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

Zweites Buch. Das Verhalten der Stoffe in Mischung mit anderen Stoffen

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

Zweites Buch.

Das Verhalten der Stoffe in Mischung mit anderen Stoffen.

64. Allgemeines über Mischungen von Stoffen. Werden Stoffe miteinander gemengt, so behalten sie ihre spezifischen Eigenschaften, solange die Verteilung keine sehr feine und die Mischung keine sehr innige ist. Die einzelnen Stoffe lassen sich in dem Gemenge an ihren Eigenschaften mehr oder weniger leicht wiedererkennen, nötigenfalls unter Zuhülfenahme eines Mikroskopes und von Hülfsmitteln, die womöglich eine direkte Trennung herbeiführen. So lassen sich innige Flüssigkeitsgemenge, z. B. Emulsionen von Öltröpfchen in Wasser, durch die Schwerkraft, durch Zentrifugieren, trennen, innige Gemenge von Eisen und Schwefel durch den Magneten. In bezug auf ihre Gesamteigenschaften, Raumerfüllung u. s. w. sind solche Gemenge durch Gesellschaftsrechnung berechenbar aus der quantitativen Zusammensetzung und den Eigenschaften der Komponenten. Da diese Gemenge nicht gleichteilige Stoffe sind, gehören sie nicht in das Gebiet der Chemie. In vielen Fällen lassen sich nun aber verschiedene Stoffe so vollständig vermengen, daß sie in allen Punkten allen Hülfsmitteln gegenüber physikalisch und chemisch homogen erscheinen. Solche Gebilde wollen wir im Gegensatz zu den inhomogenen mechanischen Gemengen als physikalische Gemische oder Lösungen bezeichnen. Die Möglichkeit, physikalische Gemische zu bilden, ist nicht etwa an gleiche Formart gebunden. Denn mit 1 g flüssigem Wasser z. B. bilden nicht nur 1 g flüssiger Äthylalkohol, sondern z. B. auch 1 g Jodwasserstoffgas und auch 1 g kristallisiertes Ammoniumnitrat physikalische Gemische, während das Wasser mit bestimmten Mengen anderer Stoffe oft nur Gemenge liefert. Die physikalischen Gemische an sich können gasförmig, flüssig oder kristallisiert sein, ohne daß man hierauf mit Sicherheit aus der Formart der Komponenten unter gleichen äußeren Bedingungen schließen könnte, wie schon obige Beispiele vermuten lassen. In dieser Hinsicht ebenso wie hinsichtlich der Homogenität sind also die physikalischen Gemische den chemischen Verbindungen an die Seite zu stellen, doch unterscheiden sie sich von ihnen ganz scharf durch die Mengenverhältnisse der Komponenten: in die chemischen Verbindungen können, wie wir gesehen haben, die Komponenten nur in ganz bestimmten Mengenverhältnissen eintreten, die physikalischen Gemische aber sind durchaus variabler Zusammensetzung. Während aus Chlor und Kalium ein homogenes Gebilde, die Verbindung Chlorkalium, nur entsteht, wenn 39,15 g Kalium gerade 35,45 g Chlor aufnehmen, so kann 1 g Wasser von Jodwasserstoffgas nicht nur gerade 1 g, sondern jede Menge von 0 bis 1 g, oder auch noch mehr, aufnehmen, stets sind die resultieren-

den Gemenge homogen, ihre Eigenschaften ändern sich ebenso kontinuierlich wie ihre Zusammensetzung, während das Chlorkalium als Folge ganz bestimmter Zusammensetzung auch ganz bestimmte Eigenschaften besitzt. Hiernach erscheint es nicht gerechtfertigt, wenn man die physikalischen Gemische als chemische Verbindungen nach wechselnden Verhältnissen aufgefaßt und bezeichnet hat. Vom molekulartheoretischen Standpunkte aus wird man die Unterschiede zwischen chemischer Verbindung, physikalischem Gemisch und mechanischem Gemenge folgendermaßen auffassen: die chemische Verbindung besteht nur aus gleichartigen Molekeln, im mechanischen Gemenge sind verschiedene chemische Verbindungen räumlich getrennt nebeneinander vorhanden, das physikalische Gemisch besteht aus verschiedenartigen Molekeln, indem sich verschiedene chemische Verbindungen unter Verlust der räumlichen Trennung molekular durchdrungen haben.

Was nun die Fähigkeit der Stoffe, Mischungen zu bilden, anbetrifft, so ist hierauf die Formart augenscheinlich von gewissem Einfluß; denn Gase mischen sich stets vollständig, Flüssigkeiten mit Gasen, Flüssigkeiten und Kristallen recht häufig innerhalb weiter Grenzen, Kristalle aber sind mit Kristallen nur ausnahmsweise mischbar. Chemische Beziehungen spielen hierbei eine wichtige Rolle, bei Kristallen fast immer, bei Flüssigkeiten häufig.

Hier sind zunächst die physikalischen Eigenschaften der Stoffe in den physikalischen Gemischen zu behandeln.

65. Die gasförmigen physikalischen Gemische. Die Eigenschaften der Gasgemische oder Gaslösungen sind sehr einfache, indem sich in ihnen die Eigenschaften der Komponenten unverändert wiederfinden. Es verhält sich also jedes im Gemisch enthaltene Gas so, als ob es in dem dem Gemisch zur Verfügung stehenden Raume ganz allein vorhanden wäre. Einiges hiervon ist schon weiter oben im Kapitel über den gasförmigen Zustand aus Zweckmäßigkeitsgründen vorweg genommen worden, so das DALTON'sche Gesetz über die Additivität des Druckes und der Volume der Gase in Gemischen. Unverändert ist weiter die spezifische Wärme, das Lichtbrechungsvermögen und das Lichtabsorptionsvermögen. Letztere Tatsache ermöglicht eine bequeme Methode der Analyse. So kann man z. B. aus der Intensität der Grünfärbung eines Gemisches von Chlor mit farblosen Gasen ohne weiteres auf die Konzentration des Chlors im Gasgemisch schließen — ein Verfahren, das Anwendung gefunden hat, um den Zerfall von Phosphorchlorid in Phosphorchlorür und Chlor messend zu verfolgen.

Aus der Tatsache, daß die Eigenschaften der Gase, wenigstens unter nicht zu hohen Drucken, in den Gemischen erhalten bleiben, so daß die Eigenschaften der Gemische selbst streng additive sind, ergibt sich, daß sich die Stoffe beim Mischen in Gasgestalt gegenseitig nicht merklich beeinflussen. Im Sinne der Molekularhypothese ist das in Übereinstimmung mit der Annahme, daß bei den Gasen die die Molekeln trennenden leeren Räume im Vergleich zum Volum der Molekeln selbst groß sind.

66. Elektrische Leitfähigkeit von Gasgemischen. Wenn man in einer Flamme Salze verdampfen läßt, so wird die sehr geringe Eigenleit-

fähigkeit der Flamme verhältnismäßig groß. Es zeigte sich[92], daß die Leitfähigkeit ungefähr der Quadratwurzel der Salzkonzentration proportional steigt. Die Leitfähigkeit zeigte aber auch einen bestimmten Zusammenhang mit der chemischen Natur der Salze. Als besonders gutleitend erwiesen sich zunächst die Alkalisalze, ausgenommen die Ammoniumsalze, die fast nicht leiteten. Ebenso leiteten die Schwermetallsalze fast nicht, und die Salze der alkalischen Erden verhielten sich verschieden.

