	0,003877 = 1 : 257,9
—10°	Schwefeldioxyd	0,003903 = 1 : 256,2.

Den Gasen ist der Siedepunkt vorgeschrieben; es ergibt sich, daß die obige Anordnung nach steigendem Ausdehnungskoeffizienten α nahe dieselbe ist wie die Anordnung nach steigendem Siedepunkt. Der Betrag der Abweichungen von α vom Normalwert 1:273 ist demnach bei den schwer kondensierbaren Gasen, wie Kohlenoxyd, sehr klein, nur wenige Zehntelprozente, bei leicht kondensierbaren Gasen aber recht beträchtlich, bei dem Schwefeldioxyd z. B. ca. 8%.

Noch weit größere Abweichungen zeigen manche Gase, wie Stickstoffdioxyd, Schwefeldampf, Joddampf bei sehr hohen Temperaturen, jedoch hat die nähere Untersuchung ergeben, daß es sich hier nicht so sehr um Änderungen des Wärmeausdehnungskoeffizienten, als vielmehr um chemische Veränderungen der Gase handelt.

E 3. Abweichungen vom DALTON'schen Partialdruckgesetz. Auch das DALTON'sche Partialdruckgesetz ist nur ein Näherungsgesetz, jedoch machen sich Abweichungen im allgemeinen erst bemerkbar, wenn unter hohen Drucken gearbeitet wird. Die zur Beobachtung gelangenden Drucke sind bei manchen Gasgemischen kleiner, bei anderen größer, als sie sich aus den einzelnen Partialdrucken berechnen. Analog machen sich Volumänderungen bemerkbar, wenn man Gase bei konstantem Drucke miteinander mischt. Wie beträchtlich solche Ausdehnungen sein können, zeigt die Angabe, daß beim Vermischen von 4 Volum Kohlendioxyd und 3 Volum Stickstoff bei 38° und 80 Atmosphären Druck eine Volumvermehrung von 39% erfolgt.

4. Abweichungen vom GAY-LUSSAC'schen Gasvolum-Reaktionsgesetz. Die Abweichungen der Gase von den strengen Gasgesetzen haben zur notwendigen Folge, daß auch das GAY-LUSSAC'sche Gesetz, wonach Gase nur nach einfachen Volumverhältnissen reagieren sollen, nur ein Näherungsgesetz ist, das der Wahrheit allerdings meist so nahe kommt, daß erst glänzende Experimentaluntersuchungen die Abweichungen sicherstellten. Denn würde sich z. B. bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur wirklich genau 1 Volum Sauerstoff und 2 Volum Wasserstoff zu 2 Volum Wasserdampf verbinden, so müßte für alle anderen Drucke und Temperaturen im allgemeinen notwendig ein geändertes Volumverhältnis gefunden werden, da die Massenverhältnisse unverändert bleiben, jedes der Gase aber durch Änderungen des Druckes und der Temperatur etwas anders beeinflußt wird. So fand denn auch MORLEY[29], daß sich in der Tat unter Normal-

[29] Zeitschr. f. physik. Chemie *20*, 417—434 (1896).

verhältnissen 1 Volum Sauerstoff mit 2,00269 Volum Wasserstoff zu Wasser vereinigt. Auf 1000 ccm Sauerstoff sind also 2,69 ccm Wasserstoff mehr als das doppelte Volum zur vollständigen Wasserbildung erforderlich. Bei Gasen, welche den Gasgesetzen weniger gleichmäßig gut gehorchen als Wasserstoff und Sauerstoff, können natürlich die Abweichungen recht augenfällig werden, namentlich wenn bei großen Drucken und niederen Temperaturen gearbeitet wird.

19. Anwendung der Atomhypothese auf die Gase. Die vorstehend behandelten Gesetzmäßigkeiten, welche an Gasen beobachtet worden sind, zeichnen sich durch eine Einfachheit und Allgemeingültigkeit aus, wie man sie bei den für Flüssigkeiten und kristallisierte Stoffe geltenden Gesetzen nicht wieder findet. Es liegt deshalb nahe, zu fragen, warum gerade die Gase so einfachen Gesetzen gehorchen. Oben haben wir die Atomhypothese als glückliche und brauchbare Erklärerin der konstanten und multiplen Verbindungsgewichte kennen gelernt, diese selbe Hypothese in weiterem Ausbau wird uns nun auch bei der Erklärung der Gasgesetze überraschende Dienste leisten.

Die Einfachheit und Gleichmäßigkeit des Verhaltens der Gase in mechanischer und volumchemischer Hinsicht ist in Übereinstimmung mit der Annahme, daß alle Gase unter gleichen Bedingungen in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten. Diese Hypothese ergibt sich auch aus der Annahme, daß sich Atome nach einfachen Zahlenverhältnissen verbinden, und aus der Tatsache, daß Gase nach einfachen Volumverhältnissen reagieren. Sie erwies sich jedoch in Widerspruch mit Tatsachen, die bei einzelnen Gasreaktionen in Erscheinung traten. So gaben 1 Volum Chlor + 1 Volum Wasserstoff zwei Volum Chlorwasserstoff, während man nur ein Volum hätte erwarten sollen. Bezeichnet in der weiter oben verabredeten Formelsprache das Symbol Cl ein Atom Chlor, das Symbol H ein Atom Wasserstoff und das zusammengesetzte Symbol HCl ein Atom Chlorwasserstoff, so sind nach obiger Hypothese in gleichen Räumen dieser Gase die gleichen Anzahlen x der Atome Chlor, Wasserstoff und Chlorwasserstoff, es müßte also Chlorwasserstoff entstehen nach der Reaktion

$$x\ Cl + x\ H = x\ HCl \text{ oder}$$
$$1\ \text{Volum} + 1\ \text{Volum} = 1\ \text{Volum},$$

tatsächlich jedoch gibt

$$1\ \text{Volum}\ Cl + 1\ \text{Volum}\ H = 2\ \text{Volum}\ HCl.$$

Diese Schwierigkeit beseitigte nun aber, sobald sie erkannt wurde, auch schon eine äußerst glückliche und fruchtbare Idee AVOGADRO'S (1776—1856), der im Jahre 1811 die Hypothese aufstellte, daß die Gasatome bei den Elementen ebenso wie bei den Verbindungen ihrerseits wieder aus chemischen Atomen zusammengesetzt seien. Diese Hypothese kann allerdings alle Volumverhältnisse erklären, die bei Reaktionen unter Gasen je beobachtet worden sind. Es mögen z. B. a Volum des gasförmigen Elementes A mit b Volum des gasförmigen Elementes B reagieren und dabei c Volum einer gasförmigen Verbindung geben. Ist das Gasatom des Stoffes A aus x, das des Stoffes B aus y chemischen Atomen zusammengesetzt, so ist

$$aA_x + bB_y = c\ (A_{\frac{a \cdot x}{c}} \cdot B_{\frac{b \cdot y}{c}}).$$

a, b, c, x und y lassen sich nun in allen untersuchten Fällen so wählen, daß sie ganze und meist ziemlich kleine Zahlen sind. Im Falle der Chlorwasserstoffbildung z. B. genügt die Annahme, daß $a = b = 1$ und $c = x = y = 2$ ist; denn dann wird

$$1\ Cl_2 + 1\ H_2 = 2\ (H_{\frac{1 \cdot 2}{2}}\ Cl_{\frac{1 \cdot 2}{2}})\ \text{oder,}$$

$$1\ Cl_2 + 1\ H_2 = 2\ H\,Cl \quad \text{oder}$$

$$1\ \text{Vol} + 1\ \text{Vol} = 2\ \text{Vol},$$

was den Tatsachen entspricht. Auch die Annahme $a = b = 1$; und $c = 2$ und $x = y = 4$ hätte, wie viele andere, den Tatsachen genügt, da

$$1\ Cl_4 + 1\ H_4 = 2\ (H_{\frac{1 \cdot 4}{2}}\ Cl_{\frac{1 \cdot 4}{2}})\ \text{oder}$$

$$1\ Cl_4 + 1\ H_4 = 2\ H_2\,Cl_2 \quad \text{oder}$$

$$1\ \text{Vol} + 1\ \text{Vol} = 2\ \text{Vol}$$

ergibt. Nach dem Grundsatze der Einfachheit war jedoch als die einfachste die erste Substitution für a, b, c, x und y zu machen, und diese ist in der Tat auch mit allen bisherigen Beobachtungen in Einklang. Eine Substitution jedoch, welche x und y z. B. zu 3 annimmt, genügt den Tatsachen nicht. Zum Unterschiede von den chemischen Atomen wurden die aus chemischen Atomen zusammengesetzt gedachten Atome der Gase als Molekeln (Moleküle, Molekule) bezeichnet, so daß die erst spät zu allgemeiner Anerkennung gelangte AVOGADRO'sche Hypothese lautet: „Alle Gase haben bei gleichen äußeren Bedingungen im gleichen Volum eine gleiche Anzahl von Molekeln", oder: „Bei allen Gasen ist unter gleichen äußeren Bedingungen die gleiche Molekelzahl in gleichen Räumen vorhanden", oder auch besser: „Unter gleichen Bedingungen ist die molekulare Konzentration aller Gase gleich".

20. Avogadro's Satz und die Molekulargewichtsbestimmung bei Gasen. Weiter oben (S. 16) ist dargelegt worden, daß die Elemente sie charakterisierende Verbindungs- oder Atomgewichte besitzen, und daß alle Verbindungen durch Zusammentritt der Elemente nach diesen Atomgewichten entstehen. Die Gewichte der Molekeln von Elementen und Verbindungen aber setzen sich additiv (d. i. durch Addition) zusammen aus den Gewichten der sie bildenden Atome. Deshalb müssen sich die Gewichte der Molekeln, die Molekulargewichte, verschiedener Gase verhalten wie die Gewichtssummen der Atome, welche in die Molekeln eingetreten sind. Da ferner nach dem AVOGADRO'schen Satze die Gase in gleichen Volumen die gleiche Anzahl von Molekeln enthalten, so verhalten sich die Volumgewichte der Gase wie die Molekulargewichte. Die verhältnismäßig einfach auszuführende Bestimmung des Gasvolumgewichtes bietet deshalb einen Weg, die relativen Molekulargewichte der Gase zu ermitteln und daraus abzuleiten, wieviel Atome der beteiligten Elemente in die Molekel eines gasförmigen Stoffes eingetreten sind. Wie eminent wichtig die Beantwortung dieser Frage aber für die Auffassung eines Stoffes ist, mag hier sofort an einem Beispiel gezeigt werden. Das be-

kannte Gas Acetylen und die ebenfalls sehr bekannte Flüssigkeit Benzol weisen die denkbar größte Verschiedenheit ihrer Eigenschaften auf, und doch ergibt die Analyse, daß beide ganz gleich zusammengesetzt sind, denn beide bestehen aus 7,75 % Wasserstoff und 92,25 % Kohlenstoff. Da Wasserstoff und Kohlenstoff hier wie immer im Verhältnis ihrer Atomgewichte zusammengetreten sein müssen, so findet man die relative Anzahl x und y der Atome Wasserstoff und Kohlenstoff dadurch, daß man die Prozentzahlen 7,75 und 92,25 durch die Atomgewichte der beiden Elemente 1,008 und 12,00 dividiert; denn das relative Gewicht, mit welchem die Elemente in der Verbindung vorkommen, ist ja bedingt durch das Gewicht der einzelnen Atome und ihre Zahl, mit welcher sie in die Verbindung eintreten. Es ist demnach die relative Anzahl der Wasserstoffatome

$$x = 7{,}75 : 1{,}008 = 7{,}688$$

und die relative Anzahl der Kohlenstoffatome

$$y = 92{,}25 : 12{,}00 = 7{,}688,$$

das heißt, eine gleiche Anzahl von Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen setzen das Acetylen und das Benzol zusammen. Wie groß aber diese Zahl in jeder der beiden Verbindungen ist, ist einstweilen unbekannt. Es mag deshalb geschrieben werden die Formel des Acetylens C_mH_m und die des Benzols C_nH_n. Die Zahlenwerte von m und n können nun aber mit Hülfe des Satzes ermittelt werden, daß sich die Molekulargewichte der Gase verhalten wie ihre Volumgewichte. Letztere lassen sich leicht bestimmen, da Acetylen schon bei Zimmertemperatur, Benzol aber bei wenig erhöhter Temperatur ein Gas ist.

Das Volumgewicht eines Stoffes ist das Gewicht seiner die Volumeinheit (das ccm) füllenden Menge in Gewichtseinheiten (in Grammen). Die unter gewöhnlichen Verhältnissen erhaltenen Zahlen für die Volumgewichte der Gase fallen nun aber unbequem klein aus, zudem sind sie noch in hohem Grade abhängig von Druck und Temperatur, wie nach Früherem bekannt ist. So ist z. B. das Volumgewicht des Wasserstoffes bei Zimmertemperatur (18°) und Atmosphärendruck (p = 76) 0,0000844, für 100° und 30 cm Druck aber nur 0,0000260. Die Kleinheit und Veränderlichkeit der Zahlen läßt sich vermeiden, wenn man nicht das Volumgewicht der Gase (das Gewicht des ccm in Grammen) angibt, sondern wenn man ihr Gewicht bezieht auf das Gewicht eines gleichen Volumens, unter gleichen Bedingungen stehenden Standardgases. Innerhalb der Abweichungen der betreffenden Gase von den Gasgesetzen müssen dann die so gewonnenen Gewichtsverhältniszahlen unabhängig sein von Druck und Temperatur, da mit letzteren Gemessenes und Maß in gleicher Weise veränderlich sind.

21. Das Normalgas. Zunächst ist nun übereinzukommen, welches das Standardgas sein soll. Da keines der existierenden Gase den Gasgesetzen streng folgt, so wird es zweckmäßig sein, ein ideales, vollkommenes Gas als Bezugsgas zu wählen, und zwar ein Gas, dessen Molekulargewicht gleich eins ist. Da die Atomgewichtszahlen und dadurch auch die Molekulargewichtszahlen nach internationalem Übereinkommen auf das zu 16,000.... festgesetzte Atomgewicht des Sauerstoffs bezogen sind, so ist auch das hypothetische Normalgas auf Sauerstoff zu beziehen. Die Molekel des Sauerstoffs

wird als aus zwei Atomen bestehend angenommen, so daß das Molekulargewicht des Sauerstoffs gleich 32 zu setzen ist. Wählt man nun das Normalgas $^1/_{32}$ so dicht als den Sauerstoff, beide verglichen unter „Normalverhältnissen", so ist die Dichte des Sauerstoffs, bezogen auf dieses Normalgas, gleich 32, so daß die „Dichte" des Sauerstoffs und sein Molekulargewicht gleich werden. Entsprechend fällt auch für alle anderen Gase, soweit sie den Gasgesetzen folgen, die so definierte „Dichte" und das „Molekulargewicht" zusammen. Früher — leider vielfach auch jetzt noch — bezog man die Dichten der Gase meist auf Luft als Einheit, so daß man eine Zahlenreihe erhielt, die von der Reihe der Molekulargewichte durch einen unveränderlichen Faktor getrennt war. Diese besondere Reihe für die Gasdichten ist einerseits eine ganz unnötige Komplikation, andererseits ist es aber wissenschaftlich unhaltbar, als Bezugsgas gerade Luft zu wählen, da die Luft kein chemisch definierter Stoff, sondern ein mechanisches Gasgemisch nicht ganz konstanter Zusammensetzung ist.

22. Das Molvolum der Gase. Nach dem gegenwärtigen Stand unseres Wissens wiegt 1 ccm Sauerstoff bei 0° und 76 cm Druck 0,00142900 g, es würden demnach 32 g, ein Gramm-Molekulargewicht oder Mol des Gases 32 : 0,00142900 = 22393 ccm einnehmen und gleiche Volume müßten die Mole aller Gase einnehmen, wenn der AVOGADRO'sche Satz absolut zutreffend wäre. Da dies nun aber, wie wir sahen, nicht der Fall ist, so ergibt sich das Volum des Moles, das Molvolum, für jedes Gas (natürlich immer bei 0° und 76 cm Druck) etwas anders. Für Wasserstoff ist z. B. 22432, für Stickstoff 22396, für Stickstoffoxydul 22249 ccm gefunden worden. Will man nun angeben, wie groß das Molvolum des Normalgases ist, so wird man nicht einfach das Molvolum des Sauerstoffs annehmen dürfen, denn das Normalgas soll ein ideales Gas sein, der Sauerstoff ist das aber nicht, folglich müssen beide ein verschiedenes Molvolum haben. Die Abweichungen des Sauerstoffs vom BOYLE'schen Gesetz müssen deshalb bei der Berechnung des Molvolums des Normalgases berücksichtigt werden. Nach dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens[30] ist das

Molvolum des Normalgases 22412 ccm
(log 22412 = 3504806).

1 g des Normalgases nimmt also bei 0° und 76 cm Druck 22412 ccm rund 22,41 l ein.

Oder anders ausgedrückt,

es wiegt 1 ccm Normalgas 0,000044619 g
(log 44619 = 6495194)

bei 0° und 76 cm Druck. Bei der Temperatur T° (in absoluter Zählung 273 [genauer 273,09] + t°) und p cm Druck gilt dann

$$1 \text{ ccm Normalgas wiegt } 0{,}000044619 \text{ g} \cdot \frac{273{,}09}{T} \cdot \frac{p}{76} \text{ g}$$

$$\text{oder } 0{,}00016033 \cdot \frac{p}{T} \text{ g}$$

(log 16033 = 2050116).

[30] DANIEL BERTHELOT, Z. f. El. *10*, 626 (1904).

Ein anderes Gas habe die „Normaldichte" m, das heißt, es habe die Dichte m bezogen auf das Normalgas unter gleichem Druck und bei gleicher Temperatur, so wiegt 1 ccm des Gases $m \cdot 0{,}00016033 \cdot \frac{p}{T}$ g. Hat eine Bestimmung ergeben, daß ccm Kubikzentimeter dieses Gases g Gramm wiegen, so wiegt ein Kubikzentimeter $\frac{g}{ccm}$ Gramm. Dieses Gewicht $\frac{g}{ccm}$ verhält sich zum Gewicht des Kubikzentimeters Normalgas, $0{,}00016033 \cdot \frac{p}{T}$, wie m:1, also ist

$$m : 1 = \frac{g}{ccm} : 0{,}00016033 \cdot \frac{p}{T}$$

oder es ist

$$m = \frac{1}{ccm} \cdot \frac{g}{0{,}00016033} \cdot \frac{T}{p}$$

$$= 6237{,}2 \cdot \frac{g}{ccm} \cdot \frac{T}{p}$$

$$(\log\ 62372 = 7\,949\,884).$$

Diese Formel:

die Normaldichte oder das Molekulargewicht eines Gases ist

$$6237{,}2 \cdot \frac{g}{ccm} \cdot \frac{T}{p},$$

ist äußerst wichtig und oft angewendet zur Berechnung der Normaldichte oder des Normalgewichts m eines Gases, wenn von letzterem bestimmt ist

das Gewicht g (in Grammen),
das Volum ccm (in Kubikzentimetern),
der Druck p (in cm Quecksilber von 0°) und
die Temperatur T (absolut, gleich t + 273,09).

Wenn man von den meist verschwindend kleinen Abweichungen absieht, welche die Gase von den Gasgesetzen zeigen, so ist also das

Molvolum jedes Gases bei 0° und 76 cm Druck = 22412 ccm.

Bei der Temperatur T° (= 273,09 + t°) und 76 cm Druck ist dann das

$$\text{Molvolum} = 6237{,}2 \cdot \frac{T}{p} \text{ ccm}$$

$$(\log\ 6237{,}2 = 7\,949\,884).$$

Für die gewöhnliche Arbeitstemperatur von 18° und 76 cm ist das

Molvolum (18°, 76 cm) = 23,89 l.

23. Herleitung des Molgewichtes aus einer Gasdichtebestimmung. Mit Hülfe dieser Formeln ist es nun sehr einfach, aus experimentellen Versuchen herzuleiten, welche Zahlen für m und n in den oben für Acetylen und Benzol aufgestellten Formeln C_mH_m und C_nH_n zu setzen sind.

Ein Versuch mit Acetylen hat zunächst ergeben, daß 473,0 ccm des Gases 0,5151 g wiegen, bei 18° und 75 cm Druck. In der Gleichung

$$m = 6237{,}2 \cdot \frac{g}{ccm} \cdot \frac{T}{p}$$

ist demnach zu setzen g = 0,5151, T = 291, ccm = 473 und p = 75. Folglich ist

$$m = 6237{,}2 \cdot \frac{0{,}5151}{473} \cdot \frac{291}{75} = 26{,}36.$$

Die Formeln C_1H_1, C_2H_2, C_3H_3 verlangen aber nacheinander die Normaldichten 13,01, 26,02, 39,03, wenn die Normaldichten und Molekulargewichte zusammenfallen, das heißt, wenn das Gas den Gasgesetzen folgt. Es unterliegt also keinem Zweifel, daß in der Formel C_mH_m für das Acetylen m gleich 2 zu setzen ist, daß die gefundene Normaldichte 26,36 etwas größer ist als das aus der Summe der Atomgewichte berechnete Molekulargewicht, liegt daran, daß das Acetylen als leicht verflüssigbares Gas in weiter oben geschilderter Weise von den Gasgesetzen hier schon beträchtliche Abweichungen zeigt.

Analog berechnet sich nun die Formel C_nH_n für Benzol. Ein Versuch ergab, daß 331,3 ccm Benzolgas bei 100° und 74,7 ccm Druck 0,8468 g wogen, also ist

$$m = 6237{,}2 \cdot \frac{0{,}8468}{331{,}3} \cdot \frac{373}{74{,}7} = 79{,}59.$$

Hiermit in Übereinstimmung ist die Formel C_6H_6, welche 78,05 verlangt (6 C = 72,00 + 6 H = 6,05). Die Abweichung der gefundenen Dichte von der berechneten ist nicht unbeträchtlich, nämlich 1,5, aber erfahrungsgemäß nicht größer, als es die Abweichungen so leicht verflüssigbarer Gase bedingen. Die Formeln C_5H_5 oder C_7H_7, welche die Dichten 65,04 resp. 91,06 verlangen, können jedenfalls nicht in Betracht kommen.

Die Normaldichte der Gase hat sich hiernach als eine sehr wichtige Eigenschaft gezeigt, aus der sich wertvolle Schlüsse auf die chemische Natur von Stoffen ziehen lassen. Es ist deshalb notwendig, die Methoden kennen zu lernen, welche zur Kenntnis der Gasdichten führen.[31]. Die Methoden, von welchen hier nur die wichtigeren und gegenwärtig noch in Betracht kommenden behandelt werden sollen, können in zwei große Gruppen eingeteilt werden. In der ersten Gruppe kommt ein gegebenes Gasvolum zur Anwendung, das durch die Größe des benutzten Gefäßes bestimmt ist. Gemessen wird das Gewicht des fraglichen Gasvolums unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur. Die zweite Gruppe umfaßt die Methoden, bei welchen ein bestimmtes Gewicht des Gases zur Anwendung gelangt. Hier wird das Volum unter den herrschenden Bedingungen gemessen.

24. Methoden der Gasdichtebestimmung.

I. Gruppe: Gewichtsbestimmung gegebener Gasvolume.

1. Regnault's Methode: Wägung des Gases bei Zimmertemperatur. Das Gas wird in einem Glaskolben von bekanntem Volum zur Wägung gebracht. Wegen des sehr kleinen Volumgewichtes der meisten Gase — wiegt doch 1 Liter Wasserstoff nur 0,08995 g — muß ein großer Glaskolben von beträchtlichem Gewicht benutzt werden. Das geringe Gasgewicht erscheint dann aber als Differenz der großen Gewichte des mit dem Gase gefüllten und des leergepumpten Kolbens, so daß die mit den absoluten Gewichten wachsenden Wägefehler stark ins Gewicht fallen. Besonders störend ist der wechselnde Luftauftrieb, weshalb als Gegengewicht zum Versuchskolben ein möglichst ähnlicher Kolben gleichen Volums und gleichen Gewichts benutzt wird. Die Volumänderung des Kolbens beim Leerpumpen und andere Umstände sind zu beachten. Bei

[31] Ausführliches hierüber siehe F. Kohlrausch, Praktische Physik (10. Aufl.), S. 81—92; Ostwald-Luther, Messungen (2. Aufl.), S. 151—164.

sorgfältiger Beachtung aller Verhältnisse gibt die für gewöhnliche Laboratoriumsarbeiten zu diffizile Methode ausgezeichnete Resultate, wie die Dichtebestimmungen von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff durch RAYLEIGH und RAMSAY, besonders aber durch MORLEY zeigen, dessen diesbezügliche Arbeiten[32] ein klassisches Beispiel derartiger Experimentaluntersuchungen sind. MORLEY gibt an, daß 1 Liter Sauerstoff unter Normalverhältnissen und unter dem 45. Breitengrade 1,42900 ± 0,000034 g wiegt. Die Zahl ist hiernach bis auf 0,002 % ihres Wertes bestimmt, eine außerordentliche Genauigkeit.

2. DUMAS' Methode. Wird das bei erhöhter Temperatur abgemessene Gas, dessen Dichte man bestimmen will, bei Zimmertemperatur flüssig oder fest, so wägt man den Stoff in diesem kondensierten Zustande, da sich Wägungen bei erhöhter Temperatur nicht durchführen lassen. Man bringt die Substanz im Überschuß in fester oder flüssiger Form bei Zimmertemperatur in einen Glaskolben von etwa ½ l Inhalt, zieht den Hals des Kolbens in eine feine Spitze aus und erhitzt auf eine genügend hohe, konstante Temperatur (mindestens 20° oberhalb des Siedepunktes des zu verdampfenden Stoffes), bei welcher rasche Vergasung eintritt. Ist letztere beendet, so wird der Kolben zugeschmolzen, Druck und Temperatur notiert. Nach dem Abkühlen wird gewogen. Die Zunahme des Gewichtes gegenüber dem auf Luftleere berechneten Gewicht des lufterfüllten Kolbens ist das Gewicht des Gases, das den Kolben beim Zuschmelzen erfüllte. Der Voluminhalt des Kolbens wird ermittelt durch Öffnen (Abbrechen der angefeilten Spitze) unter Wasser und Wägen des eingedrungenen Wassers.

Ein Beispiel mag die Berechnung zeigen:

1. Der Kolben gefüllt mit Luft ($t = 18°$, $p = 74{,}7$ cm) wog
$$g_l = 87{,}3157 \text{ g}.$$
2. Der Kolben gefüllt mit Benzoldampf ($t = 100°$, $p = 74{,}7$ cm) wog
$$g_b = 87{,}3809 \text{ g}.$$
3. Das eingedrungene Wasser ($t = 18°$) wog
$$g_w = 47{,}8 \text{ g}.$$

Das Volum des Benzoldampfes kann einfach gleich 47,8 ccm gesetzt werden, da die Korrekturen hinsichtlich der Dichteänderung des Wassers und der Volumänderung des Glaskolbens mit der Temperatur so klein ausfallen, daß sie gegen die sonstigen Ungenauigkeiten der Methode nicht ins Gewicht fallen. Das Gewicht des Benzoldampfes ist das Gewicht des benzoldampferfüllten Kolbens $g_b = 87{,}3809$ g vermindert um das Gewicht des luftleeren Kolbens. Letzteres ergibt sich aus dem Gewicht des lufterfüllten Kolbens $g_l = 87{,}3157$ vermindert um das Gewicht der eingeschlossenen Luft, 47,8 ccm bei der Temperatur $t = 18°$ und dem Druck $p = 74{,}7$ cm. 1 ccm Luft im Normalzustand ($t = 0°$, $p = 76$ cm) wiegt 0,0012928 g, also wiegt nach den Gasgesetzen die Luft im Kolben

$$0{,}0012928 \cdot 47{,}8 \cdot \frac{273}{291} \cdot \frac{74{,}7}{76} = 0{,}0570 \text{ g}.$$

[32] Zeitschr. f. physik. Chem. *20*, 68—130; 242—271; 417—455 (1896).