Ferner war es sehr auffällig, daß alle Natriumsalze unter sich gleiches Leitvermögen zeigten, ebenso alle Kalium- und sonstigen Alkalimetallsalze, während bei den Erdalkalimetallen diese Einheitlichkeit vermißt wurde. Die Leitfähigkeit der Salze war also sichtlich lediglich bestimmt durch das in ihnen enthaltene Metall, während der Säurerest sich ganz ohne Einfluß erwies. Diese Tatsache findet ihre einfache Erklärung in dem Umstande, daß die flüchtigen Salze von den glühenden Flammgasen vollständig zerlegt werden, und zwar wohl zunächst durch den glühenden Wasserdampf in dem Sinne

$$MX + H_2O = MOH + HX$$

worin M das Metall, X den Säurerest bedeutet. Das Salz wird also „hydrolysiert" in Basis und Säure. Von der Natur der Basis und Säure hängt es ab, ob sie selbst oder ihre Zerfallprodukte in der Flamme erscheinen. Die Alkalisalze liefern wesentlich die Hydroxyde resp. Oxyde oder Metalle, die als flüchtige Stoffe die Flamme mit gleichmäßig verteilten, glühenden und leitenden Dämpfen durchsetzen. Im Gegensatz zu den elementaren Alkalimetallen wird das „zusammengesetzte Alkalimetall" Ammonium in der Flamme vollständig zerstört, so daß Ammoniumsalze die Flamme nicht leitend machen. Daß die Schwermetallsalze sich zum Teil ebenso verhalten, ist erklärlich, denn aus ihnen entstehen in der Flamme die oft nicht flüchtigen Oxyde. Die Salze der alkalischen Erden aber verhalten sich in der Flamme sehr verschieden, so daß hier gleichmäßige Erscheinungen nicht eintreten. Ob Leitfähigkeit auftritt oder nicht, ist oft nur eine Frage der Temperatur. Während z. B. Calciumoxyd die Bunsenflamme nicht leitend macht, verdampft es in der weit höheren Hitze des elektrischen Ofens so reichlich, daß hier eine gute Leitfähigkeit zustande kommt.

Vergleicht man die Leitfähigkeit von Gasen, welche bei gleicher Temperatur äquivalente Konzentrationen von Salzen verschiedener Alkalimetalle enthalten, so ergibt sich die interessante Beziehung, daß die Leitfähigkeit mit dem Atomgewicht des Metalles steigt. Bei den wässerigen Lösungen dieser Salze werden wir derselben Gesetzmäßigkeit begegnen. Da auch noch andere Analogien zwischen der Leitfähigkeit von glühenden Dämpfen und von wässerigen Lösungen vorhanden sind, so liegt es nahe, bei beiden zunächst so verschieden erscheinenden Phänomenen nach Beziehungen zu suchen — daß diese zu finden sind, kann erst anläßlich der Leitfähigkeit flüssiger Lösungen gezeigt werden.

67. Die flüssigen physikalischen Gemische. Allgemeines. Flüssige physikalische Gemische oder Lösungen im engeren Sinne können, wie schon beiläufig erwähnt, aus Komponenten zusammengesetzt werden,

[92] S. Arrhenius, Wied. Ann. *42*, 18 (1891).

die bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gasförmig, flüssig oder fest sind. Die beiden Extreme, daß beide Komponenten gasförmig oder beide fest sind, kommen verhältnismäßig selten vor, ihr Vorhandensein allein aber läßt schon schließen, daß in diesen Lösungen die Eigenschaften der Komponenten mehr oder weniger weitgehend modifiziert erscheinen — im Gegensatz zur Erhaltung der Eigenschaftskomponenten in den Gaslösungen. Es läßt sich das wohl daraus erklären, daß bei den Flüssigkeiten wegen der viel größeren Dichte die Molekeln weit näher aneinander gerückt sind, als bei den Gasen, so daß die Molekeln der einen Komponente in ihren Eigenschaften, ihren Energieäußerungen, deutlich durch die zwischengelagerten Molekeln der anderen Komponente beeinflußt werden. Deshalb sind die Eigenschaften der Lösungen, wie Volum, innere Reibung, Lichtabsorption, Lichtbrechung, spezifische Wärme u. s. w. nur mit geringerer oder größerer Annäherung aus den Eigenschaften der Komponenten sinngemäß berechenbar. Die Eigenschaften der Lösungen sind nur beschränkt additiv, wie wir es ausdrückten. Kommen stärkere oder gar starke Abweichungen von der Additivität vor, so bleibt immer die Möglichkeit zu erwägen, ob zwischen den Komponenten nicht chemische Reaktionen eingetreten sind, weshalb solche Abweichungen als wertvolle Fingerzeige in solcher Richtung volle Beachtung erheischen. Das Studium der Lösungen gehört überhaupt zu den wichtigsten Kapiteln der neueren Chemie, ihm ist ein großer Teil der gewaltigsten Fortschritte unserer Wissenschaft zu verdanken.

68. Die Volumina flüssiger Gemische. Sind Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten oder kristallisierten Stoffen zu flüssigen Lösungen zusammengetreten, so ist das Volum der entstandenen Lösung meist recht nahe die Summe der Volume der Komponenten, so daß für angenäherte Berechnungen das Lösungsvolum durch Addition der Komponentvolume gefunden werden kann. Sorgfältige Messungen ergeben jedoch, daß sich die Volume der Komponenten wohl nie genau addieren. Die Abweichungen liegen nach beiden Seiten hin, doch ist Zusammenziehung oder Kontraktion die Regel, Ausdehnung oder Dilatation die Ausnahme. Wie beträchtlich die Abweichungen werden können, zeige die Angabe, daß 500 ccm Schwefelsäure und 500 ccm Wasser gemischt nicht 1000, sondern nur 913 ccm Lösung geben. Diese außerordentlich starke Kontraktion von 87 ccm oder 8,7 % deutet mit Bestimmtheit auf Reaktionen zwischen den Komponenten; für diese Reaktionen sind andere Anzeichen vorhanden, sie bestehen einerseits in der Bildung von „Hydraten", andererseits in einer Spaltung der Schwefelsäure, auf die an anderer Stelle noch ausführlich zurückzukommen ist. Gemische, welche unter Dilatation entstehen, sind z. B. Chloroform-Schwefelkohlenstoff, Alkohol-Schwefelkohlenstoff, Wasser-Chlorammonium. Im allgemeinen sind die Volumänderungen am kleinsten beim Vermischen chemisch nahe verwandter Flüssigkeiten, was wohl verständlich ist, wenn man die Volumänderungen in erster Linie auf chemische Reaktionen zurückführt; denn Reaktionen erfolgen im allgemeinen um so leichter, je ferner die reagierenden Stoffe sich chemisch stehen. Wasser führt ganz besonders oft starke Kontraktionen herbei, was vielleicht auf Zerfall seiner größeres Volum beanspruchenden komplexen Molekeln zurückzuführen ist.

Bezüglich des Volumens der Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten kann angegeben werden, daß dasselbe angenähert addierbar erscheint aus dem Eigenvolum der Flüssigkeit und dem Volum des zur Flüssigkeit komprimierten Gases.

Weitergehende Gesetzmäßigkeiten über Volume von Lösungen haben sich jedoch lediglich an Salzlösungen auffinden lassen. Diese sind sehr durchgreifender Natur und von großer Wichtigkeit für die chemische Auffassung der Salze in wässeriger Lösung, einer Auffassung, für die sich noch zahlreiche andere Stützen ergeben haben und auf welche ein großer Teil des theoretischen Lehrgebäudes unserer Wissenschaft gegründet worden ist.