Das Gewicht des luftleeren Kolbens ist demnach

$$g_{II} = 87{,}3157 - 0{,}0570 = 87{,}2587 \text{ g},$$

das des Benzoldampfes

$$g_b - g_{II} = 87{,}3809 - 87{,}2587 = 0{,}1222 \text{ g}.$$

In die oben abgeleitete Formel für die Normaldichte oder das Molekulargewicht der Gase

$$m = 6237{,}2 \cdot \frac{g}{ccm} \cdot \frac{T}{p}$$

ist also einzusetzen $g = 0{,}1222$, $T = 373$, $ccm = 47{,}8$ und $p = 74{,}7$, so daß ist

$$m = 6237{,}2 \cdot \frac{0{,}1222}{47{,}8} \cdot \frac{373}{74{,}7} = 79{,}64.$$

Es ist das fast genau die Zahl, die weiter oben (auf S. 38) als gefunden aufgeführt ist und die dazu führt, dem Benzol die Formel C_6H_6 zuzuschreiben, welche eine Normaldichte von 78,05 verlangt.

Für die Berechnung der Normaldichte eines Dampfes aus obigen drei Wägungen ergibt sie demnach die folgende allgemeine Formel, in welcher g_l, g_b und g_w die angegebene Bedeutung haben

$$ND = m = 6237{,}2 \cdot \frac{g_b - g_{II}}{g_w} \cdot \frac{273 + t}{p},$$

worin ist

$$g_{II} = g_l - 0{,}0012928 \cdot g_w \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{p}{76}.$$

Da der Ausdruck $\frac{273}{273 + t} \cdot \frac{p}{76}$, das ist das ccm-Gewicht von Gasen bei t^0 und p cm Druck, sehr häufig zu berechnen ist, so hat man für Werte von p und t, die in der Nähe des Atmosphärendruckes und der Zimmertemperatur liegen, Tabellen angefertigt, aus denen diese ccm-Gewichte direkt entnommen werden können, so daß die zeitraubende Rechnung erspart wird.[33]

3. Marchand's Methode. Bei den bisher besprochenen Methoden der Gasdichtebestimmung ist die Hauptfehlerquelle das Mißverhältnis zwischen dem sehr kleinen Gewicht des Gases und dem sehr großen (bis 1000mal größeren) Gewichte des Gefäßes. Schon frühe (1848) hat Marchand gelehrt, in gewissen Fällen diesen Fehler zu vermeiden dadurch, daß er das Gas nicht als solches wog, sondern in eine bequem wägbare oder sonst meßbare Form überführte. Die Methode hat noch den Vorteil, daß man nach ihr auch bei sehr hohen Temperaturen arbeiten kann. Um z. B. die Dichte des Jods bei sehr hoher Temperatur zu ermitteln, benutzte V. Meyer (1880) ein zylindrisches Porzellangefäß, das beiderseits in enge Röhren endete. Es wurde bei hoher, konstanter Temperatur mit Joddampf gefüllt, dann wurde der Joddampf durch Stickstoff verdrängt und in einer Jodkaliumlösung aufgefangen. Das freie Jod seinerseits konnte sehr bequem und genau durch Titration bestimmt werden. Der Stickstoff seinerseits aber wurde wieder durch Chlorwasserstoff verdrängt und über Wasser aufgefangen, wodurch ein direkter Vergleich der

[33] Siehe z. B. Küster, Logar. Rechentafeln für Chemiker, Tafel VII.

Dichten von Stickstoff und Jod ermöglicht war. Diese Methode ist augenscheinlich vieler Abänderung fähig.

II. Gruppe: Volumbestimmung gegebener Gasgewichte.

4. Methode von GAY-LUSSAC und HOFMANN. GAY-LUSSAC brachte *E* Stoffe, die bei Zimmertemperatur flüssig oder fest sind, in gewogener Menge in eine in Quecksilber stehende, ganz mit Quecksilber angefüllte Glasglocke. Nach dem Vergasen durch Erhitzen auf passende, bekannte Temperatur wurde das Volum des Gases gemessen und der Druck, unter dem es stand. Die Methode wurde (1868) durch A. W. HOFMANN sehr vervollkommnet dadurch, daß die Glasglocke durch ein Barometer ersetzt wurde, das durch umspülende Dämpfe siedender Flüssigkeiten auf konstante Temperatur erhitzt werden konnte. Flüssige Stoffe werden in Glaskügelchen eingeschmolzen oder in Glasfläschchen eingeführt. Die Substanz verdampft unter stark vermindertem Druck, weshalb die Bestimmungen bei verhältnismäßig niederen Temperaturen durchführbar sind. Das Barometerrohr ist mit Teilung in cm und in ccm versehen, so daß Volum und Druck leicht ablesbar sind, die Temperatur ist durch den Siedepunkt der Heizflüssigkeit gegeben. Diese ausgezeichnete Methode war von großer Bedeutung bis zu der Zeit, wo man lernte, Molekulargewichte gelöster Stoffe zu bestimmen.

5. Methode von BUFF. Um die Gase nicht als solche wägen zu müssen, führte BUFF schon 1831 die Wägung von Stoffen aus, welche die fraglichen Gase entwickeln konnten, wog nach der Entwicklung wieder und maß das Gasvolum, dessen Gewicht sich aus der Differenz der beiden Wägungen ergab. So liefert Kaliumchlorat neben Sauerstoff als Rückstand Kaliumchlorid, beide Salze können sehr exakt gewogen werden, auch das Sauerstoffvolum ist sehr genau meßbar, so daß die Grundlagen für die Dichteberechnung recht zuverlässig sind. Die Methode ist noch in neuester Zeit angewendet, Wasserstoff wurde von Palladium absorbiert gewogen und durch Erhitzen entwickelt.

6. Methode von V. MEYER. Sehr bequem und ziemlich genau, deshalb früher viel angewendet, ist die Methode der Luftverdrängung von V. MEYER (1878). Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß die gewogene Substanz plötzlich in einen auf eine genügend hohe, konstante Temperatur erhitzten, lufterfüllten Raum gebracht wird, in dem sie schnell vergast und das dem entwickelten Gas entsprechende Luftvolum verdrängt. Die verdrängte Luft wird über Wasser aufgefangen und gemessen. Da die Luft leichter ist als das Gas, welches der verdampfende Stoff liefert, so bleibt dieses Gas am Boden des Verdampfungsgefäßes liegen und schiebt die erhitzte Luft vor sich her. An der Berührungsfläche zwischen Gas und Luft beginnt aber sofort Vermischung durch Strömung und Diffusion, so daß sich hier der Partialdruck des Gases nach oben hin von Atmosphärendruck bis Null ändert. Deshalb kann die Methode nur für die Gase eindeutige Werte geben, für welche das BOYLE'sche Druck-Volumgesetz einigermaßen gültig ist. Dehnt sich aber das Gas beträchtlich stärker aus, als es der Abnahme des Druckes entspricht, so findet auch nach vollendeter Verdampfung des Stoffes noch mit fortschreitender Diffusion eine Nachentwicklung statt, welche auf das anormale Verhalten des Gases aufmerksam macht.

Die bei Anwendung der Methode durchzuführende Rechnung mag ein Beispiel zeigen:

0,1208 g Benzol, bei 100° verdampft, verdrängten 37,3 ccm Luft, gemessen über Wasser bei 19° und 76,3 cm Druck. Der Apparat war mit trockner Luft gefüllt gewesen, die gemessene Luft hatte aber ihr Volum durch Wasserdampfaufnahme vergrößert. Der Druck des Wasserdampfes bei 19° ist 1,6 cm, also ist der Druck der trocknen Luft in der über Wasser abgesperrten Luft nach dem DALTON'schen Partialdruckgesetz 76,3 — 1,6 = 74,7 cm. Mithin ist in die Gleichung für das Molekulargewicht der Gase einzusetzen g = 0,1208; T = 292; ccm = 37,3 und p = 74,7, und es wird

$$m = 6237{,}2 \cdot \frac{0{,}1208}{37{,}3} \cdot \frac{292}{74{,}7} = 78{,}9.$$

In der Gleichung kommt die Temperatur, bei welcher die Verdampfung erfolgt, nicht vor, weil ja die bei Verdampfungstemperatur verdrängte Luft bei Zimmertemperatur gemessen wird. Die Verdampfungstemperatur ist deshalb nur von Bedeutung für die Gase, welche ihre Normaldichte mit der Temperatur stark ändern.

Das VICTOR MEYER'sche Verfahren der Normaldichtebestimmung durch Luftverdrängung kann auch im luftverdünnten Raum ausgeführt werden, wodurch der Vorteil niedrigerer Verdampfungstemperatur erreicht wird. Auch kann die Volummessung durch Druckmessung ersetzt werden, indem bei konstant gehaltenem Volum ermittelt wird, zu welchem Betrag der Druck im Apparat durch das Verdampfen der Substanz gestiegen ist. Zur Erreichung des Zweckes sind von zahlreichen Autoren geeignete Apparate beschrieben worden.

E 7. Methode von BUNSEN. Auf ganz anderen Grundlagen beruht eine Methode der Gasdichtebestimmung, welche von BUNSEN angegeben wurde und schon unter Aufwendung nur weniger Kubikzentimeter des Gases gute Resultate gibt. Strömen verschiedene Gase unter gleichen Drucken durch die gleiche, sehr feine Öffnung, so verhalten sich die für das Ausströmen bestimmter Volume erforderlichen Zeiten wie die Quadratwurzeln der Dichten der ausströmenden Gase. Vergleicht man die Zeit, welche ein Gas von unbekannter Dichte zum Ausströmen eines bestimmten Volums braucht, mit der Zeit, welche für ein Gas von bekannter Dichte erforderlich ist, so läßt sich die unbekannte Dichte auf die bekannte beziehen.

25. Die kinetische Theorie der Gase. Die weitgehenden Übereinstimmungen im mechanischen Verhalten der Gase haben schon frühe Versuche hervorgerufen, die Eigenschaften der Gase durch gewisse Vorstellungen über das Wesen des Gaszustandes überhaupt zu erklären.[34] Man ist so zu den folgenden Vorstellungen gelangt.

Die Molekeln der Gase sind nicht unendlich klein, sondern sie besitzen eine endliche, für die Gasart charakteristische Ausdehnung. Die Molekeln schweben frei im leeren Raum, so daß bei gewöhnlichen Druckverhältnissen von Molekel zu Molekel ein durchschnittlicher Abstand vor-

[34] Siehe hierüber O. E. MEYER, Kinetische Theorie der Gase (1895), und BOLTZMANN, Gastheorie (1895 und 1898).

handen ist, der sehr groß ist im Vergleich zum Durchmesser der Molekeln. Deshalb üben die einzelnen Molekeln in diesem Zustande aufeinander nur eine sehr geringe Wirkung aus. Jede einzelne Molekel verhält sich als absolut elastischer Körper. Die einzelnen Molekeln stehen nicht still, sondern sie bewegen sich mit bestimmter, von der Natur der Molekel und der Temperatur abhängiger, gleichförmiger Geschwindigkeit geradlinig fort, bis sie auf eine andere Molekel oder die Gefäßwand treffen. Als vollkommen elastische Körper setzen sie nach dem Zusammenstoß ihren Weg in anderer Richtung mit Geschwindigkeiten fort, die für jede einzelne Molekel durch den Zusammenstoß im allgemeinen geändert sind, jedoch so, daß die Durchschnittsgeschwindigkeit aller Molekeln unverändert bleibt. Die Geschwindigkeit einer Molekel ist deshalb eine sich unaufhörlich ändernde, doch bleibt die Durchschnittsgeschwindigkeit auch der einen Molekel konstant. Die Bewegungsrichtung ist eine im Raume zickzackförmige, die Weglänge von Stoß zu Stoß eine unaufhörlich wechselnde, doch gibt es auch hier eine konstante mittlere, freie Weglänge.

Die Stöße der die Gefäßwandungen treffenden Molekeln summieren sich nun zum Druck des Gases auf die Wandung. Wegen der unendlich großen Zahl der fortwährend auftreffenden Molekeln ergibt sich ein konstanter Durchschnittsdruck. Aus dieser Vorstellung folgt aber auch sofort das BOYLE'sche Druck-Volumgesetz; denn wird das Gas auf das halbe Volum zusammengedrückt, so ist die Konzentration der Molekeln verdoppelt, also wird die Flächeneinheit der Wand jetzt in der Zeiteinheit von der doppelten Anzahl von Molekeln getroffen, wie vor der Zusammendrückung, also muß sich auch die Wirkung, der Druck, verdoppeln. Ebenso lassen sich mit Hülfe von Sätzen der Mechanik aus der kinetischen Vorstellung das GAY-LUSSAC'sche Temperatur-Volumgesetz und der Satz von AVOGADRO herleiten. Es gelingt sogar, zu ganz bestimmten Vorstellungen über die Geschwindigkeiten zu gelangen, mit der sich die Molekeln der verschiedenen Gase durchschnittlich bewegen. Die folgende Überlegung führt zu dem gewünschten Resultat.

Bei 0° und 76 cm Druck sind in einem Würfel von 1 cm Seitenlänge 0,001429 g Sauerstoff enthalten. Die unbekannte Zahl der Molekeln nennen wir n, die Masse einer Molekel m, ihre mittlere Bewegungsgeschwindigkeit c. Man denke sich nun zunächst, daß sich alle n Molekeln mit mittlerer Geschwindigkeit c senkrecht zu einer Würfelfläche bewegen, dann erhält diese Fläche während der Zeiteinheit $c \cdot n$ Stöße, was nach den Gesetzen der Mechanik den Druck $2mc^2n$ ergibt. Nun verteilt sich aber bei der ungeordneten Bewegung der Molekeln der Druck gleichmäßig auf alle sechs Würfelflächen, so daß der Druck p auf eine Fläche beträgt

$$p = \frac{1}{3} m c^2 n.$$

Hieraus folgt

$$c = \sqrt{\frac{3 \cdot p}{m \cdot n}},$$

worin p in absoluten Einheiten, Gramme mal Erdbeschleunigung (980,6 cm), auszudrücken ist. In dem oben gewählten Beispiel für Sauerstoff ist demnach zu setzen $p = 1033{,}3 \cdot 980{,}6$ (Atmosphärendruck auf die Flächeneinheit in Gewichtseinheiten mal Erdbeschleunigung), $m \cdot n = 0{,}001429$ als Masse aller Molekeln. Also ist

$$c = \sqrt{\frac{3 \cdot 1033{,}3 \cdot 980{,}6}{0{,}001429}} = 46120 \text{ cm},$$

das heißt, die Sauerstoffmolekel legt in der Sekunde bei 0° etwa 461 m zurück. Werden andere Gase bei 0° und Atmosphärendruck in Betracht gezogen, so ändert sich in dem Ausdruck $c = \sqrt{\frac{3 \cdot p}{m \cdot n}}$ nur m, es ist also die Geschwindigkeit der Molekeln verschiedener Gase der Quadratwurzel aus der Masse m der Molekel umgekehrt proportional. Mithin wäre die Geschwindigkeit der Molekel des Normalgases bei 0° und 76 cm Druck

$$c = 46120 \cdot \sqrt{\frac{32}{1}} = 260910 \text{ cm},$$

und allgemein die Geschwindigkeit einer Molekel von der Masse m

$$c_m = 260910 \cdot \frac{1}{\sqrt{m}} \text{ cm}.$$

Für Wasserstoff, das leichteste Gas, das wir kennen, folgt hieraus $c = 183900$ cm. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffmolekel bei 0° ist also etwa 3mal so groß als die Anfangsgeschwindigkeit des deutschen Infanteriegewehrgeschosses, die 64000 cm beträgt.

Wird die in den Würfel von 1 ccm Inhalt bei 0° und 76 cm Druck eingeschlossene Gasmasse auf höhere Temperatur erwärmt, so bleibt m und n unverändert, p jedoch ändert sich proportional der absoluten Temperatur. Demnach ändert sich auch die Molekelgeschwindigkeit c proportional der absoluten Temperatur, die Geschwindigkeit einer Molekel von der Masse m bei der Temperatur T ist

$$c = 260910 \cdot \frac{1}{\sqrt{m}} \cdot \sqrt{\frac{T}{273}} = 15791 \cdot \sqrt{\frac{T}{m}} \text{ cm}.$$

E **26. Die spezifische Wärme der Gase.** Die spezifische Wärme der Gase ergibt sich verschieden, je nachdem ob bei der Erwärmung des Gases der Druck oder das Volum konstant erhalten wird. Wird bei dem Versuch der Druck konstant gehalten, so daß sich das Gas bei der Erwärmung ausdehnt, so gelangen stets größere spezifische Wärmen zur Beobachtung, als wenn die Ausdehnung verhindert wird. Das Verhältnis der auf beiden Wegen gewonnenen spezifischen Wärmen ist ein veränderliches, es fällt von 1,66 bis gegen 1,0. Bestünde nun der Wärmeinhalt einer Gasmasse lediglich in der Energie der fortschreitenden Bewegung punktförmiger (dimensionsloser) Molekeln, so müßte nach mechanischen Gesetzen das Verhältnis der spezifischen Wärmen aller Gase bei konstantem Druck und konstantem Volum 1,66 : 1 sein. Dieser Wert wurde jedoch nur beim Quecksilberdampf und den „Edelgasen“ (Argon, Helium, Xenon u. s. w.) beobachtet, bei andern Gasen erwies er sich stets kleiner, wie folgende Beispiele zeigen:

Quecksilber	Hg	1,66
Argon	Ar	1,66
Kohlenoxyd	CO	1,43
Sauerstoff	O_2	1,41
Chlorwasserstoff	HCl	1,39
Chlor	Cl_2	1,33

Schwefeldioxyd	SO_2	1,25
Schwefelkohlenstoff	CS_2	1,19
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	1,12
Methyläther	C_2H_6O	1,11
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	1,09
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	1,03.

Vorstehende Stoffe sind nach fallenden Werten der Verhältniszahl der spezifischen Wärmen angeordnet. Die daneben geschriebenen Formeln, welche man für die Molekeln der Stoffe auf Grund chemischer Tatsachen und des AVOGADRO'schen Satzes annimmt, schließen sich nun dieser Reihenfolge durchaus an, indem die Reihe mit Molekeln beginnt, die aus je einem Atom bestehen, dann folgen zweiatomige, dann dreiatomige Molekeln u. s. w. Je zusammengesetzter und schwerer die Molekel wird, desto mehr verschwindet der Unterschied der spezifischen Wärmen. Nur die einatomigen Molekeln Hg, Ar u. s. w. zeigen das theoretische Verhältnis punktförmiger Molekeln.

Zur Erklärung dieser Tatsachen liegt der Gedanke nahe, daß bei den nicht einatomigen Gasmolekeln die zugeführte Wärme nicht nur zur Beschleunigung der fortschreitenden Bewegung der Molekeln verbraucht werde. Es kann vielmehr angenommen werden, daß ein Teil der zugeführten Energie verbraucht wird, die Atome in der Molekel gegeneinander in Bewegung zu versetzen und die Molekeln andere, als fortschreitende Bewegungen ausführen zu lassen. Es ist plausibel, daß für diese Zwecke ein um so größerer Teil der zugeführten Wärme verbraucht wird, je mehr Atome in den Molekeln vorhanden sind, so daß sich der Unterschied der spezifischen Wärmen bei den sehr komplizierten Molekeln fast verwischt, indem der Wärmeverbrauch für intramolekulare Arbeit für konstantes Volum und für konstanten Druck derselbe bleibt. Mit der ganzen Vorstellung ist auch in bester Übereinstimmung die Tatsache, daß komplizierte Molekeln bei immer gesteigerter Temperatur zu zerfallen pflegen, was so gedeutet werden kann, daß die reichlich zugeführte Wärme die Bewegung der Atome in der Molekel so groß machte, daß sie die die Atome zusammenhaltenden Kräfte überwand.

27. Das Verhalten der Gase gegen das Licht. Viele Gase haben die Eigenschaft, Licht bestimmter Wellenlängen besonders stark zu absorbieren, so daß sie bei der Beleuchtung mit weißem Lichte gefärbt erscheinen. Die so entstehenden Färbungen dienen zum Charakterisieren der betreffenden Gase, wobei interessant ist, daß für Elemente und Verbindungen Gesetzmäßigkeiten aufgefunden sind, welche die Färbung mit den Atomgewichten der Elemente und mit der Konstitution der Verbindungen in Zusammenhang bringen. Hierauf wird an anderer Stelle (periodisches Gesetz und Eigenschaften der Flüssigkeiten) zurückzukommen sein.

Weit wichtiger sind die Erscheinungen der Lichtemission, welche erhitzte Gase zeigen. Zerlegt man das Licht glühender Flüssigkeiten oder fester Stoffe in bekannter Weise durch Prismen oder Interferenzgitter, so erhält man kontinuierliche Spektren. Zuweilen, bei einigen seltenen Erden, sind in diesen kontinuierlichen Spektren besonders glänzende Linien erkennbar, doch erscheint es nicht unmöglich, daß diese von aus

den Erden stammenden Emanationen herrühren. Im Gegensatz zu diesen kontinuierlichen Spektren sind die Spektren der Gase nur aus Linien oder Banden zusammengesetzt, so daß also die Gase nur wenige Lichtarten von ganz bestimmten Wellenlängen aussenden. Es macht sich hierbei ein Einfluß der Dichte und der Temperatur des Gases bemerkbar. Bei hohen Temperaturen und niedrigen Drucken erscheinen scharf begrenzte Linien auf dunklem Grunde, bei niedrigen Temperaturen aber vervielfachen sich die Linien bei unscharfer Begrenzung zu Banden und auch bei hohen Drucken verbreitern sich die Linien zu Banden, indem gleichzeitig das ganze Spektrum mehr oder weniger aufgehellt wird.

Um die glühenden Gase, deren Lichtemission untersucht werden soll, zu erhalten, verflüchtigt man die fraglichen Stoffe entweder in der nichtleuchtenden Bunsenflamme, oder man bringt sie in den elektrischen Lichtbogen oder man läßt elektrische Funken zwischen ihnen überspringen. Besonders schöne Spektren gibt auch die Untersuchung in GEISSLER'schen Röhren.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Wellenlänge des Lichtes (also die Lage der Linie im Spektrum), welche ein glühendes Gas aussendet, innerhalb sehr weiter Grenzen unabhängig ist von der Temperatur des Gases (BUNSEN). Verschiedene Stoffe haben verschiedene Spektren. Deshalb gehört zu einem bestimmten Spektrum stets ein ganz bestimmter Stoff. Die Spektren gemischter Stoffe superponieren sich ohne gegenseitige Beeinflussung. Auf diesen Sätzen beruht die Wichtigkeit der von BUNSEN und KIRCHHOFF ausgebildeten Spektralanalyse, welche gestattet, schon minimale Spuren glühender Gase zu erkennen, ohne daß Trennungen erforderlich wären. Die Umkehrung des Satzes, daß gleiche Spektren gleiche Stoffe voraussetzen, ist nicht allgemeingültig, denn gleiche Stoffe können unter verschiedenen Bedingungen (Druck, Temperatur) verschiedene Spektren geben. Diese Erscheinung ist zum Teil wohl auf verschiedenen Molekularzustand, Zerfall von Molekeln in Atome, zurückzuführen, zum Teil aber bislang nicht zu erklären. Die Spektren von Verbindungen setzen sich nicht aus den Spektren ihrer Elemente zusammen, sind vielmehr jeder Verbindung eigentümliche.[34a] Zwischen den Linien vieler Spektren
B sind gesetzmäßige Beziehungen aufgefunden worden, doch hat sich Allgemeingültiges noch nicht ergeben. Chemisch verwandte Elemente zeigen auch verwandte Spektren, indem sich die Linien von Element zu Element gesetzmäßig nach Maßgabe der Atomgewichte verschieben. Besonders deutlich tritt das in den Reihen Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, und Calcium, Strontium, Baryum hervor, wie aus der dem Buche beigegebenen Spektraltafel zu ersehen ist.

Absorptionsspektren. Ebenso wie glühende Gase befähigt sind, Licht bestimmter Wellenlänge auszusenden und so charakteristische Emissionsspektra zu bilden, sind sie andererseits befähigt, dieselben Lichtarten zu vernichten. Deshalb gibt weißes Licht, was solche Gase durchdrungen hat, ein Spektrum, das auf hellem Grunde scharfe schwarze Linien oder Banden an den Stellen zeigt, wo das glühende Gas für sich allein helle Linien oder Banden hervorruft. Diese Erscheinung ist ein

---

[34a] Wenn, in scheinbarem Widerspruche zu obigem Satze, z. B. alle Natriumverbindungen in der Bunsenflamme dieselbe Natriumlinie geben, so liegt dies daran, daß alle diese Verbindungen in der Flamme dasselbe natriumhaltige Zerfallprodukt geben.

schöner Beleg für das aus der Physik her bekannte „KIRCHHOFF'sche Gesetz". Die Spektren der Himmelskörper, besonders auch das schöne Absorptionsspektrum der Sonne mit seinen zahllosen schwarzen Linien, haben den Nachweis geliefert, daß auch die fernsten Himmelskörper aus denselben Elementen bestehen wie unsere Erde — ein Befund von ungeheurer Tragweite für die Auffassung des Weltalls und für unsere Kenntnis des Verhaltens der Stoffe, besonders auch der Elemente, unter den extremsten Bedingungen.

28. Die elektrische Leitfähigkeit der Gase. Bezüglich ihrer Fähigkeit, die elektrische Energie zu leiten, verhalten sich die verschiedenen Stoffe ganz außerordentlich verschieden, so verschieden, daß das Verhältnis dieser Fähigkeit von den bestleitenden zu den schlechtestleitenden Stoffen unangebbar groß ist. Da sich vielerlei Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit und chemischen Eigenschaften ergeben haben, so ist die Leitfähigkeit eine für den Ausbau der theoretischen Chemie sehr wichtige Eigenschaft geworden.

Wenn die Leitfähigkeit von Stoffen äußerst klein wird, ist es schwer zu entscheiden, ob sie überhaupt vorhanden ist, noch schwerer aber, sicher anzugeben, ob sie dem Stoffe als solchem eigentümlich ist, oder nur von minimaler, sonst nicht nachweisbarer Beimengung herrührt; denn Beimengungen beeinflussen, wie sich zeigen wird, die Leitfähigkeit oft in ganz ungeheurem Grade.