Wir haben weiter oben die Molvolume der Alkali- und Silberhalogensalze in reinem Zustande mitgeteilt und miteinander verglichen. Welches Volum ein Mol der Salze im gelösten Zustande einnimmt, läßt sich nicht direkt angeben, da immer nur das Gesamtvolum der Lösung meßbar ist, für eine Zerlegung des Gesamtvolums in die Volume der Komponenten, wenn man sich so ausdrücken darf, aber keine Anhaltspunkte vorhanden sind. Es hat sich aber gezeigt, daß man schon zur Erkenntnis von Gesetzmäßigkeiten kommt, wenn man die sicher nur angenähert zutreffende Voraussetzung macht, daß das Wasser in einer Lösung dasselbe Volum einnimmt, wie dieselbe Wassermenge unter gleichen Bedingungen im reinen Zustande. Man erhält dann also in diesem Sinne das Molvolum des gelösten Salzes, wenn man vom Volum der Lösungsmenge, welche 1 Mol Salz enthält, das Volum der darin enthaltenen Wassermenge abzieht, gedacht im reinen Zustande und unter gleichen äußeren Bedingungen.[93] Ist M das Molekulargewicht des gelösten Salzes m die Wassermenge, worin das Mol Salz gelöst ist, so ist $M + m$ das Gewicht der ein Mol enthaltenden Lösung. Ist der letzteren Dichte D, so ist

$$\frac{M + m}{D}$$

das Lösungsvolum, in welchem ein Mol Salz vorhanden ist. Ist die Dichte des Wassers d, so ist $\frac{m}{d}$ das Volum der Wassermenge m in reinem Zustande unter gleichen Bedingungen, also

$$V_m = \frac{M + m}{D} - \frac{m}{d}$$

in obigem Sinne das Molvolum des gelösten Salzes. Zunächst ist zu konstatieren, daß V_m sich oft sehr stark, oft aber auch nur sehr wenig mit der Konzentration der Lösung ändert, aus deren Dichte es hergeleitet wurde. Einige Zahlen werden das zeigen[94]:

---

[93] Siehe C. Schmidt, Wiener Sitz.-Ber. ($II^b_{=}$) *99*, 51 (1890).

[94] Weiteres Material siehe J. Traube, Z. f. anorgan. Ch. *3*, 11, 1893.

Molvolum gelöster Salze, Säuren und Basen, abhängig vom %-Gehalt p der Lösung.

p	NaOH	NH_4Cl	LiBr	K_2CO_3	HJ	HNO_3	$C_2H_4O_2$
5	— 3,8	36,9	—	17,4	36,6	—	51,1
10	— 1,2	37,5	28,1	20,9	36,4	28,0	51,2
20	+ 3,2	38,5	28,3	26,5	37,3	29,1	51,5
30	6,8	39,5	28,3	31,6	37,0	30,1	52,0
40	9,6	—	28,5	36,2	36,5	31,3	52,5
50	11,9	—	29,0	40,8	—	32,6	53,0
60	13,9	—	—	—	—	34,4	53,6
70	15,5	—	—	—	—	36,2	54,1
80	—	—	—	—	—	38,2	54,8
90	—	—	—	—	—	39,8	55,6
100	18,8	35,2	28,1	60,4	—	41,2	56,9

Die Zahlen neben p = 100 sind die Molvolume der reinen Stoffe.

Das Natriumhydroxyd, die Zahlen der ersten Spalte, zeigt zunächst den seltenen und merkwürdigen Fall, daß das wie geschehen berechnete Molvolum des gelösten Stoffes negativ sein kann, oder mit anderen Worten, daß die Lösung ein kleineres Volum haben kann, als das für sie verwendete Wasser — ein Beweis dafür, wie vorsichtig mit der Deutung derartiger Zahlen verfahren werden muß. Ein zweiter seltener Fall ist unter Chlorammonium zu finden: im Gegensatz zu allen anderen Fällen (nur beim Bromammonium und Bromlithium ist es noch in geringem Grade zu finden) ist hier das Molvolum des gelösten Salzes beträchtlich größer als das des festen: ein Fall von Lösen unter Dilatation. Beim Bromlithium zeigt sich das Molvolum innerhalb weiter Grenzen unveränderlich, und zwar immer sehr nahe gleich dem Volum des Salzes im festen Zustande. Ganz anders aber ist es wieder beim Kaliumkarbonat: hier ändert sich das Molvolum innerhalb derselben Grenzen im Verhältnis von 1:2, in verdünnten Lösungen ist das Volum nur $^1/_3$ so groß, in konzentrierten $^2/_3$ so groß, als beim festen Salz.

Die drei letzten Spalten endlich zeigen Säuren, zunächst zwei „starke", zuletzt eine schwache. Die starke Jodwasserstoffsäure ändert ihr Molvolum nur sehr wenig, bei der ebenfalls starken Salpetersäure aber steigt es mit der Konzentration um 50% an, während es sich bei der schwachen Essigsäure wenig und äußerst regelmäßig ändert.

Will man nun aus diesen Zahlenreihen Schlüsse ziehen, so kann das zunächst innerhalb der einzelnen Spalten geschehen, wodurch man auf das Entstehen chemischer Verbindungen und auf andere Vorgänge hingeleitet würde, die vom Verdünnungsgrade der Lösung abhängig sind. Es wären das in erster Linie Hydratbildung oder Addition von Wasser an das Salz, ferner Spaltung des Salzes — resp. der Base oder Säure, die hier mit zu den Salzen gerechnet werden können. Durchmustert man daraufhin das vorliegende Material[95], so findet man besonders veränderlich die Molekularvolume bei den Fluoriden, Sulfaten, Chromaten, Carbonaten, Jodaten, Boraten, Phosphaten und Arseniaten. Es sind das in der Tat gerade die Salze, wo auch andere Erscheinungen — wie wir weiterhin sehen werden — auf Reaktionen mit dem Lösungswasser schließen lassen. Weit weniger veränderlich zeigt sich das Molvolum

[95] J. Traube, Z. f. anorg. Ch. *3*, 11 ff. (1893).

bei den Chloriden, Bromiden, Jodiden, Nitraten, Chloraten, Bichromaten, Ferrocyanaten und Ferricyanaten. — Ist auch die Ausbeute, welche bisher aus solchen Zahlenreihen erhalten worden ist, noch nicht sonderlich groß, so verdient doch das Gebiet gelegentliche weitere Beachtung, es verspricht weitere Fingerzeige zur Beantwortung der so wichtigen Fragen nach dem Zustande der Stoffe, besonders der Salze, in Lösung zu geben.

An einem wichtigen Beispiele mag gezeigt werden, wie sich das Molvolum verhält, wenn die Komponenten einer Lösung miteinander chemisch reagieren.

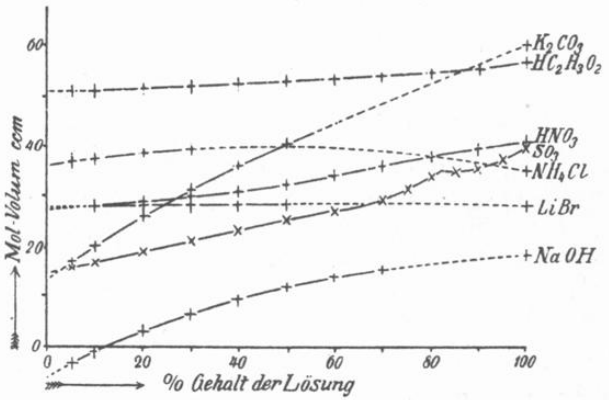

Fig 12.
Mol-Volume von in Wasser gelösten Stoffen, abhängig von der Konzentration der Lösungen.

In beistehender Figur 12 sind zunächst die oben wiedergegebenen Molvolume von Kaliumcarbonat, Essigsäure, Salpetersäure, Ammoniumchlorid, Lithiumbromid und Natriumhydroxyd graphisch dargestellt, in dem die Prozentgehalte der Lösungen als Abszissen, die Molvolume als Ordinaten dienten. Die als stehende Kreuze + eingetragenen Punkte liegen auf regelmäßigen Kurvenzügen, die ganz ungezwungen zu den Molvolumpunkten für die reinen, flüssigen oder kristallisierten Stoffe hinlaufen.

Weiterhin ist das Molvolum von Schwefeltrioxyd, gelöst in Wasser, für Lösungen mit 5—100 % SO_3 berechnet und durch liegende Kreuze × eingezeichnet. Diese Punkte schließen sich nun aber nicht zu einem Kurvenzug zusammen, sie bilden vielmehr zwei Kurven, die sich zwischen 81 und 82 % SO_3 scharf schneiden: ein Anzeichen dafür, daß die Lösung dieser Zusammensetzung eine Ausnahmestellung einnimmt. Das Resultat überrascht nicht, denn die Lösung mit 81,62 % SO_3 ist die Verbindung Schwefelsäure. Wären z. B. Salpetersäure und Wasser, wie es gelegentlich angenommen worden ist, in der Lösung zu einer der Orthophosphorsäure entsprechenden Orthosalpetersäure verbunden

$$HNO_3 + H_2O = H_3NO_4,$$

so könnte man erwarten, daß sich diese Verbindung an der entsprechenden Stelle der Salpetersäurekurve durch einen ganz analogen Knick ver-

riete; die Figur zeigt aber einen ganz stetigen Verlauf der Kurve des Salpetersäurevolumes. Es ist deshalb unwahrscheinlich, daß Orthosalpetersäure in der Lösung vorhanden ist — ein Schluß, der auch vielfach andere Stützen gefunden hat.[96]

Die Zahlen für das Molvolum des Schwefeltrioxydes in den Lösungen von 5—100% SO_3, welche obiger Kurve zugrunde gelegt worden sind, sind die folgenden:

% SO_3	Vol.-Gew.	Molvolum.	% SO_3	Vol.-Gew.	Molvolum.
100	1,984	40,36	60	1,658	27,12
95	2,015	37,60	50	1,517	25,5
90	1,996	35,67	40	1,389	24,0
85	1,915	35,06	30	1,279	21,8
80	1,842	34,32	20	1,178	19,6
75	1,829	31,65	10	1,085	17,2
70	1,790	29,56	5	1,041	16,9

69. Molvolume sehr verdünnter Lösungen. Versucht man weiter die verschiedenen Zahlenreihen der Molvolume verschiedener Stoffe miteinander zu vergleichen, so ist sehr störend, daß die bislang gelieferten Werte fast alle auf Lösungen nach Gewichtsprozenten bezogen, also chemisch nicht vergleichbar sind. Vor allem aber fragt es sich: welche Molvolume soll man mit einander vergleichen, die der verdünnten oder die der konzentrierten Lösungen. Da nun, wie wir gesehen haben, mit zunehmender Konzentration die Molvolume der gelösten Salze alle mehr oder weniger dem Molvolum des reinen Stoffes zustreben, so würde ein Vergleich der konzentriertesten Lösungen sichtlich nichts wesentlich Neues ergeben. Es erscheint deshalb geboten, zum Vergleich die Zahlen der verdünntesten Lösungen heranzuziehen, zumal bei vielen Reihen die Zahlen bei abnehmender Konzentration einem konstanten Werte zustreben. Später werden sich noch andere Gründe ergeben, die es gerechtfertigt erscheinen lassen, die Salzlösungen überhaupt bei starker Verdünnung zu vergleichen. In unserem Falle werden leider gerade bei den verdünnten Lösungen die Resultate am stärksten durch die Fehler beim Bestimmen der Dichte beeinflußt. Es mögen hier die an verdünnten Lösungen beobachteten Molvolume der Kalium- und Natriumhalogenverbindungen wiedergegeben werden, wie sie früher für die festen Salze aufgeführt worden sind (vgl. Seite 85):

(KJ 45,4)	9,3	(NaJ 36,1)
10,3		9,4
(KBr 35,1)	8,4	(NaBr 26,7)
8,4		8,7
(KCl 26,7)	8,7	(NaCl 18,0)

Die in Klammern neben den Formeln stehenden Molvolume sind zunächst kleiner, als die oben mitgeteilten der reinen Salze und zwar bleiben sie der Reihe nach um 8,6; 9,2; 10,7; 7,4; 7,1 und 9,1 Einheiten zurück: ein Wert, der bei der Unsicherheit der Zahlen (um 1 bis 2 Ein-

[96] F. W. Küster und R. Kremann, Z. f. anorgan. Chem. *41*, 1 ff. (1904).

heiten!) als nahe konstant bezeichnet werden kann. Dementsprechend zeigt sich auch die Gesetzmäßigkeit der horizontal und vertikal gebildeten Grenzen: Das Volum der Kaliumsalze ist um einen konstanten Betrag (9,3; 8,4; 8,7) größer, als das der Natriumverbindungen, die Jodide übertreffen die Bromide um 10,3, resp. 9,4 Einheiten, die Bromide ihrerseits die Chloride um 8,4, resp. 8,7 Einheiten.

Bei den verdünnten Lösungen treten nun diese Regelmäßigkeiten sehr viel ausgedehnter zutage, wie bei den reinen Salzen. So zeigten 7 Kaliumsalze gegen die entsprechenden 7 Ammoniumsalze im kristallisierten Zustande die höchst unregelmäßige Differenzenreihe der Kristallvolume:

$$+2{,}3;\ +3{,}2;\ -5{,}3;\ +1{,}6;\ -9{,}1;\ -7{,}8;\ -8{,}3.$$

In Lösung aber ergab sich die regelmäßige Reihe

$$+8{,}7;\ +8{,}2;\ +9{,}3;\ +8{,}6;\ +10{,}8;\ +10{,}5;\ +8{,}3$$

mit dem Mittelwert 9,2.

Die nahe Konstanz dieser Differenzreihen macht es nun augenscheinlich möglich, z. B. die Volume der Ammoniumlösungen aus denen der gleich konzentrierten Kaliumlösungen zu berechnen, lediglich durch Addition jener Differenz. In sehr ähnlichem Verhältnis stehen deshalb auch die spezifischen Gewichte der Lösungen zueinander, eine Beziehung, die schon lange erkannt war und im Gesetz der Moduln[97] ihren angenäherten Ausdruck fand. Dieser Satz lautet: „Man findet die Dichte einer n-fach normalen Salzlösung, wenn man zur Dichte der n-fach normalen Chlorammoniumlösung für Metall und Säurerest das n-fache bestimmter Zahlen, der Moduln, hinzuaddiert".

Die Moduln sind:

$NH_4 = 0{,}0000$; $K = 0{,}0289$; $Na = 0{,}0238$; $Li = 0{,}0078$; $\frac{1}{2}Ba = 0{,}0735$; $\frac{1}{2}Sr = 0{,}0500$; $\frac{1}{2}Ca = 0{,}0282$; $\frac{1}{2}Mg = 0{,}0210$; $\frac{1}{2}Mn = 0{,}0356$; $\frac{1}{2}Zn = 0{,}0410$; $\frac{1}{2}Cd = 0{,}0606$; $\frac{1}{2}Pb = 0{,}1087$; $\frac{1}{2}Cu = 0{,}0434$; $Ag = 0{,}1061$.

$Cl = 0{,}0000$; $Br = 0{,}0373$; $J = 0{,}0733$; $NO_3 = 0{,}0163$; $\frac{1}{2}SO_4 = 0{,}0206$; $C_2H_3O_2 = -0{,}0015$.

Die zugrunde gelegten Dichten der n-fach normalen Salmiaklösungen sind:

für n = 1 : 1,0157; n = 2 : 1,0308; n = 3 : 1,0451; n = 4 : 1,0587; n = 5 : 1,0728.

Für eine dreifach normale (n = 3) Calciumbromidlösung, welche 1½ Mol $CaBr_2$ im Liter hat, berechnet sich demnach

die Grunddichte	= 1,0451
+ 3 mal 0,0282	= 0,0846
+ 3 mal 0,0373	= 0,1119
Summa	= 1,2416,

während 1,2395 gefunden worden ist.

[97] Valson, Compt. rend. *73*, 441 (1874).

Die Molvolume gelöster Salze sind demnach additiver Natur, sie setzen sich zusammen als Summe des Metallvolums und Säurerestvolums. Es ist übrigens stets nur die Summe bekannt, nicht das Verhältnis der Summanden, so daß es nicht möglich ist anzugeben, wie groß die Volume der einzelnen Summanden sind; denn zwischen dem Atomvolum der Metalle in freiem Zustande und in Lösung als Salz besteht keine einfache Beziehung, indem z. B. die Atomvolume der freien Metalle Lithium und Natrium 11,9 und 23,7 sind, während beide Elemente als Salze gelöst gleiche Atomvolume besitzen.