Was nun zunächst die reinen Stoffe anbetrifft, so trennen sie sich merkwürdigerweise ziemlich scharf in zwei große Gruppen: in solche, die verhältnismäßig sehr gut leiten und solche, die praktisch nicht leiten. Vermittelnde Glieder sind nur sehr wenig vorhanden, und zudem oft noch zweifelhaft. Das gilt für gewöhnliche Temperatur, bei hohen Temperaturen verwischen sich die Unterschiede mehr, indem die sehr schlechten Leiter oft besser, die sehr guten oft schlechter leitend werden. Schon bei dieser Einteilung treten Beziehungen zum chemischen Charakter hervor, indem die „Leiter" die metallischen oder metallähnlichen Elemente, Kohlenstoff und gewisse Erze, also eine kleine Gruppe, umfassen, während die „Nichtleiter" die riesige Zahl der anderen Stoffe ausmacht

Was nun die elektrische Leitfähigkeit der Gase im besonderen anbetrifft, so scheinen reine Gase bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck den elektrischen Strom überhaupt nicht leiten zu können. Bei hoher Temperatur[35] und kleinem Druck treten aber recht beträchtliche Leitfähigkeiten auf, wie man z. B. an den GEISSLER'schen Röhren und an der Quecksilberbogenlampe wahrnehmen kann. Jedoch ist hier die Leitfähigkeit auf das Hinzutreten von Elektronen zurückzuführen, weshalb diesbezüglich auf ein späteres Kapitel verwiesen werden muß.

Besondere Beachtung verdient die Leitfähigkeit glühender Gasgemische, besonders salzhaltiger Flammen, weil sich hier verhältnismäßig einfache Beziehungen ergeben haben. Auch hierauf ist weiter unten zurückzukommen.

---

[35] Vgl. z. B. A. de HEMPTINNE, Z. f. ph. Ch. *39*, 345—352 (1902).

Der flüssige Zustand.

29. Allgemeines über den flüssigen Zustand. Der flüssige Zustand ist dadurch charakterisiert, daß in ihm die Stoffe einerseits ein durch den Druck nur sehr wenig beeinflußbares Volum besitzen und andererseits von Richtungen unabhängige Eigenschaften zeigen. Außerdem sind in der Regel die Teilchen der Flüssigkeiten gegeneinander so leicht verschiebbar, daß letztere keine eigene Gestalt zeigen, vielmehr in ihrer Gestalt fast nur durch die Einflüsse ihrer Umgebung bestimmt werden. In vielen Fällen jedoch geben die Flüssigkeiten gestaltändernden Einflüssen nur so langsam nach, daß die Wirkungen erst nach langen Beobachtungszeiten augenfällig werden, wie das z. B. bei Pech, Siegellack, Glas und ähnlichen Körpern bei gewöhnlicher Temperatur der Fall ist.

Ein gegebenes Quantum eines flüssigen Stoffes vermag dementsprechend nicht mehr jeden beliebigen, ihm gebotenen Raum gleichmäßig auszufüllen. Der von ihm erfüllte Raum erweist sich vielmehr als ein nahe konstanter, von Druck und Temperatur nur wenig abhängiger.

30. Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten. Im Gegensatz zu den Gasen ist bei den verschiedenen Flüssigkeiten die Zusammendrückbarkeit von Stoff zu Stoff verhältnismäßig stark veränderlich, zudem noch weitgehend von der Stärke des Druckes und noch mehr von der Temperatur abhängig. Zur Beurteilung dieser Verhältnisse mögen hier einige Zahlen[36] angeführt werden. So ist die Zusammendrückbarkeit bei Zimmertemperatur durch eine Atmosphäre bei

Quecksilber	0,0000039
Wasser	0,000046
Schwefelkohlenstoff	0,000089
Benzol	0,000090
Amylalkohol	0,000091
Äthylalkohol	0,000110
Methylalkohol	0,000120
Äthyläther	0,000186.

Zwischen 2600 und 3000 Atmosphären aber ist die Zusammendrückbarkeit des Wassers nur etwa 0,000024, und bei 100° findet man für Schwefelkohlenstoff die Zusammendrückbarkeit 0,000174 und für Äthyläther 0,00052. Weitergehende stöchiometrische Beziehungen zwischen Zusammendrückbarkeit und chemischer Zusammensetzung sind nicht gefunden worden, es hat sich nur ergeben, daß in den homologen Reihen der Kohlenstoffverbindungen die Zusammendrückbarkeit mit steigendem Molekulargewicht im allgemeinen abnimmt, wie oben die Reihe Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol zeigt.

31. Die Abhängigkeit des Volums der Flüssigkeiten von der Temperatur. Durch Erhöhung der Temperatur wird das Volum der Flüssigkeiten meist vergrößert. Den Bruchteil, um welchen sich das Volum der Flüssigkeit bei Steigerung der Temperatur um 1° C. vergrößert,

[36] Vgl. Kohlrausch, Praktische Physik (10), 629.

nennt man den Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit. Es seien hier die Ausdehnungskoeffizienten einiger Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur angeführt[37]:

Quecksilber	0,000181
Wasser	0,00018
Schwefelkohlenstoff	0,00121
Methylalkohol	0,00122
Äthylalkohol	0,00110
Amylalkohol	0,00093
Benzol	0,00124
Toluol	0,00109
Xylol	0,00101.

Sowohl bei den Alkoholen wie bei den Kohlenwasserstoffen zeigt sich hier eine Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten mit steigendem Molekulargewicht innerhalb der homologen Reihen, doch sind weitergehende Gesetzmäßigkeiten noch nicht bekannt. Die Wärmeausdehnung erweist sich zudem sehr abhängig von der Lage der Versuchstemperatur. Die folgenden, für Wasser geltenden Zahlen zeigen das, die hier ausführlicher mitgeteilt werden, da die Abhängigkeit der Volumverhältnisse des Wassers von der Temperatur für den Chemiker ganz besonders wichtig ist.

Volum von 1 g Wasser zwischen 0° und 100°

t°	ccm	Zunahme für 1°	t°	ccm	Zunahme für 1°
0°	1,00013		60°	1,01705	
		— 0,00003			0,00055
4°	1,00000	+ 0,00004	65	1,01979	
		0,00012			0,00058
10	1,00027		70	1,02270	
		0,00018			0,00061
15	1,00087		75	1,02576	
		0,00023			0,00065
20	1,00177		80	1,02899	
		0,00028			0,00068
25	1,00294		85	1,03237	
		0,00033			0,00071
30	1,00435		90	1,03590	
		0,00037			0,00074
35	1,00598		95	1,03959	
		0,00041			0,00076
40	1,00782		99	1,04265	
		0,00044			0,00078
45	1,00985		100	1,04343	
		0,00048			0,00079
50	1,01207		101	1,04422	
		0,00051			0,00079
55	1,01448		102	1,04501	

Wie ersichtlich, wird die Ausdehnung pro Grad mit steigender Temperatur immer größer.

32. Volumverhältnisse der flüssigen Stoffe. Die Volumverhältnisse der flüssigen Stoffe sind für den Chemiker von großer Wichtigkeit, denn einerseits dienen sie häufig als bequem zu ermittelnde Konstanten zur Charakterisierung von Flüssigkeiten, andererseits haben sich auch zahlreiche Gesetzmäßigkeiten ergeben, welche Volum und Zusammensetzung der Stoffe miteinander in Beziehung bringen.

[37] Vgl. KOHLRAUSCH, Praktische Physik (10), 623.

Das Gewicht der Volumeinheit (des ccm) des Stoffes nennt man sein Volumgewicht oder seine Dichte (spez. Gew.). Den reziproken Wert hiervon, das Volum eines Grammes der Flüssigkeit, nennt man ihr spezifisches Volum. Entgegen weit verbreitetem Brauche ist es rechnerisch meist bequemer, nicht mit dem Volumgewicht, sondern mit dem spezifischen Volum zu operieren. Da der Chemiker von verschiedenen Stoffen nicht gleiche Gewichte, sondern chemisch äquivalente Mengen zu vergleichen pflegt, so ist es oft vorteilhaft, mit dem spezifischen Volum des Moles, dem Molvolum, zu operieren, das gleich dem Produkte aus spezifischen Volum und Molekulargewicht ist.

Bestimmung des Volumgewichtes von Flüssigkeiten. Die Bestimmung des Volumgewichtes einer Flüssigkeit geschieht entweder mit Hülfe der Pipette, des Pyknometers oder der Senkwage. Die Bestimmung mit der Pipette ist sehr bequem und leicht ausführbar, für viele Zwecke auch genügend genau. Man läßt den Inhalt einer möglichst richtigen Pipette in ein gewogenes, verschließbares Fläschchen fließen und bestimmt die Gewichtszunahme. Letztere, eventuell auf den luftleeren Raum berechnet, wird durch das der Pipette aufgeschriebene Volum dividiert. Eine Fehlerquelle der bequemen Methode ist die, daß die für Wasser geaichte Pipette wegen veränderlicher Benetzung von anderen Flüssigkeiten mehr oder weniger veränderliche Mengen zurückhält, doch ist das Resultat bei sorgfältiger Arbeit auf etwa 0,0001 genau, bei Anwendung besonderer Kunstgriffe und großer Pipetten läßt sich auch noch größere Genauigkeit erreichen.[38]

Im allgemeinen genauer wird die Bestimmung, wenn man keine gewöhnliche auf Ausfluß geaichte Pipette verwendet, sondern eine Pipette auf Einguß, die in zweckmäßiger Gestalt als SPRENGEL-OSTWALD'sches Pyknometer bekannt ist.[39] Man wiegt ein solches Pyknometer lufthaltig, gefüllt mit Wasser von Arbeitstemperatur und gefüllt mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gleicher Temperatur. Die so erhaltenen drei Gewichte sind g_l, g_w und g_f. Das unkorrigierte (rohe), oft genügende Volumgewicht ist dann

$$\frac{g_f - g_l}{g_w - g_l}.$$

Für genauere Messungen wird auf den luftleeren Raum reduziert, hierdurch ergibt sich das wahre Volumgewicht zu

$$\frac{g_f - g_l}{g_w - g_l}\,(D_w - 0{,}00120) + 0{,}00120.$$

Hierin ist D_w die Dichte des Wassers bei der Arbeitstemperatur und 0,00120 die Dichte der Luft (meist genügender Mittelwert).[40] Bei Anwendung des OSTWALD'schen Pyknometers erreicht man leicht eine Genauigkeit von 0,00005 und mehr, doch muß die richtige Arbeitstemperatur sehr sorgfältig innegehalten werden.

Bei der Bestimmung des Volumgewichtes mit der hydrostatischen Wage wird der Gewichtsverlust ermittelt, welchen ein gläserner Senkkörper von ermitteltem Volum beim Eintauchen in die Flüssigkeit durch den Auftrieb erleidet. Das Volum des Senkkörpers wird durch Bestim-

[38] Siehe F. W. KÜSTER, Ztschr. f. anorgan. Ch. *43*, 373. (1905.)
[39] J. f. pr. Ch. *16*, 396 (1877); OSTWALD-LUTHER, Messungen, 142.
[40] cf. KOHLRAUSCH, Praktische Physik (10), 75.

mung des Auftriebes in Wasser bestimmt. Das Verfahren ist das im chemischen Laboratorium wohl am häufigsten angewendete, da es bei Benutzung der von WESTPHAL für den Zweck konstruierten Wage sehr bequem und für die meisten Zwecke genügend genau ist. Die Unsicherheit der Bestimmung beträgt für gewöhnlich mehrere Einheiten der 4. Dezimale, bei Aufwendung außergewöhnlicher Hülfsmittel aber läßt sich eine sehr viel größere Genauigkeit erreichen.[41]

Was nun die Resultate der Volumbestimmungen an flüssigen Stoffen betrifft, so sind zum Teil sehr bemerkenswerte Ergebnisse erhalten worden, die sich jedoch fast nur auf die Molvolume der Kohlenstoffverbindungen beziehen. Da die Molvolume der Flüssigkeiten, wie wir oben gesehen haben, kaum vom Druck, nicht unerheblich aber von der Temperatur abhängig sind, so muß man zunächst übereinkommen, bei welchen Temperaturen die Volume der Flüssigkeiten zu vergleichen sind. KOPP, welcher zuerst (1855 und später) diesbezügliche sorgfältige Messungen und Rechnungen ausführte, wählte für alle Flüssigkeiten ihre Siedepunkte, also Temperaturen gleichen Dampfdruckes, eine Wahl, die als durchaus glücklich und zweckentsprechend bis heute beibehalten worden ist. Es sollen hier einige Resultate KOPP's angeführt werden, aus denen sich leicht die betreffenden Folgerungen ergeben, auch ein Urteil über die Gültigkeitsgrenze der Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden kann:

Molvolume (ccm) von Kohlenstoffverbindungen:

Alkohole	ccm	Diff.	Säuren	ccm	Diff.	Ester	ccm	Diff.
CH_4O	42,4		CH_2O_2	41,3		—		
		19,9			22,3			
C_2H_6O	62,3		$C_2H_4O_2$	63,6		$C_2H_4O_2$	62,6	
		18,7			22,0			21,9
C_3H_8O	81,0		$C_3H_6O_2$	85,6		$C_3H_6O_2$	84,5	
		20,6			22,2			24,2
$C_4H_{10}O$	101,6		$C_4H_8O_2$	107,8		$C_4H_8O_2$	108,7	
		21,0			22,2			22,0
$C_5H_{12}O$	122,6		$C_5H_{10}O_2$	130		$C_5H_{10}O_2$	130,7	
		23,7			23,0			19,8
$C_6H_{14}O$	146,3		$C_6H_{12}O_2$	153		$C_6H_{12}O_2$	150,5	
		22,0			21,6			22,8
$C_7H_{16}O$	168,3		$C_7H_{14}O_2$	174,6		$C_7H_{14}O_2$	173,3	
		22,3			23,2			23,4
$C_8H_{18}O$	190,6		$C_8H_{16}O_2$	197,8		$C_8H_{16}O_2$	196,7	

Diese Zusammenstellung zeigt, daß in den homologen Reihen der Alkohole, Säuren und Ester für den Hinzutritt je einer Methylengruppe CH_2 ein Anwachsen des Molvolumes von rund 22 ccm eintritt. Ferner haben die zusammengehörenden Alkohole und Säuren nahe gleiche Molvolume. Weiterhin kann auch ein Kohlenstoff für zwei Wasserstoffe eintreten. Es liegt deshalb nahe, die Molvolume als Summe der Atomvolume aufzufassen. Diese findet man aus der Beziehung, die sich aus obigem ergibt:

$$\begin{aligned} CH_2 &= 22 \text{ und} \\ C &= 2H \\ \hline C_2 &= 22 \\ C &= 11 \\ H &= 5{,}5. \end{aligned}$$

Berechnet man in ähnlicher Weise die Atomvolume dieser und anderer Elemente aus verschiedenen Beobachtungen, so erhält man Werte, die kleinere oder größere Abweichungen zeigen. Es machen sich nämlich auch starke Einflüsse durch die Art der Bindung der Atome untereinander

[41] KOHLRAUSCH und HALLWACHS, Wied. Ann. *53*, 14. (1894.)

geltend. So hat der „doppelt" an Kohlenstoff gebundene Carbonylsauerstoff das Atomvolum 12,2, der einfach an Kohlenstoff gebundene Hydroxylsauerstoff aber nur das Atomvolum 7,8. Ebenso macht sich „Doppelbindung" zwischen zwei Kohlenstoffatomen durch Änderung des Molvolumes bemerkbar. Die Molvolume lassen sich deshalb immer nur angenähert aus den Atomvolumen durch Summieren berechnen. Für Essigsäure z. B. ist

	$2\,C = 2 \cdot 11$	$= 22$
	$4\,H = 4 \cdot 5{,}5$	$= 22$
Carbonyl	$-O =$ 12,2	$= 12{,}2$
Hydroxyl	$-O =$ 7,8	$= 7{,}8$
	$CH_3 - CO - OH$	$= 64{,}0,$

während 63,6 gefunden wurde. Bei anderen Stoffen werden die Abweichungen noch viel größer, und die Einfachheit der Beziehungen, welche innerhalb homologer Reihen zutage tritt, verschwindet, wenn man zu Verbindungen ganz anderer Natur übergeht.

Noch viel weniger durchgreifende Gesetzmäßigkeiten, als bei den Reihen der flüssigen Kohlenstoffverbindungen, lassen sich bei den anorganischen Verbindungen auffinden. Und daß bei festen Stoffen sehr verwickelte Verhältnisse herrschen, läßt sich schon aus der oft großen Volumverschiedenheit der verschiedenen Formen polymorpher Stoffe schließen und aus dem Umstande, daß der von einer Komponente eingenommene Raum oft größer ist, als der Raum der Verbindung. So entstehen z. B. 23,1 ccm Eisenkies aus 31,0 ccm Schwefel und 7,2 ccm Eisen. Angesichts solcher Tatsachen erscheint es hoffnungslos, allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten über die Volumverhältnisse der flüssigen und festen Stoffe aufzufinden.

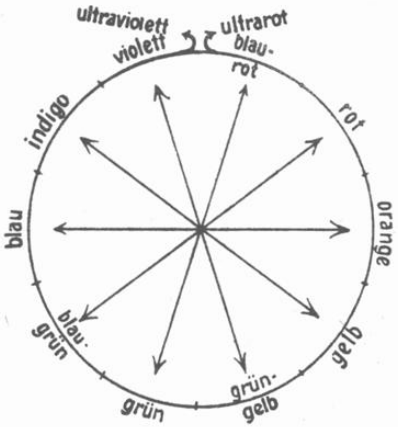
33. Absorption des Lichtes durch Flüssigkeiten. Ebenso wie die Gase besitzen auch die Flüssigkeiten die Fähigkeit, sie durchstrahlendes Licht zu absorbieren. Im allgemeinen werden von einem Stoffe Lichtarten verschiedener Wellenlänge verschieden stark absorbiert. Sind diese Verschiedenheiten genügend groß und beziehen sie sich auf den sichtbaren Teil des Spektrums, so erscheint der fragliche Stoff dem menschlichen Auge farbig. Die so entstehenden Farben dienen als Eigenschaften, die bequem zur Charakterisierung der Stoffe verwendet werden.

Für wissenschaftliche Untersuchungen reicht die Beurteilung der Absorptionsverhältnisse durch das Auge nicht aus, das durch die Flüssigkeiten hindurchgegangene Licht wird vielmehr durch ein Prisma oder Beugungsgitter zerlegt. Im allgemeinen sind die Refraktionsspektren weniger geeignet, als die Diffraktionsspektren, da erstere auch durch das Prisma hervorgerufene Absorptionserscheinungen zeigen, letztere zudem noch den Vorteil haben, daß Ablenkung und Wellenlänge des Lichtes proportional sind. Es ist vorteilhaft, im nichtsichtbaren Teile des Spektrums sogar notwendig, die Lage der Absorptionsstreifen und Banden direkt zu photographieren.

Wie die Gase, weisen auch die Flüssigkeiten entweder scharf begrenzte Absorptionslinien oder weniger scharf begrenzte Absorptionsbanden auf. Die Banden können sehr breit und allmählich abgetönt auftreten, so daß z. B. das Spektrum in einem mittleren Teile am hellsten

erscheint und nach beiden Seiten hin regelmäßig an Lichtstärke abnimmt. Es kann auch an einem Ende am hellsten sein und nach dem anderen Ende zu allmählich immer dunkler werden. Das helle Ende kann sowohl das rote wie das violette sein.

Es ist sehr viel Arbeit, experimentelle wie spekulative, auf die Verhältnisse der Lichtabsorption durch sehr zahlreiche Stoffe verwendet worden, jedoch sind durchgreifende Gesetzmäßigkeiten nicht gefunden worden, vielmehr beziehen sich die aufgefundenen Regelmäßigkeiten immer nur auf beschränkte Gruppen näher verwandter Stoffe, namentlich auf Reihen von Kohlenstoffverbindungen. Besonders eingehend und erfolgreich sind die Absorptionsverhältnisse an den technisch so wichtigen organischen Farbstoffen untersucht worden. Nietzki hatte schon 1879 die Regel erkannt, daß einfache Farbstoffe im allgemeinen durch das Molekulargewicht erhöhende Substitution von grüngelb durch gelb, orange, rot, violett und blau in grün übergehen. Diese Tatsache kann wie folgt erklärt werden.[42] Teilt man das sichtbare Spektrum in etwa gleiche Teile, z. B. in 10, und trägt sie, wie beistehend geschehen, auf einen Kreis auf, so liegen immer komplementäre Farben gegenüber, also Farben, die bei gleichzeitigem Auftreten im Auge den Gesamteindruck von Weiß hervorrufen. Die weiß (farblos) erscheinenden Stoffe besitzen nun in der Regel Absorptionsbanden im Ultraviolett. Substitution durch Alkyle, Oxyalkyle, Halogene, Hydroxyl oder Carboxyl verschiebt nun allgemein diese Banden nach dem roten Ende zu. Tritt die Bande in das sichtbare Violett ein, d. h. wird das sichtbare Violett mehr oder weniger ausgelöscht, so tritt das komplementäre Grüngelb der einfachsten Farbstoffe auf. Geht die Absorptionsbande weiter durch indigo, blau, grün, gelb, rot ins Ultrarote, so wird der Farbstoff nacheinander gelb, orange, rot, violett, blau, grün und schließlich wieder weiß. Nun kommt es aber nur selten vor, daß eine Absorptionsbande allein vom ultravioletten bis zum ultraroten Ende über das Spektrum hin wandert, in der Regel treten vielmehr neue Banden auf, ehe die erste ihren Weg zurückgelegt hat. Dies veranlaßt dann das Auftreten von Mischfarben.



Es ist nun interessant, daß für die Verschiebung der Farben von farblos über grüngelb, rot und blau nach weiß durch Vergrößerung des Molgewichtes bei den organischen Farbstoffen sich bei den Elementen gewisse Analogien finden, wofür die Reihen Fluor (fast farblos), Chlor (grüngelb), Brom (rotbraun) und Jod (violett), ferner Sauerstoff (farblos), Schwefel (grüngelb), Selen (rotbraun) und Tellur (weiß), schließlich Stickstoff (farblos), Phosphor (gelblich), Arsen (bläulichweiß, Dampf zitronengelb) und Antimon (weiß) gute Beispiele sind.

Es mag noch erwähnt werden, daß Addition von Wasserstoff sowie Substitution durch die Amido- oder Nitrogruppe die Absorption oft im

[42] M. Schütze, Z. f. physik. Ch. 9, 109 (1892).

Kristalle bilden, so bilden sie doch zuweilen Derivate, die gesondert in durch hemiedrische Flächen unterschiedenen Kristallen auftreten. Oft sind bei den Versuchen bestimmte Temperaturen innezuhalten. So kristallisieren d- und l-Weinsäure zusammen als Traubensäure, verwandelt man aber das Säuregemisch in das Natriumammoniumsalz[50] und läßt unterhalb 27° durch Verdunsten kristallisieren, so erhält man getrennte Kristalle von Natriumammonium-l-tartrat und Natriumammonium-d-tartrat, die nach Lage der hemiedrischen Flächen ausgelesen werden können. Kristalle ohne deutliche Hemiederflächen sowie zweifelhafte Verwachsungen löst man wieder auf (durch gelindes Erwärmen). Interessant ist es, daß die Scheidung in beide Kristallarten anfangs erleichtert wird durch Einlegen je eines schon fertigen Kristalles in die Lösung (impfen). Man kann deshalb auch eine teilweise Scheidung dadurch erreichen, daß man die ganze Lösung möglichst übersättigt und nun nur einen Kristall einer Modifikation einträgt. Dann kristallisiert zunächst nur diese Modifikation aus.

2. Spaltung der Racemkörper durch aktive Stoffe. Während sich die Komponenten eines Racemkörpers inaktiven Stoffen gegenüber ganz gleich verhalten müssen, braucht dies aktiven Stoffen gegenüber nicht der Fall zu sein. Die Salze der d- und l-Weinsäure mit optisch inaktiven Basen, anorganischen und organischen, sind hinsichtlich des Betrages ihrer Eigenschaften durchaus gleich, nur das Vorzeichen gewisser Eigenschaften (Drehung des polarisierten Lichtes, Kristallflächen) ist verschieden. Bilden aber beide Säuren mit einer optisch aktiven Base Salze, so sind die Salze nicht nur durch das Vorzeichen, sondern auch durch den Betrag von Eigenschaften verschieden, so daß Trennungen, z. B. durch verschiedene Löslichkeit, möglich sind. So konnte Pasteur[51] zuerst die Traubensäure, d. i. das racemische Gemisch von d- und l-Weinsäure, durch Neutralisieren mit den aktiven Chinabasen (Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin) und fraktioniertes Kristallisieren spalten. Die Methode ist noch vielfach angewandt worden, so auch zum Spalten von synthetischem, also racemischem Coniin durch Ladenburg[52] mit Hülfe von d-Weinsäure.

3. Spaltung der Racemkörper durch Organismen. Es ist mehrfach beobachtet worden, daß niedere Organismen (Pilze) durch ihren Lebensprozeß die Komponenten von Racemkörpern verschieden schnell zerstören, so daß nach einiger Zeit die eine Komponente als vorherrschend übriggeblieben gewonnen werden kann. Es handelt sich also hier nicht um eine eigentliche Trennung, sondern um eine einseitige Zerstörung. Der Grund für die Erscheinung ist wohl darin zu suchen, daß die fraglichen Organismen wirksame Stoffe — Enzyme — enthalten, die selbst optisch aktiv sind. Den optisch aktiven Agentien gegenüber verhalten sich aber optische Antipoden verschieden. Da in den Organismen optisch aktive Enzyme sehr verbreitet sind, erklärt es sich, daß in der Natur häufig optisch aktive Basen, Säuren, Zucker und Kohlehydrate angetroffen werden, während diese Stoffe der sterilen Retorte des Chemikers stets als racemische Gemische entsteigen. Emil Fischer[53], der die biologische Methode viel-

[50] Pasteur, Ann. chim. phys. (3) *24*, 442 (1848); *28*, 56 (1850).
[51] Comp. Ren. *36*, 197; *37*, 162 (1853).
[52] Berichte *19*, 2582 (1886).
[53] Ber. *23*, 2620; 382; 389; *25*, 1259; *27*, 2031 u. s. w.

entgegengesetzten Sinne verschieben, also vom roten zum violetten Ende des Spektrums.

Man hat nun versucht, die Färbung der organischen Farbstoffe auf die Gegenwart bestimmter „chromophorer" Gruppen und Atomgruppierungen zurückzuführen.[43] Solcher chromophorer Gruppen kennt man bereits eine große Zahl (mehr als zwanzig), die größtenteils stickstoffhaltig sind. Die einfachste chromophore Gruppe ist die Nitrogruppe ($-NO_2$), die aber meist erst eine stärkere Wirkung hervorruft, wenn sie mehrfach in die Molekel eintritt. Von stickstoffhaltigen Gruppen mögen hier ferner genannt werden die Azogruppe ($-N=N-$), die Hydrazogruppe $-NH-NH-$), die Azoxygruppe($-\overset{O}{\underset{N}{\diagup\!\!\!\diagdown}}\!\!-N-$), die Azingruppe $=N-N=$ u. s. w. Nicht stickstoffhaltige chromophore Gruppen sind z. B. die Ketogruppe ($=C=O$) und die durch doppelte Kohlenstoffbindung wirkenden Gruppen $=C=CH-CO-$ und $=C=CH-CO-CH=C=$. Es muß übrigens bemerkt werden, daß bei der Beurteilung des Einflusses der „chromophoren" Gruppen meist sehr willkürlich nur der sichtbare Teil des Spektrums berücksichtigt worden ist. Man würde vermutlich zu weit umfassenderen Resultaten gelangt sein, wenn diese ungerechtfertigte Einschränkung nicht Platz gegriffen hätte.