Die Molvolume der gelösten Salze verhalten sich also so, als ob die Metalle (einschließlich Ammonium [NH_4] u. s. w.) und die Säurereste ihnen eigentümliche Volume besäßen, mit denen sie unverändert in die Lösung eingehen, während bei den festen Salzen die Volume keineswegs rein additiv sind, sondern sehr starke individuelle Eigentümlichkeiten aufweisen. Es lag nun nahe, nach dem Grunde der Additivität des Volums der verdünnten Salzlösungen zu forschen, zumal eine analoge Additivität sich hinsichtlich zahlreicher anderer Eigenschaften der Salzlösungen schon lange ergeben hatte — wir werden auf solche noch häufig stoßen, hier sei nur auf die Additivität der analytischen Eigenschaften verwiesen, die dem Chemiker von altersher so geläufig ist, daß sie als „selbstverständlich" hingenommen zu werden pflegt.

Metall und Säurerest zeigen also ganz allgemein in verdünnter Salzlösung gesonderte Eigenschaften — es ist nur logisch, daraus zu schließen, daß sie auch gesondert in der Lösung existieren. Nur so sind Beeinflussungen, spezifische Eigenschaften des Gesamtsalzes, ausgeschaltet. Dieser Schluß ist denn auch gezogen worden, wenn auch erst spät und unter dem Druck gewichtiger Erscheinungen, auf die noch zurückzukommen ist. Die getrennt in den Salzlösungen angenommenen Bestandteile nannte man Ionen, die Metallreste Kationen, die Säurereste Anionen. Noch vorzutragende Gründe lassen annehmen, daß die Kationen positive, die Anionen negative elektrische Ladungen besitzen. Die gemachte Annahme lautet also: „Die Salze (einschließlich der starken Säuren und Basen) sind in verdünnter wässeriger Lösung vorherrschend in elektrisch positiv geladene Kationen und elektrisch negativ geladene Anionen gespalten. Die Eigenschaften der Salzlösungen setzen sich deshalb vorherrschend additiv zusammen aus den Eigenschaften der vom Salze gebildeten Ionen."

Die oben berechneten Molvolume der Salze sind also hiernach immer die Summen der Ionvolume. Sie wurden unter der Annahme berechnet, daß das Wasser mit unverändertem Volum in die Lösung eingegangen sei — eine durchaus willkürliche Annahme. Es ist vielmehr sehr viel wahrscheinlicher, daß die ziemlich konstante Kontraktion beim Lösen von Salz in Wasser wenigstens teilweise herbeigeführt wird durch elektrostatische Wirkungen der elektrisch geladenen Ionen auf das Wasser.[98] Diese Kontraktion ist deshalb als „Elektrostriktion" bezeichnet worden.

Es gibt nun eine große Anzahl von Salzen (im weiteren Sinne), von welchen aus verschiedenen Gründen angenommen werden muß, daß sie in Lösung nur ganz untergeordnet Ionen bilden, größtenteils also als un-

[98] Nernst und Drude, Z. f. physik. Ch. *15*, 79 (1894); siehe auch Carrara, Gaz. chim. ital. *30*, II, 197 (1900).

verändertes Salz in der Lösung sind. Zu dieser Gruppe gehören in erster Linie die als „schwach" bezeichneten Säuren, wie Phosphorsäure und Essigsäure. Die Salze dieser Säuren sind aber normal ionisiert. Wir dürfen deshalb erwarten, daß die Molvolume dieser Säuren sich individuell erweisen, während ihre Salze konstante Differenzen der Molvolume gegen die Molvolume der analogen Salze starker Säuren besitzen. Einige Beispiele zeigen das in sehr lehrreicher Weise:

Molvolume starker und schwacher Säuren und ihrer Salze:

KBr = 35,1;	NaBr = 26,7;	NH_4Br = 44,3;	HBr = 26,2.	
KCl = 26,7;	NaCl = 17,7;	NH_4Cl = 36,9;	HCl = 18,1.	
Differ. = 8,4;	9,0;	7,4;	8,1.	

KNO_3 = 37,1;	$NaNO_3$ = 29,0;	NH_4NO_3 = 46,9;	HNO_3 = 28,0.
KCl = 26,7;	NaCl = 17,7;	NH_4Cl = 36,9;	HCl = 18,1.
Differ. = 10,4;	11,3;	10,0;	9,9.

$KC_2H_3O_2$ = 51,2;	$NaC_2H_3O_2$ = 40,5;	$NH_4C_2H_3O_2$ = 60,5;	$HC_2H_3O_2$ = 51,1.
KCl = 26,7;	NaCl = 17,7;	NH_4Cl = 36,9;	HCl = 18,1.
Differ. = 24,5;	22,8;	23,6;	33,0.

KH_2PO_4 = 43,1;	NaH_2PO = 33,8;	HH_2PO_4 = 46,2.	
KCl = 26,7;	NaCl = 17,7;	HCl = 18,1.	
Differ. = 16,4;	16,1;	28,1.	

Wie nach Vorstehendem zu erwarten, zeigt die erste Gruppe konstante Differenzen im Molvolum der Bromide und Chloride, einschließlich der freien Säuren, denn beide Säuren sind stark. Dasselbe gilt für die zweite Gruppe, da auch Salpetersäure stark ist. Bei der dritten Gruppe erweisen sich die Molvolumdifferenzen der Acetate und Chloride auch gleich, für die freien Säuren aber ist die Differenz um 10 Einheiten größer, denn Essigsäure ist eine schwache Säure. Die letzte Gruppe endlich zeigt das Analoge für die schwache Phosphorsäure. Hier ist die Säuredifferenz um etwa 12 Einheiten zu groß. Daß beide Säuren gerade zu große Volume aufweisen, könnte man darauf schieben, daß infolge des Fehlens der Ionen die Elektrostriktion fehlt. Mit dieser Deutung im Einklange wäre, daß, so weit mir bekannt, die Abweichungen bei allen bisher untersuchten schwachen Säuren in diesem Sinne gefunden worden ist.[99]

70. Wärmeausdehnung flüssiger Gemische. Bezüglich der Wärmeausdehnung flüssiger Lösungen haben sich kaum allgemeine Resultate ergeben. Auch hier sind es wieder die wässerigen Salzlösungen, an denen Regelmäßigkeiten beobachtet worden sind.[100] Wichtige Fingerzeige werden aber zuweilen Unregelmäßigkeiten in der Wärmeausdehnung darstellen. Denn wenn durch Erwärmen Verbindungen in Lösung entstehen oder zerfallen, so werden sich die von der Reaktion her-

[99] Material bei W. Ostwald, J. f. pr. Ch. (2) *18*, 353 (1878).
[100] Vergl. W. Ostwald, Allgemeine Chemie (2) *1*, 791 ff.

rührenden Volumänderungen der Wärmeausdehnung superponieren und sie so unregelmäßig machen. So ist die merkwürdige Tatsache, daß sich Wasser bei Temperaturen unter 4° C. durch Erwärmen zusammenzieht, dahin gedeutet worden, wohl mit Recht, daß bei tiefer Temperatur vorhandene komplexe Molekeln durch Wärmezufuhr unter Volumverminderung zerfallen. Ferner hat aus der Wärmeausdehnung wässeriger Salpetersäurelösungen auf die Existenz der Hydrate $HNO_3 . 3\,H_2O$ und $HNO_3 . H_2O$ in diesen Lösungen geschlossen werden können.[101] In beistehender Figur 13 ist der Zusammenhang von Volumänderung und Temperaturänderung für Salpetersäurelösungen in der Abhängigkeit von der Konzentration graphisch dargestellt, und zwar ist der Gehalt der Lösung an Säure, in Molprozenten, als Abszisse, die Volumänderung pro 15° Temperaturänderung als Ordinate eingezeichnet. Alle drei Kurven zeigen übereinstimmend bei 25 und bei 50 Molprozent Säure Unstetigkeit, woraus auf die Existenz der oben angeführten Hydrate in den Lösungen zu schließen ist.