So wie es keinem Zweifel unterliegen kann, daß die Farbe der organischen Farbstoffe in erster Linie eine durch die Konstitution bedingte Eigenschaft ist, so hat es sich auch als berechtigt erwiesen, die Färbung in erster Linie auf die bestimmten chromophoren Atomkomplexe zurückzuführen; denn es hat sich gezeigt, daß bei Substitutionen in Farbstoffen dieselben substituierenden Atome oder Atomgruppen die Farbe verschieden stark beeinflussen, je nach der Entfernung von der chromophoren Gruppe, in welcher die substituierende Gruppe eintritt. Es ist das ein ähnlich rein konstitutiver Einfluß, wie er sich z. B. hinsichtlich der Stärke organischer Säuren bei der Substitution in kleinerer oder größerer Entfernung vom Carboxyl bemerkbar macht.

34. Das Lichtbrechungsvermögen flüssiger Stoffe. Zur Bestimmung des Brechungsvermögens flüssiger Stoffe bedient man sich am bequemsten des „Refraktometer nach PULFRICH (Neukonstruktion)"[44], das auch für die Bestimmung des Brechungskoeffizienten isotroper und einachsiger, fester Körper (in Pulverform) dienen kann.[45] Der PULFRICHsche Apparat erlaubt in sehr kurzer Zeit das Brechungsvermögen einer Flüssigkeit mit einer Genauigkeit von etwa einer Einheit der fünften Dezimale zu bestimmen. Man benutzt deshalb mit Vorliebe das Brechungsvermögen als Mittel zum Charakterisieren von Flüssigkeiten.

Bestimmt man von verschiedenen Stoffen den Brechungskoeffizienten n, der gleich dem Verhältnis des Sinus des Einfallswinkels i zum Sinus des Brechungswinkels r

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}$$

ist, so sind einfache Beziehungen zwischen den Brechungskoeffizienten und der chemischen Natur der Stoffe schon deshalb nicht zu erwarten,

[43] O. N. WITT, Berichte *9*, 522 (1876).
[44] Siehe OSTWALD-LUTHER „Messungen" (2) 225 ff.
[45] LE BLANC, Z. f. physik. Ch. *10*, 433 (1892).

weil die Brechungskoeffizienten in hohem Grade von der Dichte und Temperatur der Stoffe abhängig sind. Um Beziehungen zu erhalten, sind verschiedene Vorschläge gemacht worden. Am zweckmäßigsten erscheint es, aus den Messungen die sogenannte Molekularrefraktion

$$MR = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$$

zu berechnen, also auf den praktisch nicht erreichbaren Fall zu extrapolieren, daß je ein Mol jedes Stoffes in einem ccm enthalten wäre; denn in der Formel bedeutet n den Brechungsexponenten, M das Mol und d die Dichte. L. Lorenz in Kopenhagen und H. Lorentz in Leyden hatten gleichzeitig[46] abgeleitet, und zwar auf ganz verschiedenen Wegen, daß für einen Stoff der Ausdruck

$$R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$$

die „spezifische Refraktion", konstant sein müsse, unabhängig von der Dichte, ja selbst wenn der Stoff vom flüssigen in den gasförmigen Zustand übergehe. Die Erfahrung hat die Berechtigung der theoretischen Ableitung weitgehend bestätigt, während andere Formeln bei Änderung des Aggregatzustandes versagten.

Weiterhin ist zu beachten, daß Licht verschiedener Wellenlänge von verschiedenen Stoffen verschieden stark gebrochen wird, doch ist die Dispersion von Stoff zu Stoff verschieden. Um sich von dieser Unregelmäßigkeit unabhängig zu machen, hat man versucht, die Messungen auf Licht von unendlich großer Wellenlänge zu beziehen, welche Extrapolation jedoch oft ungenau wird (bei starker Dispersion). Es ist deshalb vorzuziehen, alle Angaben auf ein bestimmtes Licht, z. B. das rote Wasserstofflicht ($\lambda = 0{,}0006562$ mm) zu beziehen.

Die sehr zahlreichen und sorgfältigen Untersuchungen über Molekularrefraktion haben nun ergeben, daß es sich mit dieser ganz ähnlich verhält, wie mit dem Molekularvolum. Das heißt, alle Stoffe umfassende, durchgreifende Gesetzmäßigkeiten sind nicht aufgefunden worden; wohl aber sind innerhalb von Gruppen verwandter Stoffe Gesetze gefunden, welche gestatten, Molekularrefraktionen in ganz ähnlicher Weise aus Atomrefraktionen durch einfache Addition zu berechnen, wie die Molekularvolume aus den Atomvolumen addiert werden konnten. Diese Beziehungen gelten also in erster Linie und am genauesten für homologe Reihen von Kohlenstoffverbindungen. Die Molekularrefraktion ist also in erster Linie, wie das Molekularvolum, eine additive Eigenschaft, doch machen sich hier konstitutive Einflüsse noch stärker bemerkbar als beim Volum. So kommen z. B. dem einfach, dem doppelt und dem dreifach an Kohlenstoff gebundenen Kohlenstoff (≡C-C≡, =C=C=, -C≡C-) ganz verschiedene Atomrefraktionen zu, und ebenso große Verschiedenheiten trifft man beim Sauerstoff, je nachdem er Hydroxylsauerstoff ist oder an zwei Kohlenstoffe je einmal oder an einen Kohlenstoff zweimal gebunden ist. Die folgende kleine Zusammenstellung zeigt diese Beziehungen nach Untersuchungen Brühl's. Die Zahlen gelten für rotes Wasserstofflicht (C-Linie des Sonnenspektrums).

E

[46] Wied. Ann. *9*, 641; *11*, 70 (1880).

Atomrefraktionen.

Einfach gebund. Kohlenstoff	$\equiv C - C \equiv$	2,37
Zweifach gebund. Kohlenstoff	$= C = C =$	3,29
Dreifach gebund. Kohlenstoff	$- C \equiv C -$	3,48
Wasserstoff	H	1,10
Hydroxylsauerstoff	- OH	1,51
Äthersauerstoff	$\equiv C - O - C \equiv$	1,66
Carbonylsauerstoff	$= C = O$	2,33.

Als Beispiel mag am Propargylacetat gezeigt werden, wie die Molekularrefraktion als Summe der Atomrefraktionen berechnet wird, und wie die berechnete mit der gefundenen Zahl übereinstimmt. Das Propargylacetat hat die Formel

$$CH \equiv C - CH_2 - O - CO - CH_3,$$

demnach berechnet sich seine Molekularrefraktion aus

3 einfach geb. C	$= 3 \cdot 2{,}37 =$	7,11
2 dreifach geb. C	$= 2 \cdot 3{,}48 =$	6,96
6 Wasserstoff	$= 6 \cdot 1{,}10 =$	6,60
1 Äthersauerstoff	$= 1 \cdot 1{,}66 =$	1,66
1 Carbonylsauerstoff	$= 1 \cdot 2{,}33 =$	2,33
$CH \equiv C - CH_2 - O - CO - CH_3$, MR	$=$	24,66.

Das Resultat stimmt mit der von Brühl gemessenen Zahl 24,57 sehr gut überein. Es mag besonders darauf hingewiesen werden, daß die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff, noch mehr aber die dreifache Bindung die Atomrefraktion ebenso vergrößert wie das Atomvolum. Analoges gilt für verschieden gebundenen Sauerstoff u. s. w. Derartigen konstitutiven Einflüssen ist die Atomrefraktion in noch höherem Maße unterworfen als das Atomvolum. Die Atomrefraktion ist deshalb wiederholt mit Erfolg benutzt worden, um Konstitutionsfragen zu entscheiden, wobei jedoch nicht vergessen werden darf, daß nur Schlüsse innerhalb nahe verwandter Reihen genügend sicher sind.

35. Drehung der Polarisationsebene durch flüssige Stoffe.[46] Im Jahre 1815 hat Biot beobachtet, daß Rohrzuckerlösungen die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen vermögen. Diese Fähigkeit kommt von flüssigen, gelösten und gasförmigen, also nicht kristallisierten Stoffen, (fast) nur Kohlenstoffverbindungen zu, jedoch ist ihre Zahl im Vergleich zu den bekannten Kohlenstoffverbindungen nur recht klein.

Der Betrag, um welchen die Ebene des polarisierten Lichtes aus ihrer ursprünglichen Lage herausgedreht wird, ist in hohem Grade von verschiedenen Umständen abhängig. Unter sonst gleichen Bedingungen ändert sich der Betrag der Drehung zunächst von Stoff zu Stoff, ferner ist er proportional der durchstrahlten Schicht und abhängig von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes, von der Dichte des aktiven Stoffes und von seiner Temperatur. Um vergleichende Messungen anstellen zu können, müssen deshalb all diese Verhältnisse entsprechende Berücksichtigung finden.

[46] Vergl. besonders: J. H. van't Hoff, „Die Lagerung der Atome im Raume" (2. Aufl., Braunschweig 1894), und H. Landolt, „Das optische Drehungsvermögen" (2. Aufl., Braunschweig 1898).

Den gemessenen Winkel, um welchen polarisiertes Licht einer gegebenen Wellenlänge (man benutzt meist Natriumlicht) abgedreht ist, nennt man α. Um diesen Winkel auf gleiche durchstrahlte Schichten und auf gleiche Masse in diesen Schichten zurückzuführen, dividiert man ihn durch die Dicke l der durchstrahlten Schicht (l gemessen in Dezimetern) und durch die Dichte des aktiven Stoffes d. Man erhält so das mit $[\alpha]$ bezeichnete spezifische Drehvermögen

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d}.$$

Um anzudeuten, daß sich dieses spezifische Drehvermögen auf Natriumlicht, entsprechend der D-Linie des Sonnenspektrums, bezieht, schreibt man $[\alpha]_D$ oder $[\alpha]_{Na}$. Vom chemischen Standpunkte aus ist es richtiger, das Drehvermögen chemisch vergleichbarer Mengen zu vergleichen, zu welchem Zwecke man das spezifische Drehvermögen mit dem Molgewicht multipliziert. Man erhält so — analog dem Molvolum und der Molrefraktion — das molekulare Drehvermögen

$$[m]_D = \frac{m\alpha_D}{l\,d}.$$

In der Regel benutzt man nur den hundertsten Teil dieser Größe, weil die Zahlen sonst unbequem groß werden, also

$$[m] = \frac{m\,\alpha}{100 \cdot l \cdot d}.$$

Liegt der Stoff nicht als reine Flüssigkeit, sondern als Lösung vor, p Gramm in v ccm, so ist natürlich die Dichte d durch die Konzentration $\frac{p}{v}$ zu ersetzen, so daß wird

$$[m] = \frac{m \cdot \alpha \cdot v}{100 \cdot l \cdot p}.$$

Da, wie erwähnt, die Temperatur oft recht beträchtlichen Einfluß auf die Drehung ausübt, ist es nötig, die Versuchstemperatur anzugeben. So bedeutet $[\alpha]_D^{20°}$, daß die spezifische Drehung für Natriumlicht bei 20° bestimmt worden ist.

Da manche Flüssigkeiten die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, andere nach links drehen, so bezeichnet man

die rechtsdrehenden mit + oder d (dextrogyr),
die linksdrehenden mit — oder l (laevogyr).

Die Angabe

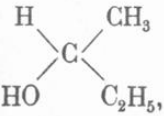
$$\text{Nicotin: } [\alpha]_D^{20°} = -\,161{,}55°$$

bedeutet demnach, daß die spezifische Drehung des Nicotins bei 20° für Natriumlicht 161,55° nach links ist.

36. Theorie der optischen Aktivität flüssiger Kohlenstoffverbindungen. Was nun zunächst die Frage nach dem Grunde für die optische Aktivität flüssiger Kohlenstoffverbindungen anlangt, so hat sich herausgestellt, daß alle optisch aktiven Kohlenstoffverbindungen

ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, das heißt Kohlenstoffe, deren vier Valenzen an vier verschiedene Atome oder an verschiedene Atomgruppen gebunden sind.

Eines der einfachsten, bekannten Beispiele hierfür ist das Methyläthylcarbinol



bei welchem die vier Valenzen des einen Kohlenstoffs der Reihe nach an Wasserstoff, Hydroxyl, Methyl und Äthyl gebunden sind. Es gibt nun aber zu jeder optisch aktiven Verbindung ein Gegenstück, das chemisch und physikalisch mit ersterer identisch ist, ausgenommen, daß das Drehungsvermögen zwar dem Betrage nach gleich, aber von entgegengesetztem Vorzeichen ist. Diese Tatsache findet zugleich mit vielen anderen eine sehr glückliche, plausible und nach jeder Richtung hin fruchtbare Erklärung durch die gleichzeitig (1877) von J. H. VAN'T HOFF und LE BEL gemachte Annahme, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffes im Raume verteilt seien nach den Ecken eines (mehr oder weniger regelmäßigen) Tetraeders. Nach dieser Annahme gelingt es, von jeder einen asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Verbindung zwei räumliche Formeln aufzustellen, welche sich nur dadurch unterscheiden, daß die eine das Spiegelbild der anderen ist. Für das oben erwähnte Methyläthylcarbinol erhält man so die beiden in Figur 3 dargestellten, räumlich gedachten, spiegelbildlich gleichen Formeln, die durch keine Drehung zur Deckung gebracht werden können, sich also zueinander verhalten wie die rechte und linke Hand. Es leuchtet ein, daß sich zwei derartige Stoffe chemisch im allgemeinen ganz gleich verhalten müssen, daß sie auch in bezug auf Schmelzpunkt, Siedepunkt u. s. w. keine Unterschiede zeigen werden. Wenn sie aber — was nicht notwendig ist — auf die Ebene des polarisierten Lichtes überhaupt drehend wirken, so ist es zu erwarten, daß beide Verbindungen zwar gleich stark, aber im entgegengesetzten Sinne wirken, wie es ja auch den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Zwei in solcher Beziehung stehende Verbindungen bezeichnet man als „optisch isomer".

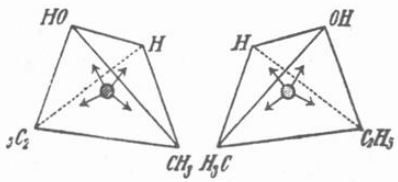


Fig. 3.
Asymmetrischer Kohlenstoff im Methyläthylcarbinol.

Nicht immer enthalten optisch aktive Verbindungen ein Kohlenstoffatom, dessen Asymmetrie so klar zutage liegt wie in dem vorliegenden Falle. Tritt z. B. an die Stelle zweier Gruppen des Methyläthylcarbinols, sagen wir für die Methyl- und Äthylgruppe, eine Gruppe, also eine zweiwertige Gruppe, so kann dadurch die Asymmetrie des Kohlenstoffatomes ebensowohl erhalten, als vernichtet werden. Es wird darauf ankommen, ob die neu entstandene Molekel eine Symmetrieebene besitzt oder nicht. Ist keine Symmetrieebene vorhanden, so ist das Kohlenstoffatom ein asymmetrisches geblieben, es ist nach den vier Valenzen hin noch verschieden gebunden, es muß deshalb zwei spiegelbildlich gleiche Molekeln geben, die sich durch entgegengesetzte optische Aktivität unterscheiden können.

Ist der Carbinolkohlenstoff, wie es die Figur 4 zeigt, mit einem zweiten Kohlenstoff doppelt gebunden, der seinerseits die beiden Atomgruppen C_2H_5 und CH_3 trägt, so liegen H, OH, C_2H_5 und CH_3 in einer Ebene, wodurch das ganze Gebilde symmetrisch wird. Das vorher asymmetrische Kohlenstoffatom hat also durch das Dazwischenschieben des zweiten Kohlenstoffatoms seine Asymmetrie verloren, es ist mit seinem Spiegelbilde identisch geworden.

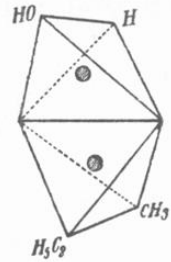


Fig. 4.
Kein asymmetrischer Kohlenstoff.

Schließt sich aber an das doppelt gebundene Kohlenstoffatom nochmals durch doppelte Bindung ein Kohlenstoffatom an, so ist wieder die Möglichkeit vorhanden, ein asymmetrisches Gebilde dadurch zu erhalten, daß dies dritte Kohlenstoffatom zwei verschiedene Atome oder Atomgruppen bindet. Die beistehende Figur 5 zeigt, daß auf diese Weise in der Tat zwei Atomgruppierungen entstehen, die spiegelbildlich gleich sind und keine Symmetrieebene haben. Die Fähigkeit dieser Gruppe, Spiegelbilder zu bilden, beruht augenscheinlich auf der Tatsache, daß die Gruppen C_2H_5 und CH_3 aus der Ebene heraustreten, welche durch die Gruppen H, OH und die drei Kohlenstoffatome gelegt wird. Dies wird immer nur dann der Fall sein, wenn die Zahl der durch doppelte Bindungen aneinandergereihte Kohlenstoffatome eine ungerade ist.

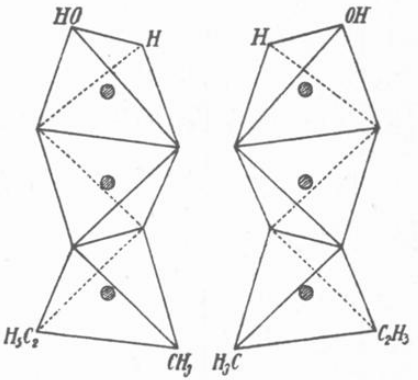


Fig. 5.
Asymmetrischer Kohlenstoff mit doppelter Bindung.

In dem durch die Figur 5 dargestellten Falle sind natürlich alle drei Kohlenstoffatome „asymmetrisch". Die drei fest verbundenen Atome bilden gewissermaßen ein einziges komplexes, asymmetrisches Atom.

Ist in diesem Falle die Grundlage der Entstehung eines „asymmetrischen Kohlenstoffs" wiederholte „Doppelbindung" eines Kohlenstoffatoms an ein anderes, so kann weiter ein Kohlenstoffatom auch dadurch unsymmetrisch werden, daß es doppelt nicht an ein Kohlenstoffatom, sondern an eine zweiwertige Gruppe, an ein „Ringsystem" gebunden ist. Den denkbar einfachsten Fall dieser Art, den Fall des Trimethylens, stellt beistehende Figur 6 dar.

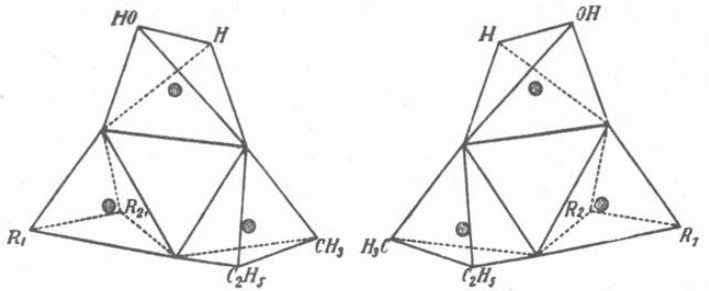
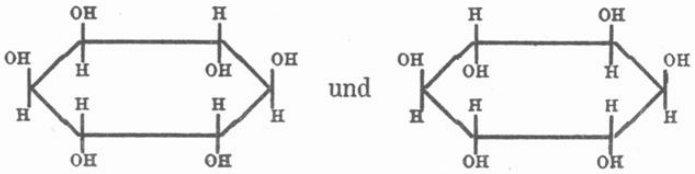


Fig. 6.
Asymmetrischer Kohlenstoff im Trimethylenring.

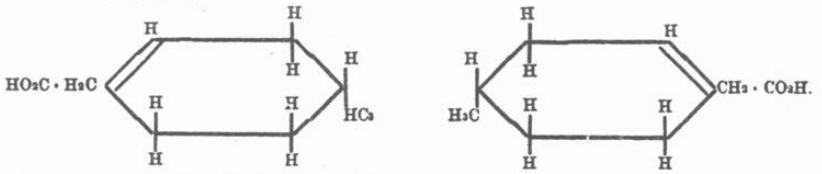
Legt man hier z. B. durch das Carbinolkohlenstoffatom — in der Figur oben — und die an ihm sitzenden Atomgruppen H und OH eine Ebene, so ist das Gebilde gegen diese, wie gegen jede andere Ebene, unsymmetrisch. Es liegt somit der Fall des asymmetrischen Kohlenstoffs vor, und es gibt zu jedem Gebilde derart ein spiegelbildlich gleiches, wie die Figur zeigt. Zu beachten ist, daß R_1 gleich R_2, oder beide gleich CH_3, oder beide gleich C_2H_5 sein können, ohne daß die Asymmetrie verloren geht. Es darf aber nicht R_1 gleich C_2H_5 und R_2 gleich CH_3 sein.

Es sind schon Fälle von optischer Aktivität bekannt, die auf in Ringsystemen gebundenen asymmetrischen Kohlenstoff zurückgeführt werden müssen. Hierher gehört der d- und l-Inosit, $C_6H_6(OH)_6$, seiner Konstitution nach Hexaoxycyclohexanen, dem die beiden räumlich zu denkenden, spiegelbildlich gleichen Formeln



zukommen müssen, da alle anderen für Hexaoxycyclohexanen möglichen Formeln Symmetrieebenen besitzen.[47]

Ein weiteres Beispiel dieser Art von optischer Isomerie bietet die d- und l-1-Methylcyclohexyliden-4-Essigsäure, welcher die folgenden Formeln zukommen[48]:



Enthält ein Stoff in der Molekel mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome, so wird er im allgemeinen optisch aktiv sein. Es

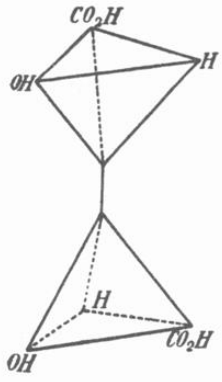


Fig. 7. d-Weinsäure.

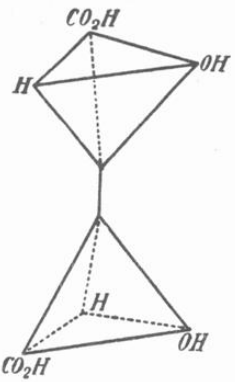


Fig. 8. l-Weinsäure.

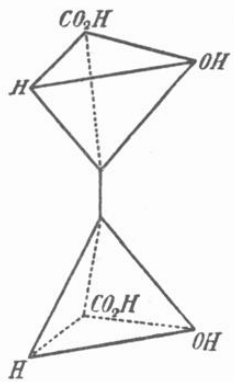


Fig. 9. Mesoweinsäure.

Konfiguration der verschiedenen Weinsäuren.

[47] Bouveault, Bull. soc. chim. (3) *11*, 144 (1894).
[48] W. Marckwald und R. Meth, Ber. 1906, 1171.

kann aber auch innere Kompensation eintreten, indem z. B. zwei asymmetrische Kohlenstoffe in der Molekel vorhanden sind, die beide gleich stark, aber im entgegengesetzten Sinne drehen. Zur Erläuterung dieser Verhältnisse können die verschiedenen Weinsäuren dienen. Diese haben die Strukturformel $CH(OH)(CO_2H)—CH(OH)(CO_2H)$. Diese Formel läßt drei verschiedene, räumliche Schreibweisen zu, wie es in nebenstehender Figur 7, 8 und 9 dargestellt ist.

Die Tetraeder stellen wieder die asymmetrischen Kohlenstoffatome dar. Bei der ersten und zweiten räumlich gedachten Formel, Figur 7 und 8, können die oberen Kohlenstoffatome samt ihren anhängenden Gruppen durch eine Drehung mit den unteren zur Deckung gebracht werden, deshalb unterstützen sich die beiden Hälften jeder Molekel in ihrer Wirkung auf das polarisierte Licht. Die erste Verbindung ist nun aber das Spiegelbild der zweiten, die eine ist die rechtsdrehende Rechtsweinsäure, die andere die linksdrehende Linksweinsäure. Beide Verbindungen sind, einschließlich ihrer Derivate, chemisch und physikalisch ganz gleich, nur daß die eine Reihe immer um so viel rechts dreht als die andere links. Auch unterscheiden sich die Kristalle zuweilen noch durch gewisse Flächen, worauf bei dem Kapitel „Kristalle" zurückzukommen ist.

Die dritte der oben geschriebenen Formeln, Figur 9, ist nun aber ganz anders, indem hier die obere und die untere Hälfte Spiegelbilder sind, die sich durch keine Drehung zur Deckung bringen lassen. Deshalb wird auch die Wirkung der einen Hälfte der Molekel auf das polarisierte Licht durch die Wirkung der spiegelbildlichen Hälfte aufgehoben, so daß die ganze Molekel inaktiv erscheint. Dieser als inaktive oder Mesoweinsäure bezeichnete Stoff hat auch sonst ganz andere Eigenschaften als die aktiven Säuren.

37. Racemkörper und ihre Spaltung. Es mag hier bemerkt werden, daß sich optische Antipoden, wie die d- und die l-Weinsäure, in äquimolekularer Mischung natürlich hinsichtlich ihrer Wirkung auf das polarisierte Licht geradeso vollständig kompensieren wie die beiden Hälften der Mesoweinsäure. Derartige inaktive Mischungen bilden zudem sehr leicht einheitliche Mischkristalle, indem sich beide Komponenten zu einem Kristall höherer Symmetrie ergänzen. Da die Komponenten der Mischung vollständige Übereinstimmung ihrer Eigenschaften zeigen, auch im flüssigen und gelösten Zustande wenigstens teilweise aneinander gebunden sind[49], so ist es meist sehr schwierig, sie zu trennen. Und doch ist eine solche Trennung deshalb von größter Bedeutung, weil bei der synthetischen Darstellung aktiver aus inaktiven Verbindungen stets Gemische der optischen Antipoden nach gleichen Mengenverhältnissen entstehen, indem ja von vornherein keine der beiden Konfigurationen im allgemeinen begünstigter ist. Gemische äquivalenter Mengen optisch entgegengesetzter Stoffe nennt man racemische Gemische. Die Trennung solcher racemischen Gemische ist praktisch und theoretisch gleich wichtig und interessant, so daß sie eingehender dargelegt werden muß. Die Grundlagen aller solcher Trennungen rühren übrigens von PASTEUR her.

1. Spaltung der Racemkörper durch Kristallisation. Wenn auch Racemkörper im allgemeinen bei der Kristallisation einheitliche

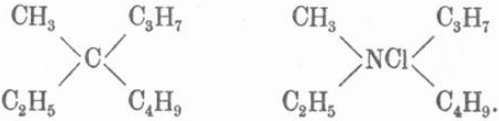
[49] F. W. KÜSTER, Berichte *1898*, 1847.

fach zur Gewinnung optisch aktiver Zucker angewandt hat, vergleicht die beiden einen Racemkörper bildenden Komponenten zwei Schlössern, die Spiegelbilder voneinander sind. Zu einem der Schlösser paßt das betreffende Enzym als Schlüssel, zum Spiegelbild aber nicht. Deshalb schließt, zerstört das Enzym zwar die eine Komponente, die andere aber bleibt intakt. Von Pilzen, welche zur Spaltung von Racemkörpern bisher angewendet worden sind, mögen genannt werden: Mucor mucedo, Penicillium glaucum, Aspergillus glaucus, Saccharomyces ellipsoïdeus, Bacterium termo, Bacillus ethaceticus u. s. w.

Aber auch die biologische Spaltung der Racemkörper kann mit nicht organisierten Stoffen im Reagensrohr nachgeahmt werden. Verestert man z. B. eine racemische Säure mit einem inaktiven Alkohol, so werden beide Komponenten der Säure gleich schnell verestert. Benutzt man aber einen aktiven Alkohol, so ist die Veresterungsgeschwindigkeit beider Komponenten verschieden groß. So erhielten M. Marckwald und Mc. Kenzie[54] beim teilweisen Verestern racemischer Mandelsäure mit l-Menthol freie l-Mandelsäure, die sich also langsamer verestert als die d-Mandelsäure.

Auf das praktisch wichtige Verhalten optisch aktiver Stoffe in Lösung ist in einem späteren Kapitel zurückzukommen.

38. Optische Aktivität bei Stickstoffverbindungen. Es muß nun noch erwähnt werden, daß auch optisch aktive Substanzen bekannt sind, deren Aktivität nicht auf ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zurückgeführt werden kann. Hierher gehört Methyl-Äthyl-Propyl-Isobutyl-Ammoniumchlorid $NCl(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)$. Dieses läßt sich dem Methyl-Äthyl-Propyl-Isobutyl-Kohlenstoff vergleichen, wenn man sich das asymmetrische Kohlenstoffatom des letzteren durch die vierwertige Gruppe ($NCl \equiv$) ersetzt denkt:



Dieses Ammoniumsalz wurde dann auch in der Tat durch Le Bel[55] zunächst als racemisches Gemisch erhalten, von welchem Penicilliumkultur vornehmlich die d-Verbindung zerstörte, so daß aus dem Rückstand die aktive l-Verbindung gewonnen werden konnte.

Späterhin ist dann noch eine große Anzahl analog konstituierter, optisch aktiver Stickstoffverbindungen aufgefunden worden.[56] Es ist bemerkenswert, daß bei diesen Stickstoffverbindungen anfangs vorhandene Aktivität durch Racemisieren sehr leicht verschwindet, indem die an das asymmetrische Stickstoffatom gebundenen Atomgruppen sehr leicht den Platz wechseln. Dieser Vorgang erfolgt im allgemeinen um so schwieriger, je massiger die an das Stickstoffatom gebundenen Atomgruppen sind.

---

[54] Ber. *32*, 2130–2136 (1899).

[55] Compt. rend. *112*, 724 (1891); *129*, 548 (1899).

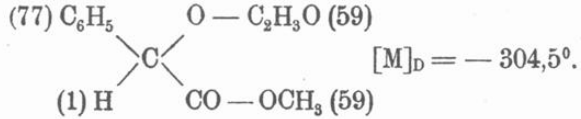
[56] Vergl. z. B. H. O. Jones, Journ. Chem. Soc. Lond. *83*, 1400 (1903); *85*, 223 (1904); Proc. Chem. Soc. *20*, 6 (1904); A. W. Harvey, Jour. Chem. Soc. Lond. *85*, 412 (1904); M. B. Thomas und H. O. Jones, Proc. Cambridge Philos. Soc. *13*, 33 (1905); E. Wedekind, Berichte *38*, 1838, 3438 (1905).

Man wird nun verallgemeinernd schließen dürfen, daß optische Aktivität nicht an Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen gebunden ist, daß vielmehr jede Molekel, die asymmetrisch gebaut ist und zu welcher es ein Spiegelbild gibt, optisch aktiv sein wird. Doch werden sich die optischen Antipoden einerseits nur ausnahmsweise trennen lassen, andererseits wird die Aktivität meist sehr schnell durch Umlagerung wieder verschwinden. Der Kohlenstoff zeichnet sich ja gerade vor allen anderen Elementen durch die ganz isoliert dastehende Trägheit und Langsamkeit seiner Reaktionen aus, und diese Eigenschaft ist augenscheinlich die Grundlage für die Existenz so unendlich zahlreicher und mannigfacher Verbindungen im allgemeinen und für die Existenz spiegelbildlich gleicher, isolierbarer und deshalb optisch aktiver Verbindungen im besonderen. In den beweglichen Molekeln, welche die anderen Elemente bilden, vermögen sich die differenzierenden Unterschiede nicht zu erhalten, deshalb sind bei ihnen von den denkbaren Verbindungen nur wenige so stabil, daß sie isoliert werden können.

39. Quantitative Beziehungen bei optisch aktiven Verbindungen. Nach Vorstehendem ist das Auftreten der optischen Aktivität auf das engste verknüpft mit dem Bau der Molekel, mit der Konstitution der Verbindung. Die optische Aktivität ist eine ganz ausgesprochen konstitutive Eigenschaft. Doch treten andererseits auch additive Einflüsse deutlich zutage, indem z. B., wie namentlich GUYE in vielen Fällen nachgewiesen hat, Änderungen der Masse der substituierenden Gruppen das Drehvermögen in gesetzmäßiger Weise beeinflussen; jedoch machen sich diese Gesetzmäßigkeiten in durchsichtiger Weise immer nur innerhalb eng begrenzter Reihen nahe verwandter Stoffe bemerkbar. Als Beispiel diene folgende Reihe[57]:

glycerinsaures	Methyl	$[M]_D = -5{,}76$
„	Äthyl	$-12{,}30$
„	n-Propyl	$-19{,}15$
„	n-Butyl	$-21{,}37$
„	Heptyl	$-23{,}05$
„	Oktyl	$-22{,}28.$

Hierin nimmt die Linksdrehung der Ester mit steigender Masse der Alkyle immer mehr zu, erreicht aber im Heptyläther ein Maximum, gegen das der Oktyläther zurückbleibt. Der anfängliche regelmäßige Anstieg in den homologen Reihen ist die Regel, nach Eintritt eines Maximums treten dann häufig kleinere, bald positive, bald negative Differenzen auf. Dafür, daß nicht nur die Masse der substituierenden Gruppen ausschlaggebend ist, spricht gewichtig die Tatsache, daß gleich schwere, aber strukturverschiedene Gruppen am asymmetrischen Kohlenstoff doch sehr beträchtliche Aktivität bewirken können, wie z. B. das acetylmandelsaure Methyl[58] zeigt.



$[M]_D = -304{,}5^0.$

[57] FRANKLAND und MAC GREGOR, J. Chem. Soc. *63*, 1415 (1893).
[58] WALDEN, Z. f. physik. Ch. *17*, 245 (1895).

Wie die den substituierenden Gruppen beigeschriebenen Zahlen zeigen, sind zwei der letzteren gleich schwer, und doch hat die Verbindung ein sehr starkes molekulares Drehvermögen.

Von anderen, mehr oder weniger ausgedehnten Regelmäßigkeiten, die sich ergeben haben, mag hervorgehoben werden, daß doppelte Kohlenstoffbindungen meist recht beträchtliche Erhöhung des Drehvermögens bedingen.

40. Spezifische Wärme von Flüssigkeiten. Hinsichtlich der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten sind allgemeine Gesetzmäßigkeiten nicht bekannt. Die Kenntnis dieser Eigenschaft ist deshalb für den Chemiker einstweilen entbehrlich. Erwähnt mag werden, daß die spezifische Wärme eines Stoffes als Flüssigkeit stets, und zwar meist recht beträchtlich, größer ist, als die desselben Stoffes als Dampf.

41. Die Oberflächenspannung flüssiger Stoffe. Jede sich selbst überlassene Flüssigkeitsmenge sucht, soweit es die übrigen Verhältnisse gestatten, eine Gestalt von möglichst kleiner Oberfläche anzunehmen. Schaltet man den Einfluß starrer Gefäßwände und der Schwerkraft aus, was z. B. durch Einbettung der Flüssigkeit in eine andere, sie nicht lösende gleichen Volumgewichtes geschehen kann, so nimmt die Flüssigkeit die Gestalt an, welche von allen die relativ kleinste Oberfläche hat, nämlich die der Kugel. Das Phänomen kann durch die Annahme zusammenziehender Kräfte in der Flüssigkeitsoberfläche seine Erklärung finden. Da sich Beziehungen zwischen der Größe dieser Kräfte und dem Molekularzustande der Flüssigkeiten ergeben haben, ist es erforderlich, auf den Gegenstand einzugehen

Um die in der Oberfläche verschiedener Flüssigkeiten wirksamen Kräfte messen und so vergleichen zu können, führt man den Begriff der Oberflächenspannung γ ein. Unter γ versteht man die Kraft, welche in der Oberfläche an der Längeneinheit, 1 cm, angreift. An einer Linie von der Länge l greift dann die Kraft $\gamma \cdot l$ an. Diese Kraft hebt nun in einer engen, in eine Flüssigkeit tauchenden und von dieser benetzten Röhre die Flüssigkeit empor, so weit, bis das gehobene Flüssigkeitsgewicht der angreifenden Oberflächenspannung das Gleichgewicht hält, ihr gleich ist. In dem Ausdruck $\gamma\ l$ für die Oberflächenspannung ist l die Berührungslinie zwischen der gehobenen Flüssigkeit und der Röhre, also $2\pi r$, wenn r der Radius des Röhrenquerschnittes ist. Also ist $\gamma\ 2\pi r$ die Oberflächenspannung, die dem Gewicht der gehobenen Säule gleich ist. Ist h die Höhe dieser Säule, s ihr Volumgewicht, so ist ihr Gewicht $r^2 \pi h s$, also ist

$$\gamma\ 2\pi r = r^2 \pi h s \quad \text{oder}$$
$$\gamma = \frac{1}{2} r h s.$$

Hiermit ist ein experimentell leicht bestimmbarer Wert für die Oberflächenspannung gefunden, da r, h und s leicht meßbar sind.[59] Dieser Wert bezieht sich nun aber auf physikalisch gleiche Angriffslängen

[59] Vergl. Ostwald-Luther, Messungen (2) 262 ff.; F. Kohlrausch, Praktische Physik (10), 237 ff.

der Oberflächenspannung, nicht auf Oberflächen, die chemisch vergleichbaren Stoffmengen angehören. Man greift deshalb bei allen Stoffen auf die Oberflächen zurück, welche die Molekularvolume in Kugelgestalt besitzen. Ist das Molekularvolum v, so ist die Oberfläche der Kugel $\sqrt[3]{v^2}$ porportional, die „molekulare Oberflächenenergie" demnach $\gamma \sqrt[3]{v^2}$ oder $\gamma\, v^{2/3}$ proportional. Für diese Größe hat sich nun eine äußerst einfache und sehr wichtige Abhängigkeit von der Temperatur ergeben. Wie Eötvös[60] gefunden hat, ist die molekulare Oberflächenenergie proportional dem Abstande der Arbeitstemperatur von der kritischen Temperatur des Stoffes. Es ist also

$$\gamma\, v^{2/3} = k\,(t_k - t)$$

worin k eine Konstante, t_k die kritische und t die Arbeitstemperatur ist. Nach zahlreichen späteren Versuchen von Ramsay und Shields[61] ergibt sich übrigens eine bessere Konstanz von k, wenn man statt der kritischen Temperatur eine durchschnittlich um 6° niedrigere wählt, so daß wird

$$\gamma\, v^{2/3} = k\,(t_k - 6 - t).$$

Es hat sich nun gezeigt, daß k für die meisten Flüssigkeiten gleich ist, das heißt, fast alle Flüssigkeiten haben denselben Temperaturkoeffizienten der Oberflächenenergie, der sich durchschnittlich zu 2,12 ergibt. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, sind es Flüssigkeiten ganz bestimmter chemischer Konstitution, welche andere, und zwar stets kleinere Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie liefern.

Kohlenwasserstoffe, Halogen- und Nitroderivate:	
Chloroform $CHCl_3$	k = 2,01
Tetrachlorkohlenstoff CCl_4	2,11
Äthylendibromid $C_2H_4Br_2$	2,15
Benzol C_6H_6	2,17
Chlorbenzol C_6H_5Cl	2,08
Toluol $C_6H_5 - CH_3$	2,15
Cyanbenzol $C_6H_5 - CN$	2,13
Nitrobenzol $C_6H_5 - NO_2$	2,09
Stickstoffbasen:	
Anilin $C_6H_5NH_2$	2,05
Pyridin C_5H_5N	2,23
Piperidin $C_5H_{11}N$	2,10
Äther, Ester, Aldehyde:	
Äthyläther $C_2H_5 - O - C_2H_5$	2,17
Methylphenyläther $CH_3 - O - C_6H_5$	2,30
Äthylphenyläther $C_2H_5 - O - C_6H_5$	2,40
Benzaldehyd $C_6H_5 - CHO$	2,16
Äthylacetat $CH_3 - CO_2 - C_2H_5$	2,33

[60] Wied. Ann. *27*, 452 (1886).
[61] Z. f. physik. Ch. *12*, 433 (1893); *15*, 98 (1894) u. s. w.

Auch einige anorganische Verbindungen gaben normale Konstanten:

Phosphorchlorür PCl_3	2,10
Schwefelkohlenstoff CS_2	2,10

Zu niedrige und mit der Temperatur veränderliche Werte für k haben andererseits ergeben

Wasser	H_2O	$k = 0{,}9 - 1{,}2$
Methylurethan	$NH_2 - CO_2 - CH_3$	1,56
Äthylurethan	$NH_2 - CO_2 - C_2H_5$	1,52
Propylurethan	$NH_2 - CO_2 - C_3H_7$	1,49
die Alkohole	$R - CH_2 - OH$	1,0 — 1,6
die Säuren	$R - CO - OH$	0,8 — 1,6
die Oxime	$R = N - OH$	1,7
Aceton	$CH_3 - CO - CH_3$	1,8
Nitroäthan	$CH_3 - CH = NO - OH$	1,7.

Will man diese Stoffe mit abnorm kleinem k-Werte den vorher genannten anschließen, so muß man annehmen, daß bei der Berechnung die Molekularvolume zu klein in Ansatz gebracht sind, oder mit andern Worten, daß die Molekeln dieser Flüssigkeiten zu größeren Komplexen zusammengetreten, assoziiert sind. Diese Annahme stimmt sehr gut mit Beobachtungen, die auch sonst an den fraglichen Verbindungen gemacht worden sind; denn es handelt sich hauptsächlich um Hydroxyl enthaltende Verbindungen, und an solchen beobachtet man auch auf anderen Wegen, durch Bestimmung der Dampfdichte und durch Untersuchung ihrer Lösungen, wie sich noch zeigen wird, die Fähigkeit, assoziierte Molekeln zu bilden.

Die Bestimmung der molekularen Oberflächenenergie erscheint demnach als ein sehr brauchbares Mittel zur Untersuchung der Frage nach der Molekulargröße von Flüssigkeiten.

42. Innere Reibung flüssiger Stoffe. Die innere Reibung[62] von *E* Flüssigkeiten ist eine von Stoff zu Stoff sehr veränderliche und auch verhältnismäßig leicht zu bestimmende[62] Größe, doch haben sich trotz zahlreicher diesbezüglicher Arbeiten allgemeine, dem theoretischen Ausbau der Chemie dienliche Resultate nicht ergeben. Immerhin kann es von großem Vorteil sein, bei der Beantwortung bestimmter chemischer Fragen auch Reibungsbestimmungen zu Hülfe zu nehmen. So ließ sich z. B. die Frage, ob gewisse Mischungen von Wasser und Salpetersäure lediglich als Mischungen oder als chemische Verbindungen (Hydrate) aufzufassen seien, durch Reibungsbestimmungen beantworten[63], da bei der Bildung von Verbindungen im allgemeinen ganz andere Reibungskoeffizienten auftreten, als sie von bloßen physikalischen Gemischen zu erwarten sind.

43. Die elektrische Leitfähigkeit flüssiger Stoffe. Von Flüssigkeiten, die bei gewöhnlicher Temperatur in reinem Zustande die Elek-

[62] Siehe Ostwald-Luther, Messungen (2) 259 ff. F. Kohlrausch, Praktische Physik, (10) 241 ff.

[63] Siehe F. W. Küster und R. Kremann, Z. f. anorgan. Ch. *41*, 12 ff. (1904).

trizität nennenswert leiten, ist nur das Quecksilber zu nennen. Es verhält sich in dieser Hinsicht ganz wie die festen Metalle, auf welche deshalb verwiesen sei. Flüssigkeiten, die durch Schmelzen sonst fester Stoffe bei höherer Temperatur gewonnen sind, leiten häufiger. Hierzu gehören außer den geschmolzenen Metallen die geschmolzenen Salze, Metalloxyde, Sulfide und dergleichen. Es ist aber unwahrscheinlich, daß solche Schmelzen noch den reinen, flüssigen Stoffen zugezählt werden dürfen, weil sie sich in vielerlei Hinsicht ganz so verhalten, wie die Lösungen der Salze (namentlich in Wasser), also wie gemischte Flüssigkeiten. Es erscheint deshalb gerechtfertigt, diese Eigenschaft geschmolzener Stoffe erst bei den gemischten flüssigen Stoffen, und zwar bei den Salzlösungen, mit zu behandeln.

Der kristallisierte Zustand.

44. Allgemeines über den kristallisierten Zustand. Die kristallisierten Stoffe haben mit den Flüssigkeiten gemeinsam, bei gegebener Temperatur im leeren Raume ein bestimmtes, maximales Volum einzunehmen, das durch äußeren Druck nur unbedeutend verringert werden kann. Von den Flüssigkeiten aber unterscheiden sie sich durch den Umstand, daß manche ihrer physikalischen Eigenschaften (Elastizität, Härte, Wärmeleitung, optisches Verhalten u. s. w.) mit der Richtung variieren. Während ferner die Begrenzung gegebener Flüssigkeitsmengen eine durch äußere Verhältnisse bedingte zu sein pflegt, bildet sich bei kristallisierten Stoffen meist eine individuelle, durch innere Verhältnisse hervorgerufene Abgrenzung aus. Deshalb gehört die Gestalt kristallisierter Stoffe zu ihren wesentlichen Eigenschaften.

45. Die Gestalt kristallisierter Stoffe. Die regelmäßige, individuelle Begrenzung kristallisierter Stoffe ist ihre augenfälligste Eigenschaft, die deshalb schon frühzeitig Beachtung und Bearbeitung fand. Hier kann nur auf die allgemeinen Resultate dieser Untersuchungen eingegangen werden, soweit sie Beziehungen zwischen Stoff und Gestalt ergeben haben und soweit sie für die theoretische Entwicklung der Chemie von Wichtigkeit geworden sind, im übrigen aber muß auf die Lehrbücher der Kristallographie[64] und Mineralogie[65] verwiesen werden.

Die äußere Begrenzung der Kristalle ist eine solche durch ebene Flächen, die in gesetzmäßiger Weise zueinander angeordnet sind und sich dementsprechend in bestimmten Kanten und Ecken schneiden. Die Lage der Flächen ist bedingt durch die inneren physikalischen Eigenschaften des kristallisierten Stoffes. Es soll aber sofort betont werden, daß die regelmäßige äußere Begrenzung durch gesetzmäßig liegende Flächen nicht notwendige Vorbedingung für den Begriff kristallisierter Stoff, Kristall, ist, daß vielmehr z. B. eine Kugel, die aus einem Kristall gedreht ist, Kristall bleibt. Der Kristall ist vielmehr zu definieren als ein gleichteiliger (homogener) Körper, bei welchem gewisse physika-

[64] Besonders Th. Liebisch, Physikalische Krystallographie; P. Groth, Physikalische Krystallographie.

[65] Besonders zu beachten R. Brauns, „Chemische Mineralogie“ (1896).

lische Eigenschaften von jedem seiner Punkte aus in einer bestimmten Richtung gleich, in verschiedenen Richtungen aber im allgemeinen verschieden sind. Daß sich der kristallisierte Stoff durch regelmäßig angeordnete Flächen begrenzt, ist eine Begleiterscheinung, die infolge äußerer Störungen oft mehr oder weniger unterdrückt wird. In seltenen Fällen, bei den flüssigen Kristallen, tritt sie überhaupt nicht hervor.

Während die speziellen Lehren von den physikalischen und mathematischen, vom Stoffe unabhängigen Eigenschaften der Kristalle in das Gebiet der Physik und der Kristallographie gehören, müssen hier doch einige Tatsachen behandelt werden, die für die theoretische Chemie von Wichtigkeit geworden sind.

In bezug auf die geometrische Gestalt der Kristalle ist zu betonen, daß die von der Natur hervorgebrachten Formen den geometrischen Idealformen nicht absolut entsprechen, daß vielmehr sehr oft Abweichungen von der Idealgestalt zu konstatieren sind, die viel größer sind, als die recht kleinen Messungsfehler. So zeigen unter Umständen Winkel zwischen entsprechenden Flächen, welche gleich sein sollten, Unterschiede bis zu einem halben Grad, obwohl die Flächen an sich sehr gut ausgebildet sind. Es ist das ein Zeichen dafür, daß äußere und innere Kräfte imstande sind, die Anordnung der Teile im Kristall ein wenig zu beeinflussen, ohne daß im übrigen der Aufbau des Kristalles verhindert wird. Am Bleinitrat ist z. B. konstatiert worden, daß schon die Schwerkraft während des Wachstums genügt, den Kristall dauernd in dem Sinne zu deformieren, als ob er durch die Schwere etwas platt gedrückt wäre.[66] Derartige Erkenntnisse sind von großer Wichtigkeit zum Verständnis von Erscheinungen, die an isomorphen Mischkristallen und „festen Lösungen" auftreten. Solche zwangsweisen Änderungen in der Lage der Flächen verraten sich natürlich auch an den anderen Eigenschaften der Kristalle, besonders leicht aber können sie an den optischen Eigenschaften wahrgenommen werden, welche für Störungen ganz besonders empfindlich sind. Solche „optischen Anomalien" sind sehr verbreitete Erscheinungen, so daß es bei manchen Stoffen geradezu schwer ist, Kristalle ohne solche Störungen zu finden. Interessante Gesetzmäßigkeiten bezüglich der optischen Anomalien, auf die noch zurückzukommen ist, hat ebenfalls R. Brauns aufgefunden.

Aber nicht nur die verhältnismäßig sehr empfindlichen optischen Eigenschaften verraten durch Anomalien Störungen im Bau des Kristalles. Bei vielen Stoffen sind die Kristalle, solange sie nur klein sind, von tadelloser Beschaffenheit. Schnelles Wachstum erzeugt prächtig spiegelnde, vollständig ebene Flächen, optische Anomalien fehlen. Je größer aber der Kristall wird, desto geringer wird seine Vergrößerungsfähigkeit, bis sie schließlich aufhört, Flächen und Kanten zeigen Krümmungen, Rauheiten, optische Anomalien und Risse treten auf, ja oft zerspringt der Kristall ohne äußeren Anlaß wie schlecht gekühltes Glas in viele Stücke, wobei übrigens die Sprungflächen unter Umständen mögliche Kristallflächen sind. Deshalb kann man solche Kristalle trotz aller Sorgfalt nicht über bestimmte Dimensionen hinaus züchten. Die Erscheinung darf natürlich nicht damit verwechselt werden, daß Kristalle, die z. B. bei höherer Temperatur entstanden sind, bei niederer Temperatur nicht bestehen können — oder umgekehrt.

[66] Brauns, N. Jahrb. f. Mineral. 1887, 138.

Es liegt nahe, die Erscheinung so zu erklären[67], daß die ersten Molekeln des Stoffes, welche die für die fragliche Kristallstruktur charakteristischen Stellungen zueinander einnehmen, dies nur so tun können, daß gewisse kleine, unausgeglichene Kräfte, Spannungen, übrig bleiben, die zunächst aber so gering sind, daß sie die Gleichgewichtslage des Systemes nicht in Frage stellen. Wächst der Kristall, so addiert sich die Eigenspannung der neu hinzukommenden Schicht zur schon vorhandenen, bis die Spannung Beträge erreicht, welche den Kräften das Gleichgewicht halten, durch die der Kristall wächst. Ändert man diese Kräfte, z. B. durch Veränderung des umgebenden Mediums, so kann damit auch die Gleichgewichtsgrenze verschoben werden. Ebenso ist denkbar, daß äußerer Druck und minimale Beimengungen dies bewirken, deshalb können Kristallisation tief unter der Erdoberfläche oder mitgelöste Stoffe, „Lösungsgenossen", Kristalle von Dimensionen hervorbringen, wie sie aus der mit ganz reiner Lösung gefüllten Kristallisierschale des Laboratoriums niemals hervorgehen können.

Kommen solche Spannungszustände schon an chemisch einheitlichen Kristallen öfters vor, so werden sie an kristallisierten physikalischen Gemischen doch noch sehr viel häufiger, hier pflegen sie die Mischbarkeit zu begrenzen (siehe hierüber weiter unten).

46. Kristallform und chemische Zusammensetzung. Ein Zusammenhang zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung in dem Sinne, daß sich erstere aus letzterer ableiten ließe, ist nicht aufgefunden worden, wohl aber sind innerhalb chemisch nahe verwandter Reihen chemischer Verbindungen Beziehungen zwischen Kristallform und Zusammensetzung in großer Zahl nachgewiesen und näher erforscht. Hierauf ist noch eingehend zurückzukommen.

Man hat sehr häufig versucht, aus der Gestalt der Kristalle Schlüsse zu ziehen auf die Gestalt der die Kristalle zusammensetzenden Molekeln, und aus dieser wollte man dann wieder schließen auf die räumliche Anordnung der Atome, welche die Molekeln zusammensetzen. Eine solche Herleitung scheint jedoch nicht zulässig, denn nach heutiger, auf physikalische Tatsachen gegründeter Annahme darf man bei den Kristallen geradeso wenig wie bei den Flüssigkeiten und Gasen annehmen, daß die Molekeln den Raum kontinuierlich ausfüllen. Es wird vielmehr angenommen, daß auch die Molekeln der Kristalle durch leere Zwischenräume voneinander getrennt sind, so daß sie frei um Gleichgewichtslagen schwingen. Diese wohlbegründete Annahme macht es verständlich, daß durchsichtige, umfassende Beziehungen zwischen dem Bau der chemischen Molekel und der Kristallform nicht vorhanden sind, wie sie wohl zu erwarten wären, wenn sich bei dem Aufbau des Kristalles die Molekeln lückenlos aneinander schlössen, wie die Mauersteine in einem Mauerwerk.