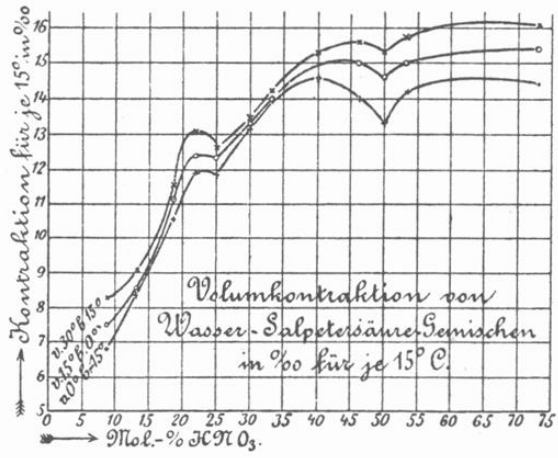

Fig. 13.
Volumverhältnisse wässeriger Salpetersäurelösungen.

71. Lichtabsorption flüssiger Gemische, Farbe von Lösungen. Die Erscheinung der Lichtabsorption ist eine gegen Eingriffe verschiedenster Art sehr empfindliche Eigenschaft, die deshalb ein gutes Hülfsmittel zur Erforschung sonst schwer zugänglicher Gebiete, wie der Zustand der Stoffe in Lösung, abgeben könnte; doch sind auch hier bislang nur an Salzlösungen weitergehende Resultate erzielt worden.

Die Lichtabsorption farbiger Stoffe wird sehr häufig durch Zusatz farbloser Stoffe sehr stark verändert, ohne daß der Grund hierfür zutage tritt. So erscheint Jod, gelöst in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, violett, etwa wie Joddampf, gelöst in Alkohol, Wasser oder Äther, aber braun. Daß aber noch feinere Unterschiede in den Absorptionsverhältnissen der Jodlösungen bestehen, zeigt Untersuchung mit dem Spektralapparat.[102] Die Unterschiede können deshalb auch nicht aus verschiedener Molekulargröße des gelösten Jodes erklärt werden.[103] Vielleicht spielt die Addition von Molekeln des Lösungsmittels an die Jodmolekeln hier eine Rolle, doch ist Sicheres hierüber nicht zu sagen.

Vergleicht man die Absorptionsspektren eines farbigen Stoffes in farblosen Lösungsmitteln miteinander, so zeigt sich als allgemeine, jedoch

[101] F. W. Küster und R. Kremann, Z. f. anorg. Ch. *41*, 32 (1904).
[102] Vaubel, J. pr. Chem. (2) *63*, 381 (1901).
[103] Beckmann und Stock, Z. f. physik. Ch. *17*, 106 (1895).

nicht ausnahmefreie Regel, daß mit steigendem Brechungsvermögen des Lösungsmittels die Absorptionsstreifen nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben werden (KUNDT'sche Regel).

Desto umfassender sind nun aber die Gesetzmäßigkeiten, welche bezüglich der Farbe von Salzlösungen erkannt worden sind: sie lassen sich ableiten aus der schon weiter oben gemachten Annahme, daß die Salze in verdünnter wässeriger Lösung in Ionen zerfallen sind, daß sie deshalb Eigenschaften zeigen, die additiv aus den Ioneneigenschaften zusammengesetzt sind. Verdünnte Salzlösungen zeigen die Farben der aus *B* den Salzen entstandenen Ionen.[104] So ist in wasserfreiem Zustande Kupfersulfat weiß, Kupferchlorid gelbbraun und Kupferbromid schwarzviolett, alle drei Salze besitzen also wasserfrei verschiedene, durchaus individuelle Färbungen, in verdünnter, wässeriger Lösung aber sind sie alle ganz gleich grünlich-hellblau, sie zeigen die Farbe des Kupferions, da die Anionen SO_4, Cl und Br farblos sind. Dieselbe Farbe zeigen nun auch alle anderen Lösungen, die das Cupriion enthalten. Wir können hieraus rückwärts sofort einen sehr wichtigen Schluß ziehen: Lösungen, die zwar kupferhaltig, doch nicht die Farbe, die Absorptionsstreifen, des Kupferions aufweisen, enthalten keine Kupferionen, das Kupfer muß deshalb hier in einer anderen Form vorliegen, in der es Kupferionen zu bilden nicht imstande ist. Die spektralanalytische Untersuchung von Salzlösungen ist deshalb ein vorzügliches und sehr empfindliches Mittel, um zu erkennen, welche Ionen von den fraglichen Salzen gebildet werden. Das schon mit bloßem Auge erkennbare Auftreten von Ionenfarben ist aber ebenfalls ein viel angewandtes Hülfsmittel, um das Eintreten bestimmter Reaktionen zu erkennen. Hierher gehört in erster Linie die Anwendung der Farbindikatoren in der Maßanalyse — Verhältnisse, auf die an anderer Stelle noch ausführlich einzugehen ist.

72. Lichtbrechung flüssiger Gemische. Im Kapitel über die Lichtbrechung flüssiger Stoffe hatte sich gezeigt, daß die Molekularrefraktion eine ganz vorwiegend additive Eigenschaft ist. Es kann deshalb nicht überraschen, daß sich auch die Lichtbrechung flüssiger Gemische mit sehr großer Annäherung als additiv erwiesen hat. Die spezifische Refraktion von Flüssigkeitsgemischen läßt sich in der Tat so genau aus den Refraktionen der Komponenten nach der Mischungsregel berechnen, daß die Beziehung mit sehr gutem Erfolg analytische Anwendung findet.[105] n und d seien Brechungsvermögen und Dichte des flüssigen Gemisches, n_1 und d_1 bedeuten dasselbe für die erste, n_2 und d_2 dasselbe für die zweite Komponente. Bestehe ferner die Mischung aus p Gewichtsprozent der ersten und 100—p Gewichtsprozent der zweiten Komponente, so gilt nach obigem die Beziehung

$$\frac{n-1}{d} = \frac{n_1-1}{d_1} \cdot \frac{p}{100} + \frac{n_2-1}{d_2} \cdot \frac{100-p}{100}$$

oder

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} \cdot \frac{1}{d_1} \cdot \frac{p}{100} + \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} \cdot \frac{1}{d_2} \cdot \frac{100-p}{100}$$

---

[104] Siehe besonders W. OSTWALD, Z. f. physik. Ch. *9*, 579 (1892); J. WAGNER, Z. f. physik. Ch. *12*, 314 (1893).

[105] LANDOLT, Annalen, Supplem. *4*, 1 (1865); PULFRICH, Z. f. physik. Ch. *4*, 161 (1889); BUCHKREMER, Z. f. physik. Ch. *6*, 161 (1890); SCHÜTT, Z. f. physik. Ch. *9*, 349 (1892).

und zwar gibt letzterer Ausdruck meist noch besseren Anschluß der Rechnung an die Versuche, als der einfachere erstere.

Hat man nun z. B. eine nach unbekanntem Verhältnis hergestellte Mischung zweier Flüssigkeiten, von welchen man die Brechungsvermögen n_1 und n_2 sowie die Dichten d_1 und d_2 kennt oder bestimmen kann, so kann man jederzeit auch n und d der Mischung bestimmen. Dann ist in obigen Ausdrücken nur noch p unbekannt, so daß es berechenbar ist; das heißt aber, man kann den Prozentgehalt der Mischung an den Komponenten aus dem experimentell bestimmbaren Brechungsvermögen und der Dichte ableiten. Diese analytische Methode macht also die oft unmögliche Trennung der Komponenten entbehrlich, und ist zudem bequem und meist sehr genau.