Und doch hat sich ein gewisser, allgemeiner Zusammenhang zwischen der Kristallform der Stoffe und ihrer chemischen Natur insofern ergeben, als einfacher, chemischer Aufbau in der Regel einfache Formen der Kristalle zur Folge hat. Unter einfachen Formen der Kristalle sind hier solche von hoher Symmetrie, also

[67] Siehe vornehmlich J. W. Retgers, Z. f. ph. Ch. *9*, 278 ff. (1892).

zunächst reguläre, dann hexagonale zu verstehen. Eine diesbezügliche, sehr lehrreiche Statistik hat nämlich folgendes ergeben[68]:

Von 40 chemischen Elementen oder Grundstoffen, die untersucht wurden, sind:

regulär	50%	regulär + hexagonal: 85%
hexagonal	35%	
quadratisch	5%	Rest: 15%
rhombisch	5%	
monoklin	5%	
triklin	0%	

Von 67 Stoffen, bestehend aus je 2 Atomen, sind:

regulär	68,5%	regulär + hexagonal: 88%
hexagonal	19,5%	
quadratisch	4,5%	Rest: 12%
rhombisch	3,0%	
monoklin	4,5%	
triklin	0,0%	

Von 63 Stoffen, bestehend aus je 3 Atomen, sind:

regulär	42 %	regulär + hexagonal: 53%
hexagonal	11 %	
quadratisch	19 %	Rest: 47%
rhombisch	23,5%	
monoklin	3 %	
triklin	1,5%	

Von 20 Stoffen, bestehend aus je 4 Atomen, sind:

regulär	5%	regulär + hexagonal: 40%
hexagonal	35%	
quadratisch	5%	Rest: 60%
rhombisch	50%	
monoklin	5%	
triklin	0%	

Von 50 Stoffen, bestehend aus je 5 Atomen, sind:

regulär	12%	regulär + hexagonal: 50%
hexagonal	38%	
quadratisch	6%	Rest: 50%
rhombisch	36%	
monoklin	6%	
triklin	2%	

Von 673 Stoffen, bestehend aus je 6 und mehr Atomen, sind:

regulär	5,8%	regulär + hexagonal: 20,4%
hexagonal	14,6%	
quadratisch	7,0%	Rest: 79,6%
rhombisch	27,3%	
monoklin	37,3%	
triklin	8,0%	

[68] Retgers, Z. f. physik. Ch. *14*, 1 (1894).

Von 585 komplizierten organischen Verbindungen sind:

regulär	2,5%	regulär + hexagonal: 6,5%
hexagonal	4,0%	
quadratisch	5,0%	Rest: 93,5%
rhombisch	33,0%	
monoklin	47,5%	
triklin	7,0%	

Wenn hiernach auch die Tatsache klar zutage liegt, daß kompliziert zusammengesetzten chemischen Molekeln kompliziert zusammengesetzte, wenig symmetrische Kristalle entsprechen, so läßt sich Bestimmtes über den Grund des Zusammenhanges doch nicht sagen.

Eine andere Beziehung zwischen Kristallform und molekularem Bau ist in dem Umstande zu erblicken, daß zwei Stoffe, die zueinander in der Beziehung der optischen Isomerie stehen, häufig in spiegelbildlich gleichen, enantiomorphen Formen kristallisieren (vergleiche weiter oben Seite 61). Solche enantiomorphen Formen sind im übrigen identisch, nur treten an ihnen noch wenige, meist kleine und untergeordnete Flächen so auf, daß dadurch der eine Kristall das Spiegelbild des anderen wird. Die Kristalle verhalten sich dann also so zueinander, wie wir es uns von der die optische Aktivität ihrer Molekeln bedingenden Asymmetrie der Molekeln vorstellen.

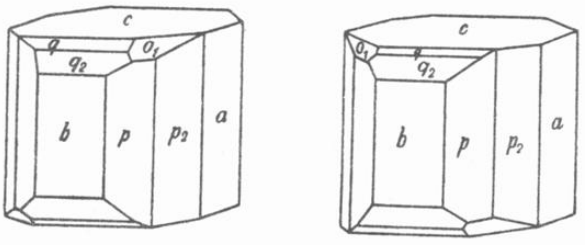


Fig. 10.
Kristalle des d- und l-weinsauren Natriumammoniums.

Die beistehende Figur 10 zeigt zwei derartige enantiomorphe Kristalle, und zwar ist hier das d- und das l-weinsaure Natriumammonium dargestellt, jenes klassische Beispiel, das durch das Auftreten der hemiedrischen Flächen o_1 an den rhombischen Kristallen zum erstenmale die Trennung des traubensauren Salzes in das d- und l-weinsaure Salz gestattete, durch Sortieren der Kristalle nach den hemiedrischen, durch Drehung nicht zur Deckung zu bringenden Flächen o_1.

Der Zusammenhang zwischen enantiomorpher Kristallform und einem asymmetrischen Atom in der Molekel der Verbindung ist kein notwendiger, insofern, als einerseits bei sehr vielen Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff das Auftreten enantiomorpher Flächen nicht beobachtet worden ist — die Enantiomorphie kann sich dann aber durch Ätzfiguren verraten —, andererseits Stoffe, bei denen wir keinen Anlaß haben, das Vorhandensein asymmetrischer Atome anzunehmen, enantiomorphe Kristalle bilden. Bei letzteren (z. B. beim Quarz) ist jedoch, wie schon früher bemerkt, im kristallisierten Zustande vorhandene optische Aktivität an die Kristallstruktur gebunden, so daß mit der letzteren Zerstörung — durch Auflösen, Verdampfen, Umkristallisieren — auch die Aktivität verschwindet. Da die Fälle von Enantiomorphie, welche nicht auf asymmetrische Kohlenstoffatome zurückzuführen sind, Beziehungen

zu chemischen Tatsachen nicht haben erkennen lassen, so sind sie hier nicht näher zu behandeln.

Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß die Gegenwart gewisser Stoffe von Einfluß auf die Bildung der verschiedenen Formen polymorpher Stoffe sein kann. Da diese Bildungen meist aus Lösungen erfolgen, so nennt man die mitgelösten Stoffe „Lösungsgenossen", und man spricht in diesem Sinne von dem Einfluß der Lösungsgenossen auf die Ausbildung der Formen. Aber auch hier sind aus der Zahl der Tatsachen allgemeine Gesetze noch nicht herausgefunden worden.

47. Polymorphie (Dimorphie) kristallisierter Stoffe. Die Kristallform eines Stoffes gehört zu seinen Eigenschaften. Deshalb ist aus dem Erfahrungsgrundsatze, daß Eigenschaften nicht beliebig kombinierbar sind, und daß die Eigenschaften der Stoffe unter gleichen Verhältnissen ganz bestimmte sind, zu schließen, daß jedem Stoffe eine ganz bestimmte, unveränderliche, ihm eigentümliche Kristallform[69] zukomme, — wobei nochmals betont werden mag, daß die Ausbildung der Flächen am Kristall nicht das Wesentliche ist. Man nahm deshalb zu der Zeit, wo man überhaupt anfing, diesen Verhältnissen Beachtung zu schenken, mit HAÜY ganz allgemein an, daß mit bestimmter chemischer Zusammensetzung auch eine bestimmte, einzige Kristallform untrennbar verbunden sei. Schon früh bekannte Ausnahmen — z. B. Kalkspat und Aragonit — suchte man durch die Annahme zu erklären, daß die abweichenden Formen durch fremde Beimengungen hervorgerufen würden. Schließlich brach sich aber die Erkenntnis Bahn, daß auch chemisch unzweifelhaft gleich zusammengesetzte, ganz reine Stoffe in zwei und mehr verschiedenen Formen kristallisieren können, und wir wissen jetzt, daß diese Fähigkeit keine Ausnahme, sondern sogar eine sehr verbreitete, wenn nicht allgemeine, ist. Man bezeichnet die Eigenschaft gleich zusammengesetzter Stoffe, in zwei oder mehr Formen zu kristallisieren, als Dimorphie resp. Polymorphie, bei Elementen überflüssigerweise auch als „Allotropie". An künstlichen Kristallen wurde Dimorphie zum erstenmale 1821 von EILHARD MITSCHERLICH am sekundären Natriumphosphat $Na_2HPO_4 . 10\,H_2O$ beobachtet.

Ist ein Stoff dimorph, so besitzt er nicht nur verschiedene Kristallformen, sondern es werden an den verschieden kristallisierten Formen allgemein auch alle anderen veränderlichen Eigenschaften verändert gefunden. Der Grad der Änderung der Eigenschaften beim Übergang einer Form des polymorphen Stoffes in eine andere ist ein sehr wechselnder. Rhombischer und monokliner Schwefel z. B. sind einander noch so ähnlich, daß der Nichtchemiker Proben beider schlechthin als Schwefel bezeichnen wird. Daß aber Demant und Graphit, gewöhnlicher und roter Phosphor verschieden kristallisierte Formen desselben Elementes sind, würde niemand, auch der erfahrene Chemiker nicht, vermuten, wenn es nicht die Erfahrung gelehrt hätte. Ist doch selbst die bei kristallisierten Stoffen sonst so wenig veränderliche Dichte beim Demant (3,52) um mehr als die Hälfte größer, als beim Graphit (2,25).

[69] Unter „Kristallform" ist hier und weiterhin natürlich nicht eine einzige Form, z. B. ein reguläres Oktaeder, zu verstehen, sondern sinngemäß eine Formenreihe, wie sie die Kristallographie auseinander herleitet.

Es drängt sich deshalb die Frage auf, ob die verschiedenen Formen polymorpher Stoffe nicht im Sinne unserer am Anfang des Buches (S. 3) gegebenen Definition als verschiedene Stoffe, als chemisch verschiedene Stoffe aufzufassen und zu behandeln seien. Diese Frage muß entschieden bejaht werden; denn es haben sich hier gleichzeitig und unstetig mit der Kristallform eine große Anzahl anderer, von Zeit, Ort, Masse und Umgrenzung unabhängiger Eigenschaften verändert, so daß ein Körper mit ganz neuen, untrennbar verbundenen Eigenschaften, ein neuer Stoff, entstanden ist. Selbst die eigentlich chemischen Eigenschaften können sich bei polymorphen Stoffen beim Übergang von einer Form in die andere in gewissem Sinne ändern. So wird aus heißer Kobaltnitratlösung durch Aragonitpulver basisches Kobaltkarbonat gefällt, während Kalkspatpulver dieselbe Lösung unverändert läßt[70]; weißer Phosphor reagiert im Organismus als Gift, roter jedoch ist unschädlich; auch von verschiedenen Agentien, wie Alkali und Salpetersäure, wird weißer Phosphor viel leichter angegriffen, als roter. Graphit wird durch Chlorat-Salpetersäuremischung zu Graphitsäure, durch alkalisches Permanganat zu Mellithsäure oxydiert, Demant jedoch gibt diese Reaktionen nicht. Quarz und Tridymit werden von Alkalien sehr verschieden stark gelöst, ebenso unterscheiden sich Adular und Mikroklin. Eisenkies und Markasit, Cyanit und Andalusit zeigen große Unterschiede in der Verwitterbarkeit. In manchen Fällen sind solche Verschiedenheiten der Reaktion lediglich auf Verschiedenheiten der Löslichkeit zurückzuführen (z. B. Aragonit-Kalkspat), und hier liegt echte Polymorphie vor. In anderen Fällen jedoch ist der Grund der Reaktionsverschiedenheit unbekannt, er kann chemische Isomerie sein, worunter man, wie später noch eingehender dargelegt werden wird, die Erscheinung versteht, daß Stoffe trotz prozentisch gleicher Zusammensetzung doch verschiedene Molekeln besitzen, wie z. B. Acetylen C_2H_2 und Benzol C_6H_6, Methyläther $CH_3 — O — CH_3$ und Äthylalkohol $C_2H_5 — OH$ (cf. Seite 34 und 35). Es ist oft nicht möglich, namentlich wenn die in Frage stehenden Stoffe nicht löslich sind, zu entscheiden, ob Polymorphie oder Isomerie vorliegt, wie z. B. bei Demant und Graphit, bei weißem und rotem Phosphor und bei vielen anderen Stoffpaaren. Schon deswegen ist es zweckmäßig, auch da von verschiedenen Stoffen zu sprechen, wo unzweifelhaft Polymorphie vorliegt; denn man soll es nach Möglichkeit vermeiden, Grenzen zu ziehen, die sich doch nicht überall aufrecht erhalten lassen. Auch weiterhin werden sich noch Gründe für die Zweckmäßigkeit dieser Entscheidung ergeben.

Fassen wir nun die verschiedenen polymorphen Formen, welche bei der Kristallisation eines flüssigen oder dampfförmigen Stoffes auftreten können, als verschiedene Stoffe auf, so dürfen wir den allgemeinen Satz: „jeder Stoff hat seine individuellen, bestimmten Eigenschaften", auch für die Kristallform gelten lassen, so daß deren Ausnahmestellung fortfällt und wir zu der historisch ersten Auffassung zurückkehren. Im übrigen mag schon hier betont werden, daß wir zudem von den verschiedenen polymorphen Formen der Stoffe einstweilen nicht entscheiden können, ob ihre Molekeln gleich zusammengesetzt sind oder nicht. Wir würden wohl geneigt sein, den beiden so wenig verschiedenen Schwefelformen, den rhombischen und den monoklinen, gleiche Molekeln, bei-

[70] Cf. W. Meigen, Centralbl. f. Mineralogie *1901*, 577.

spielsweise S_8, zuzuschreiben, und die Verschiedenheit der beiden kristallisierten Stoffe einfach und befriedigend erklären durch die Annahme, daß sich in den beiden verschiedenen Kristallen identische Molekeln nach verschiedenen Gesetzen, in verschiedenen Gleichgewichtslagen, angeordnet haben. Deshalb geht auch die Verschiedenheit verloren, wenn die Anordnung der Molekeln zerstört wird, wie es z. B. beim Schmelzen, Lösen oder Verdampfen geschieht. Beim Graphit und Demant aber, und noch mehr beim weißen und beim roten Phosphor werden wir eher geneigt sein, auch verschiedene Molekeln C_x und C_y, P_x und P_y anzunehmen, weil hier die Verschiedenheiten so sehr groß sind — nicht geringer, als zwischen Sauerstoff und Ozon, welche beiden Stoffe im kristallisierten Zustande ebenso als ein Fall von Dimorphie angesehen werden könnten, wie weißer und roter Phosphor. Man bezeichnet meist im Falle der Polymorphie den Übergang von einer Form zur anderen als „physikalische Zustandsänderung", jedoch ist eine Abgrenzung dieser gegen die chemischen Änderungen, wie schon die wenigen angeführten Beispiele zeigen, nicht durchführbar; es ist deshalb nicht geraten, diesen Unterschied überhaupt aufzustellen. Den Übergang derartiger Formen ineinander wird man vielmehr besser als besonders leicht und glatt verlaufende, einfache chemische Vorgänge ansehen.

48. Isomorphie. Wenn so die Frage dahin entschieden ist, daß einem bestimmten kristallisierten Stoff eine bestimmte Kristallgestalt als untrennbare Eigenschaft zukommt, so ist nun die umgekehrte Frage zu erörtern, ob, wie ebenfalls schon Haüy annahm, zu einer bestimmten Kristallgestalt immer nur ein einziger, bestimmter Stoff gehört, oder ob nicht chemisch verschiedene Stoffe in derselben Kristallform auftreten können. Die Antwort auf diese Frage wird davon abhängen, was wir unter „gleichen Kristallformen" verstehen. Betrachten wir z. B. alle Kristallformen als gleich, welche dem regulären System als Vollflächner angehören, so würden schon alle die Stoffe dieselben Kristallformen haben, welche regulär-holoëdrisch kristallisieren. Wollen wir aber Kristallformen nur gleich nennen, wenn sie nicht nur gleichen Symmetriegrad, gleiche Spaltbarkeit, gleiche Ätzfiguren u. s. w. besitzen, sondern auch gleiches Molekularvolum aufweisen, so daß sich chemisch äquivalente Teile der Kristalle beim Aufbau vollständig ersetzen können, so werden wir kaum zwei kristallisierte Stoffe finden, die vollständig gleiche Kristallform aufweisen. Doch sind die Fälle ziemlich häufig, und zum Teil seit 100 Jahren bekannt, daß die Kristallformen verschiedener Stoffe oft bis zum Aufhören der Unterscheidbarkeit nahe kommen. Gehören die Kristalle dem regulären System an, so sind die Achsenverhältnisse und Flächenwinkel ganz gleich, in den anderen Systemen jedoch findet man nur eine mehr oder weniger große, oft praktisch vollständige Annäherung im Betrage dieser Größen. So kristallisieren z. B. Zinkvitriol und Nickelvitriol in so ähnlichen Kristallen, daß nur sehr sorgfältige Messungen Unterschiede der Formen erkennen lassen:

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$: $a : b : c = 0{,}9804 : 1 : 0\,5631$; $\alpha = 101°7'$.
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$: $a : b : c = 0{,}9815 : 1 : 0{,}5656$; $\alpha = 101°4'$.

Das Achsenverhältnis a:b weist nur einen Unterschied von 0,1 %, b:c

von 0,5 % auf, und beim Prismenwinkel α ist der Unterschied gar nur 0,05 %.

Es hat sich nun gezeigt, daß Stoffe mit gleichen, resp. sehr ähnlichen Kristallformen im allgemeinen chemisch analog zusammengesetzt sind, wie das soeben erwähnte Paar Zinkvitriol und Nickelvitriol. Derartige Stoffe, die bei chemisch analoger Zusammensetzung praktisch gleiche oder doch sehr ähnliche Kristallform haben, nennt man isomorphe. Die zusammengehörenden bilden die isomorphen Reihen, von welchen hier einige mit Achsenverhältnissen und Winkeln aufgeführt sein mögen[71]:

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	a : b : c =	0,9901 : 1 : 0,5709	Prisma $\angle$ = 100° 34′.
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$		0,9815 : 1 : 0,5656	101° 4′.
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$		0,9804 : 1 : 0,5631	101° 7′.

Schwerspat $BaSO_4$	a : b : c =	0,8152 : 1 : 1,3136.
Anglesit $PbSO_4$		0,7852 : 1 : 1,2894.
Cölestin $SrSO_4$		0,7789 : 1 : 1,2800.

Aragonit $CaCO_3$	a : b : c =	0,6228 : 1 : 0,7207.
Cerussit $PbCO_3$		0,6220 : 1 : 0,7168.
Strontianit $SrCO_3$		0,6089 : 1 : 0,7237.
Witherit $BaCO_3$		0,5949 : 1 : 0,7413.

Kalkspat $CaCO_3$	a : c =	1 : 0,8543	Rhomboeder $\angle$ = 105° 5′.
Manganspat $MnCO_3$		1 : 0,8183	106° 51′.
Eisenspat $FeCO_3$		1 : 0,8171	107° 0′.
Magnesit $MgCO_3$		1 : 0,8095	107° 20′.
Zinkspat $ZnCO_3$		1 : 0,8062	107° 40′.

p-Ammoniumphosphat $H_2(NH_4)PO_4$	a : c =	1 : 0,7124	$\angle$ = 90° 25′.
p-Ammoniumarseniat $H_2(NH_4)AsO_4$		1 : 0,715	90° 41′.
p-Kaliumphosphat H_2KPO_4		1 : 0,664	86° 24′.
p-Kaliumarseniat H_2KAsO_4		1 : 0,666	86° 34′.

Aus diesen Beispielen ersieht man, daß neben weitgehenden Übereinstimmungen auch große Abweichungen der Formen innerhalb isomorpher Reihen vorkommen können, so daß es zunächst noch einigermaßen willkürlich erscheint, ob man irgend einen Fall noch als Isomorphie auffassen will oder nicht. Jedoch werden wir zur Beurteilung solcher Fragen noch weitere Kriterien kennen lernen.

49. Isogonie. Außer diesen Fällen, in denen große Ähnlichkeit der Kristallform verbunden und gewissermaßen erklärt ist durch analoge chemische Zusammensetzung, kommen nun auch Fälle vor, wo sehr weitgehende Übereinstimmung der Kristalleigenschaften trotz Fehlens chemischer Analogie angetroffen wird. Ein Beispiel hierfür ist Kalkspat und Natriumnitrat, Aragonit und Kaliumnitrat. Die Glieder der beiden Paare

[71] Nach R. Brauns, Chemische Mineralogie.

sind sich nicht nur im Kristallhabitus, Spaltbarkeit u. s. w. sehr ähnlich, sondern die Achsenverhältnisse liegen auch einander so nahe, wie man es bei isomorphen Stoffen gewöhnt ist. Es ist nämlich

Kalkspat rhomboedrisch $a : c = 1 : 0{,}8543$;
Natriumnitrat rhomboedrisch $a : c = 1 : 0{,}8276$.

Aragonit rhombisch $a : b : c = 0{,}6228 : 1 : 0{,}7207$;
Kaliumnitrat rhombisch $a : b : c = 0{,}5843 : 1 : 0{,}7028$.

Viele Mineralogen tragen deshalb kein Bedenken, den Kalkspat mit Natriumnitrat und den Aragonit mit Kaliumnitrat für isomorph zu erklären[72], indem sie auch die Formeln $CaCO_3$ und $NaNO_3$ resp. $CaCO_3$ und KNO_3 für analog ansehen. Letzteres ist nun ohne Zweifel unzulässig, denn in so einfachen Molekeln kann niemals das zweiwertige Ca die einwertigen K und Na, oder die zweiwertige Gruppe $O = C\begin{matrix}O-\\O-\end{matrix}$ die einwertige Gruppe $O_2 \equiv N - O -$ ersetzen. Daß bei Annahme von Isomorphie eine so plausible isodimorphe (siehe unten) Gruppe zustande kommt, ist deshalb nur Zufall. Auch die Tatsache, daß auf Kalkspatspaltungsstücke Natriumnitrat kristallographisch gleich orientiert aufwächst, beweist nichts für Isomorphie, da solche orientierten Aufwachsungen sehr häufig auch bei absolut nicht isomorphen Stoffen vorkommen.[73] Die Tatsache schließlich, daß Kalkspatkristalle die Übersättigung von Natriumnitratlösungen nicht aufheben, beweist direkt, daß Isomorphie zwischen beiden Stoffen nicht besteht. Den Fall, daß Stoffe, ohne isomorph zu sein, doch sehr ähnliche oder auch praktisch gleiche Kristallformen besitzen, bezeichnet man als Isogonismus. So ist Kalkspat nicht nur mit Natriumnitrat, sondern z. B. auch mit Rotgültigerz Ag_3AsS_3 isogon, ferner Augit mit Borax u. s. w.

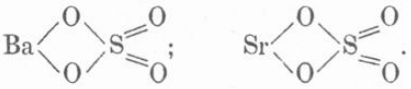
50. Isodimorphie. Zwischen Isomorphie und Polymorphie hat sich nun noch eine Beziehung ergeben, deren Entdeckung Eilhard Mitscherlich[74] glückte, als er an den Arsen- und Phosphorverbindungen die Gesetzmäßigkeiten der Isomorphie studierte. Die analogen Phosphor- und Arsenverbindungen hatten sich ganz allgemein als isomorph erwiesen, die primären Natriumsalze jedoch, $NaH_2PO_4 . H_2O$ und $NaH_2AsO_4 . H_2O$, zeigten trotz sehr oft wiederholter Kristallisationsversuche immer ganz verschiedene Formen, die sich nicht aufeinander zurückführen ließen. Doch einmal entstanden, ohne sichtbaren Anlaß, aus der Phosphatlösung Kristalle, die dem Arseniat vollständig glichen. Hiermit war der Polymorphismus an künstlichen, zweifellos reinen Kristallen entdeckt. Es zeigte sich nun hier, wie später in vielen anderen Fällen, die Erscheinung der Isodimorphie, die darin besteht, daß dimorphe Stoffe zwei Reihen von Kristallen bilden, so daß die Glieder jeder Reihe miteinander isomorph sind. Da Isodimorphie sehr häufig ist, so läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit vorhersagen, daß, wenn von zwei isomorphen Stoffen der eine als dimorph erkannt ist, es auch der andere

[72] Vergl. R. Brauns, Chemische Mineralogie, 209. Tschermak, Mineralogie (2) 532 f. Bauer, Mineralogie, 221.
[73] Siehe z. B. bei O. Lehmann, Molekularphysik, 393 f.
[74] Ann. chim. *19*, 411 (1821).

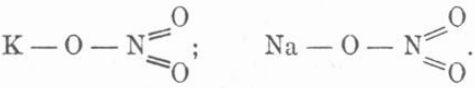
sein werde, und daß diese vermutete zweite Form des zweiten Stoffes mit der zweiten Form des ersten Stoffes wieder isomorph sein werde. Häufig allerdings sind einzelne Formen isodimorpher Reihen sehr unbeständig und können nur durch Kunstgriffe erhalten werden, worauf in späteren Kapiteln noch zurückzukommen ist.

Da die Isomorphie (wohl immer) Analogie in der chemischen Natur der in diesem Verhältnis stehenden Stoffe voraussetzt, so liegt es nahe, von der Tatsache der Isomorphie auf das Vorliegen von chemischer Analogie zu schließen.

Wir haben oben bei dem Beispiel des Kalkspats und Natriumnitrats schon gesehen, daß äußerliche Analogie in der Formulierung der Zusammensetzung der Stoffe nicht genügt, Isomorphie herbeizuführen; Formeln wie $CaCO_3$, $NaNO_3$, $AlPO_3$ sind aber nur äußerlich analog, sie besitzen ganz verschiedene Struktur. Liegt aber wirkliche, bis ins einzelne der Struktur gehende Analogie vor, so kann auch Isomorphie vorhanden sein, sie muß es nicht. So sind Schwerspat und Coelestin isomorph:



Kaliumnitrat und Natriumnitrat aber nicht:



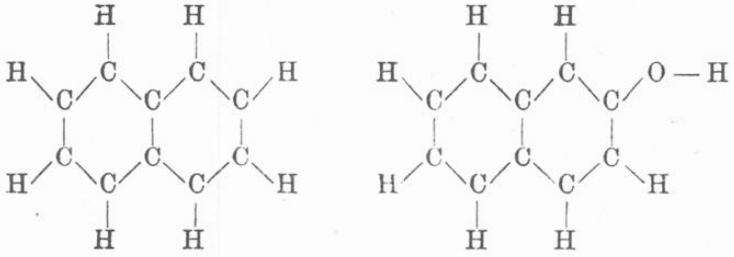
51. Isomorphie und chemische Verwandtschaft. Es ist also festzuhalten, daß im Falle der Isomorphie ein Element ein ihm chemisch ähnliches anderes Atom für Atom ersetzt. Die Isomorphie läßt also nicht nur schließen auf chemische Verwandtschaft sich vertretender Elemente, sondern auch auf die relative Größe der Atomgewichte — ein Mittel der Atomgewichtsbestimmung, das vielfach angewandt worden ist, wo andere Mittel fehlten. So z. B. beim Scandium. Scandium vertritt Aluminium isomorph in verschiedenen Verbindungen, und zwar verhalten sich die einander vertretenden Mengen beider Metalle wie 44,1 zu 27,10, folglich ist Scandium dreiwertig und hat das Atomgewicht 44,1. Denn das Atomgewicht des Aluminiums ist eindeutig bestimmt aus der Dampfdichte seines Chlorides und aus der spezifischen Wärme.

Stellt man nun die Elemente so in Gruppen zusammen, wie sie sich gegenseitig in isomorphen Kristallen ersetzen, so sieht man, daß die Grundstoffe so zusammenkommen, wie sie auch sonst ihrem ganzen chemischen Verhalten nach in natürlichen Familien zusammengestellt zu werden pflegen. Die vielseitigen verwandtschaftlichen Beziehungen mancher Elemente kommen auch dadurch zum Ausdruck, daß sie in mehreren isomorphen Gruppen erscheinen. Eine solche Gruppe ist zunächst die der einwertigen Metalle, denen sich das Ammonium anschließt:

I. K, Rb, Cs, NH_4, Tl; Na, Li; Ag, (H).

Die Gruppe ist durch Interpunktion in drei Untergruppen geteilt. Dies bedeutet, daß die Elemente der ersten Abteilung K, Rb, Cs, NH_4, Tl

in der Regel, besonders auch in einfach zusammengesetzten Verbindungen, isomorph erscheinen. Na und Li jedoch, unter sich auch nahe verwandt, sind nur in Ausnahmefällen, besonders in komplizierten Verbindungen, durch die Elemente der ersten Unterabteilung isomorph vertretbar. So sind NaCl und KCl; $NaNO_3$ und KNO_3; Na_2SO_4 und K_2SO_4 nicht isomorph, wohl aber vertreten sich Kalium und Natrium isomorph in gewissen kompliziert zusammengesetzten Silikaten. Die Erscheinung, daß Elemente, die in einfachen Verbindungen keine Isomorphiebeziehungen zeigen, dies in komplizierten Verbindungen häufig tun, kann allgemein so gedeutet werden, daß in den aus vielen Atomen bestehenden, komplizierten Molekeln der Einfluß des einzelnen Atomes ein mehr zurücktretender ist, so daß Unterschiede, die in der einfachen Molekel stark zur Geltung gelangen würden, hier verschwinden. So haben sich sogar Naphtol und Naphtalin als isomorph erwiesen[75], so daß



in dieser komplizierten Molekel das zusammengesetzte Hydroxyl — OH isomorph für ein Wasserstoffatom eingetreten ist — was sonst nie beobachtet wird. Es ist deshalb notwendig, sich bei der Aufstellung näherer verwandtschaftlicher Beziehungen auf einfach zusammengesetzte Verbindungen zu beschränken.

Weitere Gruppen sich isomorph vertretender Elemente sind[76]:

II. Be, Zn, Cd, Mg, Mn, Fe, Os, Ru, Ni, Pd, Co, Pt, Cu, Ca.
III. Ca, Sr, Ba, Pb.
IV. La, Ce, Y, Er.
V. Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ir, Rh, Ga, In, (Ti), (Sc).
VI. Cu, Hg, Pb, Ag, Au.
VII. N, P, V, As, Sb, Bi.
VIII. Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Pb, Th, Mo, Mn, U, Ru, Rh, Ir, Os, Pd, Pt, (Te?).
IX. Nb, Ta.
X. S, Se, Cr, Mn, Mo, W; (Te?), As, Sb.
XI. Fl, Cl, Br, I, Mn, (CN).

In dieser Zusammenstellung fehlen O, C und B, für welche isomorphe Beziehungen noch nicht mit Sicherheit aufgefunden werden konnten. Schließlich soll noch ganz besonders betont werden, daß Atome auch durch gleichwertige Atomgruppen isomorph ersetzt werden können, z. B. — Cl durch — NC; — K durch $-NH_4$ oder $-NH_3.CH_3$ u. s. w.

---

[75] F. W. Küster, Z. f. physik. Ch. *17*, 360 ff. (1895).
[76] Cf. Arzruni, Physikalische Chemie der Kristalle, 100 ff.

52. Morphotropie. Wie schon erwähnt, sind die Kristalle isomorpher Stoffe im allgemeinen nicht streng gleich, vielmehr weisen sie größere oder kleinere Abweichungen auf. Es liegt nahe, einen Zusammenhang zu suchen zwischen dem Betrage der Abweichungen und der chemischen Änderung von Stoff zu Stoff, um so die isomorphen Beziehungen womöglich zahlenmäßig zum Ausdruck zu bringen. Ferner findet man auch, daß Reihen chemisch verwandter Stoffe, ohne direkt isomorph zu sein, doch in sichtlich verwandten Formen kristallisieren. Auch hier liegt es nahe, nach zahlenmäßig ausdrückbaren Beziehungen zu suchen, da ja von vornherein zu erwarten steht, daß eine Grenze zwischen Isomorphie und Verwandtschaft der Formen nicht besteht. Dem Suchen nach zahlenmäßiger Ausdrückbarkeit solcher Beziehungen hat sich in erster Linie P. GROTH[77] gewidmet. Er beschäftigte sich zunächst mit organischen Stoffreihen und bearbeitete die Frage „Welche Änderungen erleidet eine Kristallform dadurch, daß Wasserstoff durch bestimmte Atome und Atomgruppen substituiert wird?" Es ergab sich an Benzolderivaten, daß Wasserstoffsubstitution durch $-OH$, $-NH_2$ und $-NO_2$ das Kristallsystem gar nicht, die Kristallform aber wesentlich nur in einer Richtung ändert, wofür GROTH folgende Beispiele anführt, die alle rhombisch kristallisieren:

Benzol	C_6H_6	$a : b : c = 0{,}891 : 1 : 0{,}799$
Phenol	$C_6H_5 \cdot OH$	„ = ?
Resorcin	$C_6H_4 \cdot (OH)_2$	„ $= 0{,}910 : 1 : 0{,}540$
Mononitrophenol	$C_6H_4 \cdot (OH)NO_2$	„ $= 0{,}873 : 1 : 0{,}60$
Dinitrophenol	$C_6H_3 \cdot (OH)(NO_2)_2$	„ $= 0{,}933 : 1 : 0{,}753$
Trinitrophenol	$C_6H_2 \cdot (OH)(NO_2)_3$	„ $= 0{,}937 : 1 : 0{,}974$
Chloranilin	$C_6H_4 \cdot (NH_2)Cl$	„ $= 0{,}804 : 1 : 0{,}935$
Nitrochloranilin	$C_6H_3 \cdot (NH_2)ClNO_2$	„ $= 0{,}791 : 1 : 1{,}117.$

Die Fähigkeit der Atome und Atomgruppen, die Kristallform der Muttersubstanz in einer bestimmten Richtung ganz besonders stark zu ändern, hat GROTH als Morphotropie bezeichnet. Es ist klar, daß beim Aufsuchen morphotroper Beziehungen der Willkür ein sehr weiter Spielraum gelassen ist; denn ändert man z. B. beim Resorcin die c-Axe im Verhältnis von 3:2, so ergibt sich das Axenverhältnis 0,910:1:0,810, so daß die Morphotropie verschwunden ist. Ebenso kann sie aber durch Rechenoperationen zum Vorschein gebracht werden. Der Willkür ist also überall da Tür und Tor geöffnet, wo nicht etwa ganz besonders charakteristische Ausbildung der Kristalle, Spaltbarkeit und dergl. eine sichere Richtschnur bietet. Die Lehre von der Morphotropie im anfänglichen Sinne ist deshalb bald in Mißkredit geraten, zumal sich durchgreifende Gesetzmäßigkeiten nicht auffinden ließen, vielmehr überall Widersprüche zutage traten.[78] Der Begriff der Morphotropie ist deshalb oft geändert

[77] Sitzungsber. K. Pr. Akad. d. W. *141*, 31 (1870).
[78] Vergl. besonders auch C. HINTZE, Z. Kr. *9*, 551 (1884).

worden, so daß er jetzt recht unklar erscheint. So bezeichnet man jetzt Kristalle chemisch verwandter Stoffe, die nicht isomorph, aber doch ähnlich sind, als morphotrop, z. B.

Valentinit	Sb_2O_3	rhombisch	$a : b : c = 0{,}3914 : 1 : 1{,}0100$
Claudetit	As_2O_3	monoklin	$\quad\;\; = 0{,}4040 : 1 : 1{,}0339$
			$\beta = 87^\circ 2' 56''$.

Diese Bezeichnung erscheint als wenig glücklich, denn morphotrop, das ist gestaltändernd, betätigt sich ein Element oder eine Atomgruppe, indem es durch Eintritt in eine Molekel die Kristallform des neuen Stoffes gegen die des alten verändert hat. Z. B. hat sich bei den Mineralien

Aragonit	$CaCO_3$	$a : b : c = 0{,}6228 : 1 : 0{,}7207$
Strontianit	$SrCO_3$	$\quad\;\; 0{,}6089 : 1 : 0{,}7237$
Witherit	$BaCO_3$	$\quad\;\; 0{,}5949 : 1 : 0{,}7413$

das Strontium in bezug auf den Aragonit weniger morphotrop, gestaltändernd, gezeigt als das Baryum, wie das ja auch in bezug auf die chemische Verwandtschaft der Elemente nicht anders zu erwarten war. Es wäre denkbar, in diesem Sinne die morphotropen Eigenschaften der Atome und Atomgruppen innerhalb nahe verwandter Gruppen von Stoffen zum zahlenmäßigen Ausdruck zu bringen, doch sind diesbezügliche allgemeine Resultate noch nicht bekannt geworden.

53. Isomorphie verschiedensymmetrischer Kristalle. Nachdem die Erkenntnis vorhanden ist, daß Kristalle gleichen Symmetriegrades, gleichen Kristallsystemes trotz beträchtlicher Verschiedenheiten von Winkeln und Axenverhältnissen sehr wohl isomorph sein können, wirft sich die Frage auf, ob nicht auch in verschiedenen Systemen kristallisierende Stoffe, Kristalle verschiedenen Symmetriegrades isomorph sein können. Diese Frage ist oft erörtert und verschieden beantwortet worden. So hat man das oben erwähnte Paar Valentinit (Sb_2O_3, rhombisch) und Claudetit (As_2O_3, monoklin) lange für durchaus isomorph gehalten, da nicht nur Winkel und Axenverhältnisse sehr nahe übereinstimmen, sondern auch der ganze Habitus der Kristalle und Spaltbarkeit zum Verwechseln glichen. Erst die Erkenntnis, daß Claudetit monoklin ist, veranlaßte manche Mineralogen, ihn nun nicht mehr für isomorph, sondern für isogon mit Valentinit zu halten. Ein anderes, näher bearbeitetes Beispiel der Art ist das Paar: schwefelsaures Beryllium $BeSO_4 . 4H_2O$, quadratisch, und selensaures Beryllium $BeSeO_4 . 4H_2O$, rhombisch. Sie sind trotz des verschiedenen Symmetriegrades in Form und Habitus durchaus ähnlich und bilden eine isomorphe Mischungsreihe mit einer Lücke. Auf diese Reihe ist weiter unten noch zurückzukommen, auch sie hat die Ansicht nicht klären können, ob hier Isomorphie oder Isogonie vorliegt.

54. Erkennungszeichen der Isomorphie. Angesichts dieser Sachlage drängt sich die Frage auf, ob es denn überhaupt keine Mittel gibt, Isomorphie mit Sicherheit zu erkennen. Die Frage ist insofern zu verneinen, als die Isomorphie keine abgegrenzte Eigenschaft ist, gerade

so wenig wie die Ähnlichkeit, sie verläuft vielmehr kontinuierlich vom Grade der Vollständigkeit bis zum Grade der leisen Andeutung. Als Kennzeichen vollkommener Isomorphie können wir es bezeichnen, daß vollkommen isomorphe Substanzen eine vollkommene Reihe von Mischkristallen bilden, deren Eigenschaften rein additiver Natur und als kontinuierliche Funktionen der chemischen Zusammensetzung berechenbar sind. Je mehr sich Stoffe dieser idealen Grenze nähern, als um so vollkommener isomorph wird man sie bezeichnen. Es ist natürlich, daß Isomorphie am häufigsten bei den chemisch analog gebauten Stoffen beobachtet wird, die Vertretbarkeit einzelner Atome durch komplizierte Gruppen jedoch zeigte, daß auch hier ein ziemlich weiter Spielraum bleibt. — Mit den Eigenschaften der isomorphen Mischungsreihen werden wir uns in einem späteren Kapitel noch ausführlich zu beschäftigen haben. Als ein gutes Erkennungsmittel von Isomorphismus darf es gelten, daß übersättigte Lösungen von Stoffen durch Kristalle mit ihnen isomorpher Verbindungen zur Kristallisation gebracht werden — worauf später zurückzukommen ist.

55. Theorie der Kristallform, der Isomorphie und der Polymorphie. Die Frage nach dem Grunde von Isomorphie und Polymorphie ist oft behandelt worden; ihr muß notwendig eine Erörterung der Frage nach dem Grunde der Kristallform überhaupt vorhergehen.

Um die Gesetzmäßigkeiten der Formen der Kristalle zu erklären, hat schon Haüy angenommen, die Kristalle bauten sich, wie Gebäude aus Mauersteinen, aus geformten, sich ohne Zwischenraum berührenden Partikelchen auf, deren Form und Anordnung den Kristall mit seinen Eigentümlichkeiten bestimmten. Dieses Verfahren, die Form des Ganzen aus der Form der Teile zu erklären, ist sichtlich nur eine Verschiebung, keine Lösung der Aufgabe. Zudem verlangen die physikalischen Erscheinungen des Lichtes, der Wärme, der Elastizität etc. die Annahme, daß auch in den Kristallen die Molekeln durch Zwischenräume getrennt sind, doch sind hier diese Zwischenräume im Vergleich zum Eigenvolum der Molekeln sehr viel kleiner als bei den Gasen. Durch die Existenz der Zwischenräume jedoch entfällt die Notwendigkeit, schon bei den Molekeln der Kristalle bestimmte Formen anzunehmen, durch welche die Form des Kristalles selbst festgelegt wird. Aber auch ohne diese Annahme kann man Theorien der Kristallstruktur aufstellen, indem man lediglich vom Begriffe der Homogenität ausgeht. Die Molekeln werden im Raume nach gewissen regelmäßigen Punktsystemen angeordnet gedacht, die Punktsysteme können entweder einfache oder zusammengesetzte sein. Derartige Entwicklungen sind von Frankenheim, Bravais, besonders aber von Sohncke (1876 und später)[79] durchgeführt worden, und es hat sich gezeigt, daß die 32 bekannten Kristallgruppen in der Tat die einzig möglichen sind.

Es ist nun die Frage aufzuwerfen, wie sich die Molekeln der Kristalle zu denen der Gase, zu den chemischen Molekeln verhalten. Vieles und Sicheres ist hierüber nicht bekannt, doch darf angenommen werden, daß im allgemeinen die Molekeln der Kristalle, gleich wie die der Flüssigkeiten, keineswegs notwendig größer sind als die der Gase. Diese ein-

[79] Ausführlich bei Schoenflies, Kristallsysteme und Kristallstruktur (1891).

fachste, und deshalb nächstliegende und nicht ohne triftigen Grund zu verlassende Voraussetzung genügt denn auch, die Erscheinungen der Kristallstruktur im allgemeinen und die der Isomorphie und Polymorphie im besonderen zu verstehen.

Werden die einfachen Molekeln nach regelmäßigen Punktsystemen angeordnet, so entstehen die Kristalle. Ordnen sich die Molekeln verschiedener Stoffe nach gleichen oder doch nahe gleichen Punktsystemen, so liegt Isomorphie vor. Wenn sich aber die Molekeln der beiden Stoffe nach gleichen Punktsystemen anordnen, so werden sie sich auch in einem Punktsystem Molekel für Molekel vertreten können, woraus die isomorphe Mischung resultiert. Werden aber die gleichen Molekeln eines Stoffes einmal nach einem Punktsystem, das andere Mal nach einem anderen angeordnet, so erscheint der Stoff dimorph, resp. polymorph. Es liegt deshalb zunächst kein zwingender Grund vor, anzunehmen, daß dem kristallisierten Zustande besondere, aus chemischen Molekeln kompliziert aufgebaute Molekeln eigentümlich sind. Solche vielfach vorausgesetzte Molekeln hat man als „Kristallmolekeln" oder „physikalische Molekeln" bezeichnet und man hat trotz der modernen Kristallstrukturtheorie nicht aufgehört, auf ihre Form von der Kristallform aus schließen zu wollen — ein Streben, das in gewissem Grade auch der Lehre von der Morphotropie zugrunde lag.

56. Drehungsvermögen der Kristalle. Auch an Kristallen ist, wie an Flüssigkeiten und Dämpfen, die Eigenschaft beobachtet worden, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen. Die mit dieser Fähigkeit ausgestatteten Kristalle zerfallen in zwei Gruppen: bei der einen Gruppe verschwindet die optische Aktivität mit der Kristallstruktur (beim Schmelzen, Lösen, Verdampfen), ist also sicherlich an diese gebunden, bei der anderen Gruppe übersteht die Aktivität sogar tiefere chemische Eingriffe und ist, wie wir es auch beim Kapitel über aktive Flüssigkeiten sahen, auf die Gegenwart asymmetrischen Kohlenstoffs oder Stickstoffs in der chemischen Molekel zurückzuführen.

An einem Repräsentanten der ersten Gruppe, dem Quarz, wurde die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes 1811 von ARAGO entdeckt. Es sind im ganzen etwas über 20 Glieder dieser Gruppe bekannt geworden, die in bezug auf ihre chemische Zusammensetzung keinen Zusammenhang mit der optischen Eigenschaft verraten. Die Erscheinung, deren Theorie schon 1825 von FRESNEL[80] gegeben wurde, ist deshalb eine lediglich physikalische, auf die hier nicht näher einzugehen ist, da sie Resultate für die Chemie nicht ergeben hat.

Von der zweiten Gruppe, bei welcher nicht nur die Kristalle, sondern auch deren Lösungen aktiv sind, sind etwa 8 Stoffe bekannt, die alle ein oder auch mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. Interessant ist, daß diese Stoffe als Kristall und Lösung Drehung verschiedenen Vorzeichens besitzen können. Linksdrehende Kristalle von weinsaurem Rubidium drehen in wässeriger Lösung rechts und umgekehrt.

Man sollte erwarten, daß zu dieser zweiten Gruppe alle optisch aktiven Stoffe gehören, die überhaupt kristallisieren und infolge asymmetrischen Kohlenstoffs (oder Stickstoffs) flüssig, gelöst oder dampfförmig

[80] Ann. ch. ph. *28*, 147 (1825).

Drehung zeigen, doch konnte bislang nur an den wenigen diese Fähigkeit erkannt werden.

57. Die Volumverhältnisse der kristallisierten Stoffe. Die Wärmeausdehnung der festen Stoffe ist sehr gering, noch geringer ist der Einfluß des Druckes auf die Dichte, deshalb ist es ziemlich gleichgültig, unter welchem Druck und bei welcher Temperatur die Volumverhältnisse der Kristalle bestimmt werden. Man wird deshalb bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck arbeiten.

Die Bestimmung der Dichte oder des Volumgewichtes fester Stoffe[81] wird meist so ausgeführt, daß man miteinander vergleicht das Gewicht des Stoffes in Luft und in einer Flüssigkeit von bekanntem Volumgewicht. Es ist natürlich zu beachten, daß das Volumgewicht der Flüssigkeit mit der Temperatur stark veränderlich ist, die Reduktionen auf den luftleeren Raum — meist entbehrlich — sind anzubringen, wie es bei den flüssigen Stoffen angeführt ist. Ganz besondere Empfehlung verdient die Schwebemethode deshalb, weil sie einerseits genau und bequem ist, andererseits gestattet, mit einigen Kristallsplitterchen auszukommen, was bei keiner anderen Methode möglich ist. Diese Methode besteht darin, daß man eine Flüssigkeit von größerem und eine Flüssigkeit von kleinerem Volumgewicht, als es der zu untersuchende Kristall besitzt, so lange miteinander mischt, bis dieser in der Mischung gerade schwebt, also das dann zu ermittelnde Volumgwicht der fraglichen flüssigen Mischung aufweist. Geeignete Flüssigkeitspaare sind Methylenjodid ($d = 3{,}3$) und Benzol ($d = 0{,}9$) für in Wasser lösliche, resp. Kaliumquecksilberjodid ($d = 3{,}5$) und Wasser ($d = 1{,}0$) für in Wasser unlösliche Stoffe. Die Methode hat den bei organischen Verbindungen allerdings kaum in Betracht kommenden Übelstand, daß sie bei höheren Dichten als 3,5 versagt, indem geeignete Flüssigkeiten mit höherer Dichte nicht bekannt sind. Sie besitzt aber vor allen anderen Methoden den großen Vorzug, daß sie mit der Dichtebestimmung eine Fraktionierung der Kristallsplitter nach der Reinheit durchführt. Wie nämlich die Betrachtung mit dem Mikroskop lehrt, sind die meisten Kristalle und Kristallfragmente durch Einschlüsse von Mutterlauge (oder Fremdkörpern bei Mineralien) verunreinigt, wodurch sehr beträchtliche Fälschungen des Volumgewichtes entstehen. Die Schwebemethode ergibt nun aber bei ihrer Anwendung von selbst eine sehr feine Fraktionierung der Kristallsplitter nach dem Volumgewicht, die schwersten erweisen sich dann unter dem Mikroskop als von Mutterlauge frei, sie besitzen das wahre Volumgewicht, das bei Nichtbeachtung der Einschlüsse leicht um mehrere Einheiten der 1. Dezimale falsch erhalten werden kann.[82]

Wenn so die Volumgewichtsbestimmung fester Körper leicht und mit großer Genauigkeit durchzuführen ist, so ist doch beim Vergleich der Dichten verschiedener Stoffe eine prinzipielle Unsicherheit veranlaßt durch die Tatsache, daß bei polymorphen Stoffen — und das ist die Mehrzahl — die verschiedenen Formen oft sehr verschiedene Dichte besitzen. So hat Calciumcarbonat als Calcit die Dichte 2,72, als Aragonit

[81] Siehe Ostwald-Luther, Messungen (2), 146 ff.; F. Kohlrausch, Praktische Physik (10), 70 ff.

[82] Cf. Retgers, Z. f. physik. Ch. *3*, 289 (1889); *4*, 189 (1889); *11*, 328 (1893).

die Dichte 2,94, und Strontiumcarbonat hat als Strontianit die Dichte 3,7. Man könnte nun zunächst zweifelhaft sein, ob man bezüglich der Dichte den Strontianit mit dem Calcit oder mit dem Aragonit vergleichen soll, wenn man aber erfährt, daß Calcit hexagonal rhomboedrisch, Aragonit und Strontianit aber beide rhombisch in sehr verwandten Formen kristallisieren, so wird man nicht im Zweifel sein, daß der Strontianit nur mit dem Aragonit verglichen werden kann. Doch sind derartige unzweideutige Fingerzeige nur innerhalb weniger nahe verwandter Gruppen vorhanden, so daß die Unsicherheit bezüglich der Polymorphie im allgemeinen doch bestehen bleibt. Deshalb findet man auch, wenn man die Molekularvolume der Kristalle — in dem bei den Flüssigkeiten gebrauchten Sinne — miteinander vergleicht, Regelmäßigkeiten nur innerhalb ähnlich kristallisierender, chemisch verwandter Stoffreihen. Als Beispiel für derartige Regelmäßigkeiten mögen die Molvolume der Halogenverbindungen von Kalium, Natrium und Silber hier aufgeführt werden:

(KJ 54,0)	10,5	(NaJ 43,5)	1,5	(AgJ 42,0)
9,7		9,7		10,2
(KBr 44,3)	10,5	(NaBr 33,8)	2,0	(AgBr 31,8)
6,9		6,7		6,2
(KCl 37,4)	10,3	(NaCl 27,1)	1,5	(AgCl 25,6).

Die neben den Formeln in Klammer stehenden Zahlen sind die Molvolume, also die Volume der Mole in ccm. Von diesen Zahlen sind sowohl in horizontaler wie in vertikaler Richtung die Differenzen gebildet. So entsteht zwischen den Kalium- und Natriumverbindungen die Differenzenreihe 10,5; 10,5 und 10,3; zwischen den Natrium- und Silberverbindungen die Reihe 1,5; 2,0 und 1,5; zwischen den Jodiden und Bromiden die Reihe 9,7; 9,7 und 10,2; zwischen den Bromiden und Chloriden schließlich die Reihe 6,9; 6,7 und 6,2. Die nahe Konstanz dieser Reihen gestattet also augenscheinlich die Annahme, daß hier die Metalle und die Halogene sich mit nahe konstanten Beträgen an der Raumerfüllung der Salze beteiligen. Das ist aber der Satz, den wir für die flüssigen Kohlenstoffverbindungen gültig fanden, daß sich das Molvolum additiv aus den Atomvolumen zusammensetzt. Bei den Kohlenstoffverbindungen jedoch waren viele konstitutive Einflüsse — verschiedene Bindungsweisen der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome — deutlich erkannt; abgesehen von anderem, z. B. dem Einfluß der Kristallstruktur, hindert schon die geringe Kenntnis der Konstitution anorganischer Stoffe hier ebensoweit vorzudringen.

Ein tieferer Einblick in den Zusammenhang zwischen Raumerfüllung und chemischer Natur hat sich jedoch ergeben: zwischen dem Atomvolum der freien Elemente und ihren Verbindungsgewichten besteht eine durchgreifende Beziehung, die durch graphische Darstellung sofort klar zutage tritt. Trägt man in ein rechtwinkliges Koordinatensystem als Abszissen die Atomgewichte, als Ordinaten die Atomvolume ein, so entsteht, wie die Figur 11 zeigt, durch Verbinden der Punkte ein Kurvenzug, der die verwandten Elemente an einander entsprechenden Punkten der einzelnen Kurventeile zeigt. So erblicken wir die bekannte Reihe der Alkalimetalle Li; Na; K; Rb; Cs als Spitzen der immer höher werdenden Maxima der Kurve. Die Metalle der alkalischen Erden Be; Mg; Ca; Sr; Ba folgen zunächst auf den absteigenden Ästen, während die Halogene F(?); Cl; Br; J unmittelbar auf den ansteigenden

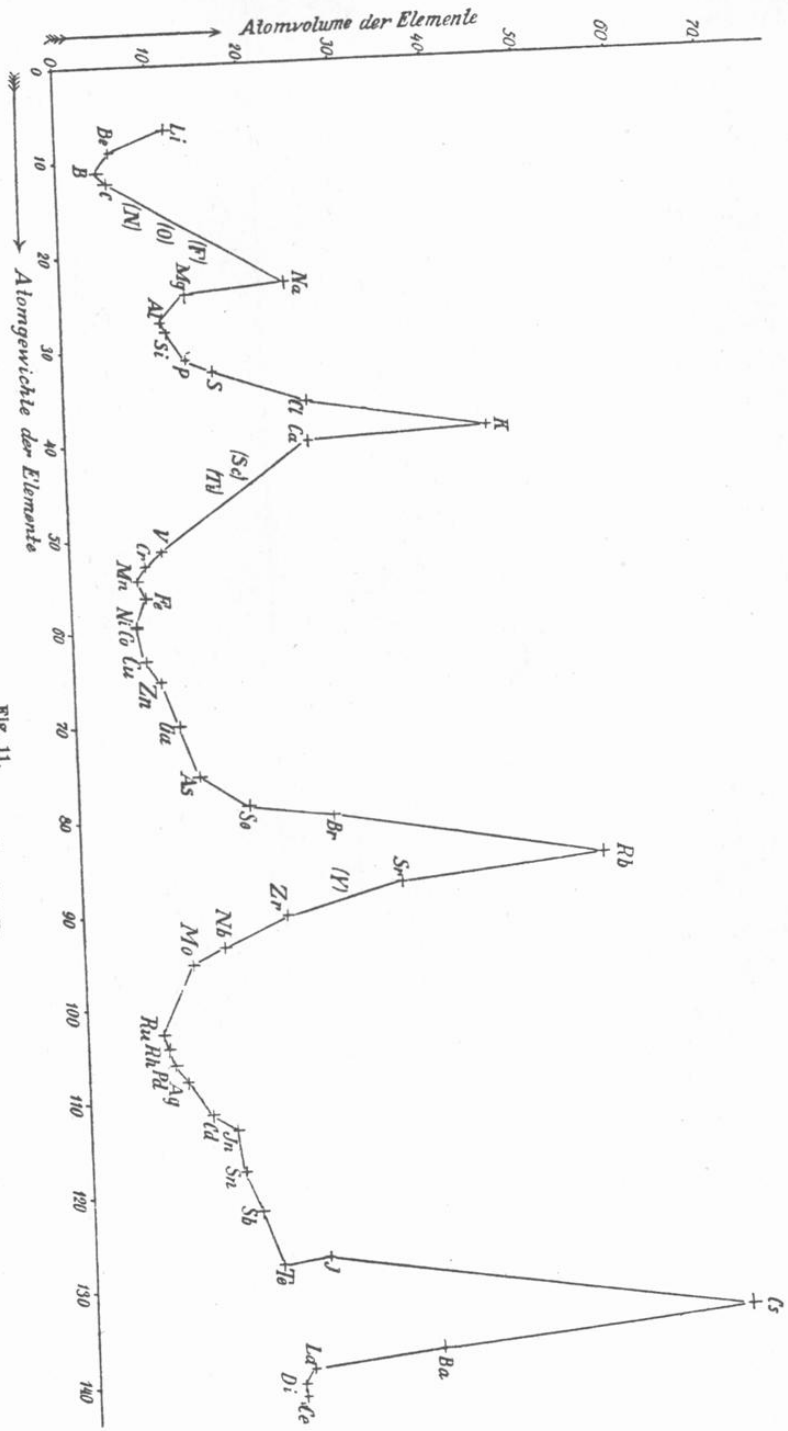


Fig. 11.
Atomvolumkurve der chemischen Grundstoffe.