Da nun obige Gleichungen für alle Konzentrationsverhältnisse gelten, so gestatten sie auch aus jeder Messung mit großer Genauigkeit auf den Fall zu extrapolieren, daß $p = 100$ ist, daß also der betreffende Stoff rein vorliegt. Das ist von Wichtigkeit für den sehr häufigen Fall, daß man diesen Stoff nicht in reinem, flüssigem Zustande untersuchen kann, weil er so nicht herstellbar ist. Man kann also die spezifische Refraktion eines reinen Stoffes berechnen, wenn man die spezifische Refraktion einer Mischung dieses Stoffes mit einem zweiten Stoffe, die spezifische Refraktion des zweiten Stoffes und die gewichtsprozentische Zusammensetzung der Mischung kennt resp. bestimmt hat. Es ist dann

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_2} \cdot \frac{100 - p}{100}\right) \cdot \frac{100}{p}.$$

Erst hierdurch ist es möglich geworden, die Untersuchungen über den Zusammenhang von spezifischer Refraktion und chemischer Konstitution auch auf die kristallisierten Stoffe auszudehnen. Die Brechungsverhältnisse der kristallisierten Stoffe selbst können jedoch nicht aus der Formel mit genügender Annäherung berechnet werden[106], vielmehr ergibt obige Extrapolation die Eigenschaft des Stoffes im flüssig gedachten Zustande.

Das Brechungsvermögen verdünnter Salzlösungen erweist sich wieder als ausgesprochen additiv. Z. B. sind die konstanten Differenzen der Refraktionsäquivalente zwischen starken Säuren und ihren Kaliumsalzen 4,4; zwischen Kalium- und Natriumsalzen 3,4 u. s. w. Die schwachen Säuren unterscheiden sich aber von ihren Kaliumsalzen durch beträchtlich größere und schwankendere Differenzen — Beziehungen, welche wieder verständlich erscheinen durch die Annahme, daß die Salze, die starken Säuren und die starken Basen in verdünnter Lösung (fast vollständig) in Ionen zerspalten sind. Da der Unterschied des Refraktionsäquivalentes zwischen schwachen Säuren und ihren Salzen um durchschnittlich 2,2 Einheiten größer ist, als der zwischen starken Säuren und ihren Salzen, so kann man schließen, daß das Refraktionsäquivalent einer Säure durch den Übergang in den Ionenzustand um 2,2 Einheiten anwächst.[107]

---

[106] F. Schütt, Z. f. physik. Ch. *5*, 349 (1890)

[107] Gladstone, Philos. Mag. (5) *20*, 481 (1886); Le Blanc, Z. f. physik. Ch. *4*, 553 (1889).

73. Das Drehungsvermögen flüssiger Gemische. In dem Kapitel „Drehung der Polarisationsebene durch flüssige Stoffe" ist angegeben, daß das molekulare Drehvermögen [m] für die Verbindungen, welche nur gelöst untersucht werden können, zu berechnen ist nach der Formel

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

worin p das Gewicht des gelösten Stoffes (in Grammen), v das Volum der Lösung (in ccm), $\frac{p}{v}$ also die Konzentration ist. Soll nun hiernach [m] als charakteristische Größe des fraglichen Stoffes gefunden werden, was doch beabsichtigt ist, so ist augenscheinlich vorausgesetzt, daß sich das molekulare Drehvermögen von der zufällig gewählten Konzentration unabhängig erweist. Das ist aber eine Voraussetzung, die selten, ganz streng wohl nie zutrifft. Ebenso ändert sich, wie schon Biot, der Entdecker des Drehvermögens, gefunden hatte (1838), das Drehvermögen nicht nur mit der Konzentration, sondern auch mit dem Lösungsmittel. Ferner kann das molekulare Drehvermögen durch das Lösungsmittel geradeso gut erhöht wie erniedrigt, ja sogar im Vorzeichen geändert werden, so daß hier in der Tat sehr verwickelte Verhältnisse vorliegen. Das Drehvermögen erweist sich also in jeder Hinsicht als eine gegen allerhand Einflüsse sehr empfindliche Eigenschaft, deren Studium die wertvollsten Fingerzeige geben kann.

Von Landolt[108] wurde zuerst die Frage systematisch bearbeitet, ob man die Einflüsse von Konzentration und Lösungsmittel auf das Drehvermögen gelöster Stoffe in irgend einer Weise eliminieren könne, so daß das Drehvermögen der reinen Substanz zum Vorschein komme. Für Lösungen von Linksterpentinöl in Essigsäure, Benzol und Alkohol erhielt Landolt z. B. Resultate, die in beistehender Figur 14 graphisch dargestellt sind. Die Menge des Lösungsmittels der untersuchten Lösungen ist in Prozenten q als Abszisse eingetragen, die aus den Messungen berechnete spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20°}$ als Ordinaten. Die Drehung des reinen Terpentinöles war zu — 37,01° ermittelt worden, und es ist evident, daß die durch die gefundenen Punkte der Figur gelegten Kurven zwanglos nach dem Punkte 37,0° konvergieren. Zur Berechnung aus Beobachtungen kann man die Drehung durch die Formeln

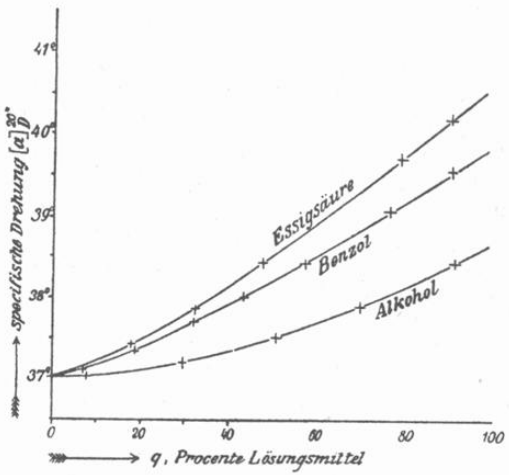

Fig. 14.
Spezifische Drehung des Linksterpentinöles in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Konzentrationen.

[108] Lieb. Ann. *189*, 241 (1877). Hierzu, wie überhaupt zum Kapitel „Drehvermögen" ist Ausführliches zu finden in Landolts erschöpfender Monographie „Das optische Drehvermögen," 2. Aufl. 1898.

$$[\alpha] = A + Bq$$

oder

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2$$

darstellen, worin q, wie oben, das Lösungsmittel in Prozenten angibt. Hat man die Konstanten A, B und C der Gleichung aus mehreren Messungen an verschieden konzentrierten Lösungen abgeleitet, so ergibt sich für die reine Substanz $[\alpha] = A$, indem q, die Menge des Lösungsmittels, gleich Null gesetzt wird. Die so erlangte Sicherheit ist groß, wenn man von sehr verschieden konzentrierten Lösungen ausgehen kann, sie ist aber naturgemäß geringer, wenn man sich z. B. infolge Schwerlöslichkeit des Körpers auf verdünnte Lösungen beschränken muß. Für Kampher z. B. ergeben sich schon Differenzen bis zu 2°, obwohl hier die Lösungen noch 50prozentig gemacht werden können. Es ist deshalb durchaus notwendig, bei Angaben über das Drehungsvermögen stets anzugeben, in welchem Lösungsmittel und bei welcher Konzentration die Messungen ausgeführt worden sind, also z. B.

Laurineen-kampher { (Alkohol 98 Vol.-%; c = 25,35) $[\alpha]_D^{20} = +44{,}90°$.
{ (Eisessig, p = 39,72; $d_4^{20} = 1{,}0113$) „ $= +47{,}18°$.

Die Unstimmigkeit beider Zahlen, 44,90° und 47,18°, zeigt, wie notwendig die näheren Angaben sind.

Es ist wohl kaum notwendig zu betonen, daß bei dem Vergleich des Drehungsvermögens verschiedener Stoffe nur Zahlen verglichen werden können, welche sich auf die unvermischten, reinen Stoffe beziehen.

Andererseits gibt es nun aber auch Stoffe, bei welchen die spezifische Drehung von Änderung der Konzentration fast unabhängig erscheint, so daß z. B. die Bestimmung der Drehung einer Lösung eines solchen Stoffes ohne weiteres als bequeme analytische Methode zur Gehaltsbestimmung dienen kann. Ein solcher Stoff ist z. B. der Rohrzucker[109] in wässeriger Lösung.