Ästen vorhergehen. Analoges gilt für andere verwandte Elemente (S; Se; Te — P; As; Sb; u. s. w.).

58. Molekularvolum isomorpher Stoffe. Eine ganz besondere Beachtung verdient das Molekularvolum isomorpher Stoffe. Denn wie wir weiter oben festgesetzt haben, ist eines der wichtigsten Kennzeichen der Isomorphie, daß durch dieselbe verbundene Stoffe homogene Mischkristalle bilden. Im Sinne der modernen Kristallstrukturlehre ist das so zu deuten, daß die Punkte eines Raumgitters teils mit den Molekeln des einen Stoffes, teils mit denen eines anderen, mit ihm isomorphen, besetzt werden. Beiden Molekeln stünden dann also gleiche Räume zur Verfügung. Es ist deshalb nicht notwendig, wie man gelegentlich angenommen hat, daß nur Stoffe gleichen Molekularvolums Mischkristalle bilden könnten, denn einerseits berühren sich die Molekeln im Kristalle nicht, so daß verschiedenes Molekularvolum der Komponenten durch Änderung der leeren Zwischenräume ausgeglichen werden könnte, andererseits brauchen sich die wirklichen Eigenvolume der Molekeln verschiedener Stoffe nicht genau zu verhalten wie die Molekularvolume. Es sind also bei verschiedenem Molekularvolum isomorpher Stoffe Kompensationen nach verschiedenen Seiten hin denkbar, immerhin darf vorausgesetzt werden, daß die Molekularvolume isomorphe Mischkristalle bildender Stoffe nicht allzu verschieden sein können — ein Schluß, den die Erfahrung vollkommen bestätigt hat. Wie weit die Unterschiede gehen können, zeigt das oben angeführte Beispiel Chlorkalium-Jodkalium mit den Molvolumen 37,4—54,0, ein Verhältnis nahe 2:3. Jedoch sind so große Unterschiede selten. Es wäre interessant, wenn die Fähigkeit, Mischungsreihen zu bilden, zugleich mit den Eigenschaften der Mischungen in der Abhängigkeit vom Molvolum der Komponenten weiter systematisch untersucht würde.

59. Die Wärmekapazität kristallisierter Stoffe. Die Bestimmung der Wärmekapazität kristallisierter Stoffe[83] hat sehr bemerkenswerte Beziehungen dieser Eigenschaft zu chemischen Verhältnissen ergeben. Während man in der Physik „spezifische Wärmen" angibt, das heißt die Wärmemengen in Calorien, welche erforderlich sind, um 1 g der fraglichen Substanz um 1° C. zu erwärmen, muß der Chemiker auch hier nicht gleiche, sondern chemisch vergleichbare Stoffmengen zugrunde legen. Man bezieht deshalb die erforderlichen Wärmemengen bei den Elementen auf Grammatome, bei den zusammengesetzten Verbindungen auf Mole, und gelangt so zu den Begriffen „Atomwärme" und „Molekularwärme" (analog „Atomvolum", „Molekularvolum" u. s. w.).

Bezüglich der Atomwärmen haben nun DULONG und PETIT[84] einen äußerst einfachen Satz aufgefunden, der lautet: „Die Atomwärmen der kristallisierten Elemente sind (annähernd) alle gleich 6,4". Die folgende Übersicht, welche in Klammern der Vollständigkeit halber auch die nicht kristallisierten Elemente mit aufführt, zeigt das Gültigkeitsbereich des Satzes:

---

[83] Siehe OSTWALD-LUTHER, „Messungen" (2), 187 ff.; F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik (10), 194 ff.

[84] Ann. ch. phys. *10*, 395 (1819).

Tabelle der Elemente mit Atomgewicht, spezifischer Wärme und Atomwärme.

	Atomgew.	sp. Wärme	Atom-wärme
(Wasserstoff, als Gas)	1,001	3,409	3,41
Lithium	7,03	0,9408	6,60
Beryllium (über 257°)	9,10	0,58	5,3
Bor	11,0	0,230	2,53
Kohlenstoff, Graphit bei 10°	12,0	0,1604	1,93
„ „ „ 1000°	12,0	0,4670	5,60
„ Demant „ —50°	12,0	0,0635	0,76
„ „ „ 1000°	12,0	0,4589	5,50
(Stickstoff, als Gas)	14,04	0,2438	3,42
(Sauerstoff, als Gas)	16,00	0,2175	3,48
Natrium	23,05	0,2934	6,76
Magnesium	24,36	0,2499	6,09
Aluminium	27,10	0,2143	5,80
Silicium bei —40°	28,4	0,1360	3,82
„ bei 232°	28,4	0,2029	5,70
Phosphor, gelb	31,0	0,202	6,26
„ rot	31,0	0,1698	5,24
Schwefel (rhombisch)	32,06	0,1776	5,70
Kalium	39,15	0,1655	6,47
Calcium	40,13	0,1686	6,74
Chrom	52,12	0,1216	6,36
Mangan	55,0	0,1217	6,69
Eisen	55,88	0,1138	6,37
Nickel	58,70	0,1092	6,38
Kobalt	59,00	0,1067	6,30
Kupfer	63,60	0,0952	6,02
Zink	65,40	0,0956	6,25
Gallium	70,0	0,079	5,53
Arsen	75,0	0,0830	6,22
Selen	79,2	0,0840	6,64
Brom	79,96	0,0843	6,74
Zirkonium	90,6	0,0660	5,94
Molybdän	96,0	0,0722	6,92
Ruthenium	101,7	0,0611	6,34
Rhodium	103,0	0,0580	5,98
Palladium	106,5	0,0593	6,28
Silber	107,93	0,0570	6,15
Cadmium	112,4	0,0567	6,36
Indium	115,0	0,0565	6,42
Zinn	119,0	0,0545	6,44
Antimon	120,2	0,0523	6,30
Tellur	127,6	0,0518	6,48
Jod	126,97	0,0541	6,86
Lanthan	138,9	0,0448	6,20
Cerium	140,25	0,0448	6,27
Wolfram	184,0	0,0334	6,15
Osmium	191,0	0,0311	5,94
Iridium	193,0	0,0326	6,30
Platin	194,8	0,0325	6,33
Gold	197,2	0,0324	6,39
Quecksilber	200,0	0,0319	6,38
Thallium	204,1	0,0336	6,86
Blei	206,9	0,0314	6,49
Wismut	208,5	0,0305	6,36
Thorium	232,5	0,0276	6,40
Uran	238,5	0,0277	6,63

Durchmustert man die nach der Größe der Atomgewichte geordnete Reihe, so findet man, daß das DULONG-PETIT'sche Gesetz nur ein Näherungsgesetz ist, bis zum Kalium aber sind mehr Ausnahmen von der oben ausgesprochenen Regel vorhanden als Bestätigungen. Nach dem Kalium jedoch zeigt nur das Gallium eine größere Abweichung mit 5,53, und man kann wohl annehmen, daß die von BERTHELOT ausgeführte und sonst nicht kontrollierte Bestimmung an diesem so seltenen Element noch nicht die erforderliche Zuverlässigkeit besitzt. Faßt man nun weiter den Anfang der Reihe bis zum Kalium näher ins Auge, so findet man, daß die Metalloïde Bor, Kohlenstoff (bei niederer Temperatur) und Silicium die stärksten Abweichungen zeigen, während die Metalle Lithium, Natrium und Magnesium durchaus normale Werte der Atomwärme aufweisen. Man kann also sagen, daß sich nur die Metalloïde mit einem kleineren Atomgewicht als 30 der DULONG-PETIT'schen Regel ganz und gar nicht fügen. Dabei ist aber noch einschränkend zu bemerken, daß die sich nicht fügenden Elemente mit der Temperatur stark veränderliche Atomwärmen besitzen, derart, daß z. B. Graphit, Demant und Silicium bei genügend hoher Temperatur schon fast normale Atomwärmen aufweisen.

Dieser interessante DULONG-PETIT'sche Satz hat schon bald nach seiner Entdeckung große Berühmtheit erlangt durch den Nutzen, den er dem theoretischen Chemiker brachte. Denn er gestattete, aus der stets der Bestimmung zugänglichen spezifischen Wärme rückwärts Atomgewichte zu berechnen, über die man sonst im unklaren blieb. So hatte z. B. die Analyse des Indiumchlorides ergeben, daß sich 38,3 Teile Indium mit 35,45 Teilen Chlor verbanden, das Atomgewicht des Indiums war also 38,3; 76,6; 115 oder 153,3 u. s. w., je nachdem die Formel des Stoffes $InCl$; $InCl_2$; $InCl_3$ oder $InCl_4$ u. s. w. zu schreiben war — was zu entscheiden auf andere Weise damals nicht gelang. Nun war aber die spezifische Wärme des Indiums experimentell zu 0,0569 bestimmt, nach dem DULONG-PETIT'schen Satz aber war

$$0{,}0569 \cdot \text{Atomgewicht} = 6{,}4 \quad \text{oder}$$

$$\text{Atomgewicht} = \frac{6{,}4}{0{,}0569} = 112{,}5.$$

Dieses Resultat stimmt aber nur zu dem oben genannten Atomgewicht 115, so daß die Formel des Indiumchlorides $InCl_3$, das Indium also dreiwertig ist. In neuerer Zeit hat der Satz diese praktische Bedeutung verloren, weil wir heute zahlreiche andere Hülfsmittel zur Bestimmung von Verbindungsgewichten haben. Bedenkt man nun, daß das Gesetz wenigstens für die Metalle vom ersten, dem Lithium, bis zum letzten, dem Uran, seine Gültigkeit behauptet, obwohl die spezifischen Wärmen hier von 0,9408 bis 0,0277, also um den 34fachen Betrag abnehmen, so ist diese Tatsache eine sehr merkwürdige. Ein Atom Lithium verbraucht demnach zur gleichen Temperatursteigerung dieselbe Wärmemenge wie das 34mal schwerere Atom Uran. Es ist deshalb vielfach versucht worden, eine befriedigende physikalische Erklärung des Gesetzes zu geben, bisher jedoch vergebens. Wohl aber fand das Gesetz bald eine Ausdehnung durch F. NEUMANN[85] auf zusammen- E

[85] Pogg. Ann. *23*, 1 (1831).

gesetzte Stoffe. Die NEUMANN'schen Resultate wurden durch REGNAULT[86], KOPP[87] u. A. bestätigt und erweitert. Diese Resultate ergaben nun den Satz: „Die Molekularwärme eines festen Stoffes ist gleich der Summe der Atomwärmen der in ihm enthaltenen Atome". Unter Molekularwärme ist das Produkt aus Molekulargewicht und spezifischer Wärme verstanden, also die Wärmemenge in Calorien, welche das Mol für die Steigerung der Temperatur um 1° C. verbraucht. Die Molekularwärme ist hiernach eine vorwiegend additive Eigenschaft, dasselbe gilt dementsprechend für die spezifische Wärme fester Stoffe.

Zur Berechnung der Molekularwärmen der festen Stoffe sind alle Atomwärmen gleich 6,4 zu setzen, ausgenommen jedoch

$$P = S = Ge = 5{,}4;\ F = 5{,}0;\ O = 4{,}0;\ Si = 3{,}8;\ Be = 3{,}7;$$
$$B = 2{,}7;\ H = 2{,}3;\ C = 1{,}8.$$

Es berechnet sich so z. B. die Molekularwärme des kristallisierten Wassers zu

$$\begin{array}{rl} H_2 = 2 \cdot 2{,}3 = & 4{,}6 \\ O = 1 \cdot 4{,}0 = & 4{,}0 \\ \hline H_2O = & 8{,}6 \end{array}$$

während in guter Übereinstimmung hiermit 8,5 bis 8,6 gefunden wurde. Für Zinksulfat wäre

$$\begin{array}{rl} Zn = 1 \cdot 6{,}4 = & 6{,}4 \\ S = 1 \cdot 5{,}4 = & 5{,}4 \\ O_4 = 4 \cdot 4{,}0 = & 16{,}0 \\ \hline ZnSO_4 = & 27{,}8, \end{array}$$

gefunden ist 28,0.

Für komplizierter zusammengesetzte Verbindungen aber findet man oft recht beträchtliche Abweichungen zwischen Rechnung und Versuch. So berechnet sich für Borax $Na_2B_4O_7 . 10\,H_2O$

$$\begin{array}{rl} Na_2 = 2 \cdot 6{,}4 = & 12{,}8 \\ B_4 = 4 \cdot 2{,}7 = & 10{,}8 \\ O_{17} = 17 \cdot 4{,}0 = & 68{,}0 \\ H_{20} = 28 \cdot 2{,}3 = & 46{,}0 \\ \hline \text{Borax} = & 137{,}6, \end{array}$$

während 146,9 gefunden ist.

Analog zusammengesetzte Salze, z. B. die Alaune, müßten gleiche Molekularwärmen haben, doch werden recht große Differenzen gefunden, z. B. für gewöhnlichen Aluminiumalaun und für Chromalaun

$$K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O \text{ gefunden } 352{,}1$$
$$K_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O \quad „ \quad 323{,}6,$$

während sich 317,6 berechnet. Es ist das ein Zeichen, daß sich über die additive Eigenschaft der Atomwärme noch individuelle, sicher auch konstitutive Einflüsse lagern, die zahlenmäßig zum Ausdruck zu bringen wohl kaum jemals möglich sein wird.

---

[86] Ann. ch. ph. *73*, 5 (1840); (3) *9*, 322 (1843); (3) *26*, 261 (1849) u. s. w.
[87] Lieb. Ann. Suppl. *3*, 1, 289 (1864).

60. Flüssige Kristalle. Verschiedene Kristalle setzen Kräften, die ihre Teile gegeneinander zu verschieben streben, sehr verschiedenen Widerstand entgegen. Letzterer kann äußerst gering werden. So bildet ölsaures Kalium aus Alkohol wohl ausgebildete, spitze Oktaëder des quadratischen Systemes, die auch ihrem optischen Verhalten nach durchaus normal gebaut und einheitlich sind. Sich selbst überlassen durchaus regelmäßig begrenzt, ist doch ihre gestaltgebende Kraft so gering, daß sie durch den geringsten äußeren Druck deformiert werden, und daß zwei Individuen, die in beliebiger Orientierung miteinander in Berührung gebracht werden, sofort wie zwei Flüssigkeitstropfen zu einem größeren Individuen zusammenfließen, das aber, wie sein optisches Verhalten zeigt, sofort einheitliche innere Orientierung annimmt. Es erweist sich hier also die Kraft, welche die innere Orientierung des Kristalles veranlaßt, bedeutend größer als die Kraft, welche die regelmäßige, äußere Begrenzung herbeiführt. Wird ein größerer Kristall in viele Stückchen zerquetscht, so bilden letztere sehr schnell wieder ganz normale kleine Individuen. Die innere orientierende Kraft ist hiernach groß, der Widerstand gegen die Verschiebung der Teilchen gegeneinander sehr gering. Wird letzterer immer kleiner, so wird er bald von der Oberflächenspannung und der Schwerkraft überwunden, der Kristall wird zur Kugel, zur Flüssigkeit, bleibt aber Kristall, da bei diesem das Wesentliche die innere Orientierung, nicht die äußere Begrenzung ist. Von gewöhnlichen Flüssigkeiten unterscheidbar sind diese „flüssigen Kristalle" durch ihre Doppelbrechung. Es kann natürlich auch einfach brechende flüssige Kristalle geben, doch haben wir kein augenfälliges Mittel, sie als solche zu erkennen. *E*

Als „flüssige Kristalle" angesprochene Gebilde sind mehrfach beobachtet und vielfach eingehend untersucht[88] worden, ohne daß vollständige Einigung der verschiedenen Forscher über die Deutung der Erscheinungen erzielt worden wäre. Besonders betont muß werden, daß die flüssigen Kristalle bei einer ganz bestimmten Temperatur plötzlich isotrop werden, also einen Umwandlungspunkt zeigen, der dem Schmelzpunkt der festen Kristalle durchaus entspricht. Dies und anderes spricht sehr dafür, daß es sich um wirkliche Kristalle handelt (cf. weiter unten).

61. Die elektrische Leitfähigkeit kristallisierter Stoffe. Die Fähigkeit, elektrisch zu leiten, wird bei festen, kristallisierten Stoffen nicht allzu häufig angetroffen. Bei gewöhnlicher Temperatur leiten nur Metalle, einige metallähnliche Elemente und einige Metallverbindungen, bei höherer Temperatur jedoch wird beträchtliche Leitfähigkeit noch bei vielen anderen Metallsalzen, Oxyden, Sulfiden etc. beobachtet.

Um ein Bild davon zu geben, innerhalb welcher Grenzen sich die Leitfähigkeit fester Stoffe bewegen kann, mögen hier einige Zahlen angeführt werden[89]:

Silber	$\sigma \cdot 10^6 = 1{,}6$
Kupfer	$= 1{,}7$
Gold	$= 2{,}3$

[88] Reinitzer, Monatshefte *9*, 435 (1888); O. Lehmann, Z. f. physik. Ch. *4*, 462 (1889); *5*, 428; Wied. Ann. *40*, 401; *41*, 525 (1890); R. Schenck, Habilitationsschrift (1897); Z. f. phys. Ch. *25*, 337 (1898); *27*, 165 (1898); *28*, 280; *29*, 546 (1899); Ber. *36*, 3873 (1903).

[89] F. Kohlrausch, Prakt. Physik (10), 638; F. Streintz, Monatsh. f. Chem. *21*, 461 (1900).

Zink	$\sigma \cdot 10^6 =$	6,1
Eisen	$=$	9,0
Platin	$=$	11
Blei	$=$	21
Antimon	$=$	45
Wismut	$=$	120
Graphit	$=$	1200
Gaskohle	$=$	5000
Kohle als gepreßter Ruß	$=$	4000000.

σ ist der Widerstand eines aus dem Stoffe hergestellten Würfels von 1 cm Seitenlänge in Ohm. Zur besseren Übersicht sind alle Zahlen mit 10^6 multipliziert.

Näheres Studium der Leitung durch feste Körper hat nun ergeben, daß die besser leitenden Metalle zweifellos rein „metallisch" leiten, d. h. die Elektrizität bewegt sich in ihnen frei ohne Mitführung des Stoffes selbst, sie sind Leiter „erster Klasse". Mit fallender Temperatur wird ihr Leitvermögen immer größer, um sich bei dem „absoluten Nullpunkte" unendlich großen Werten zu nähern, während es umgekehrt bei sehr hohen Temperaturen sehr klein wird. Zwischen Temperatur und Leitfähigkeit bestehen so regelmäßige Beziehungen, daß man „Widerstandsthermometer" benutzt, um aus dem Widerstande von Metalldrähten auf die Temperatur ihrer Umgebung zu schließen.

Die nichtmetallischen festen Leiter, Kohlenstoff verschiedener Form, Metalloxyde, Sulfide und andere Metallsalze, zeigen bei gewöhnlicher Temperatur Leitvermögen von ganz anderer Größenordnung mit umgekehrten Temperaturkoeffizienten. Bei sehr hohen Temperaturen kann ihre Leitfähigkeit sehr groß werden, weit größer als die von Metallen gleicher Temperatur, gegen den absoluten Nullpunkt aber verschwindet die Leitfähigkeit ganz. Hell gefärbte Verbindungen, gelbe, rote und weiße, leiten überhaupt erst bei höherer Temperatur, während viele dunkle Oxyde und Sulfide schon bei Zimmertemperatur Leitfähigkeit zeigen (in Übereinstimmung mit der elektromagnetischen Lichttheorie). Auch hier scheint es sich um „metallische" Leitung zu handeln, da weder Elektrolyse noch Polarisation nachweisbar ist.[90] Ob die erst bei hoher Temperatur gut leitenden hellen Oxyde etc., z. B. der Glühkörper der NERNST-Lampe, metallische oder elektrolytische Leiter, oder beides zugleich, sind, ist wohl noch nicht endgültig entschieden, doch ist hierauf an späterer Stelle noch zurückzukommen. Der positive oder negative Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit kann auch nicht als Grenze zwischen Leitern erster und zweiter Ordnung angesehen werden, denn es ist nicht einzusehen, wieso chemisch reiner Kohlenstoff als Graphit und Gaskohle elektrolytisch leiten könnte — und doch hat er einen positiven Leitfähigkeitskoeffizienten.

Es hat sich nun ergeben, daß bei den metallischen Leitern die Leitfähigkeit in einer gesetzmäßigen Beziehung zu den Atomgewichten der Metalle steht, ähnlich wie sich das für die Atomvolume und andere physikalische und chemische Eigenschaften der Elemente ergeben hat.

Wichtig und interessant für die Auffassung der Polymorphiefrage ist es, daß es mehrere Elemente gibt, die in „metallischer" und „nicht me-

[90] F. STREINTZ, Ann. Phys. (4) *9*, 854.

tallischer" Form auftreten, so daß die „metallische" Form im Gegensatz zu der anderen ein mehr oder weniger guter Leiter der Elektrizität ist. Am bekanntesten sind in dieser Hinsicht die beiden Formen des Kohlenstoffs, Graphit und Demant, welch letzterer, farblos und hell, die Elektrizität gar nicht leitet, während der schwarze, metallisch glänzende Graphit dies in geringem Grade zu tun vermag. (Über die Vorstellungen betreffend das Wesen der metallischen Leitung siehe später.)

62. Die Schmelztemperatur kristallisierter Stoffe. Die Mehrzahl der kristallisierten Stoffe zeigt die Eigentümlichkeit, bei steigender Temperatur plötzlich in den flüssigen Zustand überzugehen. Die Temperatur, bei welcher dies geschieht, bezeichnet man bekanntlich als Schmelztemperatur.

Auf das Phänomen des Schmelzens soll an dieser Stelle noch nicht eingegangen werden, hier sollen nur Mitteilungen gemacht werden über allgemeine Gesetzmäßigkeiten, die sich bezüglich der Lage der Schmelzpunkte bei Elementen und Verbindungen zahlreich ergeben haben. Nachfolgend sind der besseren Übersichtlichkeit halber die Schmelzpunkte der Elemente in absoluter Zählung — von — 273° an — wiedergegeben.

Schmelztemperaturen der Elemente. Ordnet man die Elemente der näher verwandten Gruppen nach den Atomgewichten, so sind die Elemente auch nach den Schmelzpunkten geordnet, und zwar steigt die Schmelztemperatur mit dem Atomgewicht bei den Metalloïden, während sie bei den Metallen fällt. Es ergibt sich dies aus folgenden Zahlen:

F	unter 60°	O	38°	Li	453°
Cl	171°	S	388°	Na	369°
Br	266°	Se	490°	K	335°
J	387°	Te	800°	Rb	311°
				Cs	299°
Be	ca. 1300°				
Mg	1070°				
Zn	691°	Ca	1053°		
Cd	591°	Sr	höher als Ba		
Hg	233°	Ba	748°.		

Sucht man die Elemente auf der früher mitgeteilten (Seite 86) Atomvolumkurve auf, so finden sich alle niedriger (unter Rotglut) schmelzenden Elemente auf den ansteigenden Ästen und höchsten Punkten dieser Kurve, während die sehr schwer oder nicht schmelzenden Elemente auf den absteigenden Ästen oder den niedrigsten Punkten zu suchen sind.

Es mag noch auf einen Punkt besonders hingewiesen werden. Wenn Elemente verschiedene kristallisierte Stoffe bilden, die ja als verschiedene Stoffe verschiedene Schmelzpunkte besitzen, so ist es natürlich nicht gleichgültig und willkürlich, welche Formen man miteinander vergleichen will. Man kann z. B. nur den gelben Phosphor mit dem gelben Arsen und den roten Phosphor mit dem gewöhnlichen Arsen vergleichen.

63. Schmelztemperaturen der Verbindungen. Bezüglich der Schmelztemperaturen der Verbindungen haben sich bemerkenswerte Ge-

setzmäßigkeiten lediglich bei den Kohlenstoffverbindungen ergeben, wo lange Reihen sehr nahe verwandter Stoffe diesbezügliche Vergleiche erleichtern.

Sehr bekannt geworden ist die Tatsache[91], daß in der Reihe der Fettsäuren und in der Reihe der Bernsteinsäure die Säuren mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen immer niedriger schmelzen als die mit gerader Zahl:

Normale Fettsäuren:

CH_2O_2	8,6°	
$C_2H_4O_2$		16,7°
$C_3H_6O_2$	unter — 21°	
$C_4H_8O_2$		0°
$C_5H_{10}O_2$	unter — 16°	
$C_6H_{12}O_2$		— 2°
$C_7H_{14}O_2$	— 10,5°	
$C_8H_{16}O_2$		16°
$C_9H_{18}O_2$	12°	
$C_{10}H_{20}O_2$		30°
$C_{16}H_{32}O_2$		62°
$C_{17}H_{34}O_2$	59,9°	
$C_{18}H_{36}O_2$		69,2°.

Bernsteinsäuren:

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

Gesetzmäßigkeiten kleineren Wirkungsbereiches sind noch in großer Zahl bekannt geworden. Die Halogensubstitutionsprodukte zeigen die Eigentümlichkeit, daß die Jodide meist höher schmelzen als die Bromide, diese höher als die Chloride und diese höher als die Wasserstoffverbindungen. Auch der Ort der Substitution im Benzolring läßt gesetzmäßige Einflüsse auf die Schmelzpunkte erkennen, doch sind diese nicht umfassend genug, um hier näher darauf einzugehen.

[91] Baeyer, Berl. Ber. *10*, 1286 (1877); L. Henry, Compt. Rend. *100*, 60 und 943 (1885); *101*, 250 (1885).