Es liegt nun nahe zu fragen, auf welche Gründe wohl der Wechsel der spezifischen Rotation mit Konzentration und Lösungsmittel zurückzuführen sein mag. Man wird geneigt sein, im allgemeinen zunächst an Änderung des Molekularzustandes des aktiven Stoffes (Bildung oder Zerfall komplexer Molekeln) oder an mit der Verdünnung und der Natur des Lösungsmittels wechselnde Addition von Lösungsmittelmolekeln an die aktiven Molekeln zu denken — eine Idee, für die man bei Durchmusterung des vorliegenden Zahlenmaterials in der Tat gute Stützen findet.[110] Im allgemeinen wird aber zur Erklärung der Erscheinungen auch die Annahme genügen, daß in den Gleichgewichtsverhältnissen der aktiven Molekel selbst durch Zwischenlagerung der sonst indifferenten Molekeln des Lösungsmittels Änderungen herbeigeführt werden. Diese Änderungen können sich auf den Abstand der Atome in der Molekel, auf eine Verschiebung ihrer gegenseitigen Lage oder die Art der Atomschwingungen beziehen, alles Einflüsse, die vermutlich bezüglich des Drehvermögens sehr bemerkbar sein würden.[111]

Da das Drehvermögen gelöster Stoffe ganz allgemein von Menge und Natur des Lösungsmittels abhängt, so ist es verständlich, daß auch Zu-

[109] Tollens und Schmitz, Berichte *10*, 1403 und 1414 (1877).
[110] Freundler, Ann. chim. phys. (7) *4*, 256 (1895).
[111] Vergl. Landolt, „Das Drehvermögen" (2), S. 210.

satz dritter Stoffe das Drehvermögen beeinflußt — eine Tatsache, welche im Hinblick auf die quantitative Bestimmung des Zuckers in Rübensäften von großer praktischer Bedeutung ist. Zusätze mancher, an sich indifferenter Stoffe wirken aber nun individuell so stark, daß man direkte chemische Reaktionen zwischen den drehenden Stoffen und den Zusätzen annehmen muß. Ja, diese Reaktionen verlaufen stellenweise so vollständig, daß die dadurch hervorgerufenen Drehungsänderungen zur quantitativen Bestimmung der dritten Stoffe benutzt werden können. So kann man den Prozentgehalt einer Borsäurelösung dadurch bestimmen, daß man eine bestimmte Weinsäuremenge in ihr auflöst und die Drehung mißt.[112]

74. Drehungsvermögen verdünnter Salzlösungen. Das Drehvermögen von Salzlösungen erfordert auch hier wieder besonderes Interesse, es muß, wie die Absorptionsverhältnisse, ein sehr empfindliches Prüfungsmittel sein, ob die Annahme zulässig ist, die Salze seien in Lösung in Jonen zerfallen. Als Beispiel mögen hier die Drehvermögen von einer Anzahl Weinsäureverbindungen aufgeführt werden, und zwar von Salzen und von Nichtsalzen:

d-Weinsäure (in Wasser)	$[\alpha]_D^{20°} = +\ 14{,}4°$
d-weins. Kalium, saures	„ $= +\ 22{,}6°$
d-weins. Natrium, saures	„ $= +\ 22{,}1°$
d-weins. Kalium, neutrales	„ $= +\ 28{,}5°$
d-weins. Natrium, neutrales	„ $= +\ 27{,}9°$
d-weins. Kalium-Natrium	„ $= +\ 29{,}7°$
d-weins. Methyl	„ $= +\ 2{,}4°$
d-weins. Irobutyl	„ $= +\ 19{,}9°$
d-Diacetylweinsäure	„ $= -\ 23°$
d-diacetylweins. Methyl	„ $= -\ 14{,}3°$
d-diacetylweins. Isobutyl	„ $= +\ 10{,}3°$
d-Dibenzoylweinsäure	„ $= -\ 117°$
d-dibenzoylweins. Methyl	„ $= -\ 88{,}8°$
d-dibenzoylweins. Isobutyl	„ $= -\ 42{,}0°$
d-Weinsäuremethylimid	„ $= +\ 193°$
d-Weinsäureäthylimid	„ $= +\ 166°$.

Diese noch leicht zu vermehrenden Beispiele zeigen deutlich folgendes:

Die nicht salzartigen Weinsäurederivate haben individuelles, sehr veränderliches Drehungsvermögen, mit bald positivem, bald negativem Vorzeichen.

Die Salze der Weinsäure zerfallen in zwei Gruppen: Die sauren Tartrate besitzen unter sich nahe gleiche Drehvermögen von rund $+\ 22\frac{1}{2}°$; die neutralen Tartrate zeigen analog Drehvermögen um 29° herum. Es kommen hierin die Drehvermögen des sauren und des neutralen Weinsäureions zum Ausdruck. Daß die Weinsäure selbst ein hiervon abweichendes, individuelles Drehvermögen besitzt, ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß sie eine schwache Säure ist, also keine (größere Menge von) Jonen bildet.

---

[112] H. Landolt, Ber. 1888, 191.

Optisch aktive Basen, z. B. Alkaloïde, bilden mit den verschiedensten Säuren Salze, die in Lösung alle dasselbe Drehvermögen zeigen, nämlich dasjenige des von der Base gebildeten Kations, das vom Drehvermögen der freien Base sehr verschieden sein kann. So hat z. B. Strychnin in Chloroform (c = 4) das Drehvermögen $[\alpha]_D = -130°$, neun Strychninsalze aber zeigten das Drehvermögen $-34{,}1$; $-34{,}1$; $-34{,}4$; $-33{,}9$; $-34{,}0$; $-34{,}0$; $-33{,}1$ und $-33{,}9$. Es ist also nahezu konstant.

Die Regel der Additivität der Eigenschaften verdünnter Salzlösungen verlangt nun auch, daß das Drehvermögen von Salzen, die ein aktives Kation und ein aktives Anion bilden, gleich der Summe sei des Kationdrehvermögens und des Aniondrehvermögens, natürlich gebildet unter Berücksichtigung der Vorzeichen. Der Versuch bestätigt diese Forderung der Theorie[113], denn es ist z. B. für das

Morphinkation	$[M]_D = -371°$
α-Bromkamphersulfonsäureanion	„ $= +271°$
Summe	$[M]_D = -100°$;

gefunden aber wurde für α-bromkamphersulfonsaures Morphin $[M]_D = -100$ bis $-101°$.

Schließlich soll noch darauf hingewiesen werden, daß Drehvermögen von Jonen in wässeriger Lösung starke Abhängigkeit von der Verdünnung zeigen können, was (außer von der Änderung des Grades der Jonenspaltung, worauf erst näher einzugehen ist) von fortschreitender Hydrolyse, Spaltung durch Wasserwirkung, herrühren kann. Analog der oben erwähnten Borweinsäure entsteht auch eine komplexe Arsenylweinsäure[114] von sehr starkem Drehvermögen, das aber beim Verdünnen der Lösung immer kleiner wird, wie folgende Zahlen zeigen:

v	$Na(AsO)C_4H_4O_6$	$NH_4(AsO)C_4H_4O_6$
2	$[M]_D = +224°$	$[M]_D = +230°$
4	„ $= 185°$	„ $= 186°$
8	„ $= 131°$	„ $= 132°$
16	„ $= 79°$	„ $= 80°$
32	„ $= 63°$	„ $= 63°$.

Unter v stehen die Liter, in welchen je ein Mol der beiden Salze gelöst ist. Für die konzentrierteren Lösungen, namentlich für die ½normale, machen sich noch geringe individuelle Unterschiede beider Salze bemerkbar, die bei der $^1/_{32}$ normalen Lösung verschwunden sind. In dieser Lösung tritt das $[M]_D$ des Weinsäureions, 63°, hervor, hier ist also die komplexe Arsenylweinsäure vollständig in ihre Komponenten gespalten.

Diese Beispiele sind sehr geeignet zu zeigen, wie das Drehungsvermögen als Hülfsmittel zur Erforschung von Zuständen und Vorgängen in Lösung benutzt werden kann.

75. Spezifische Wärme flüssiger Gemische. Die spezifische Wärme flüssiger Gemische ist in mehr oder weniger großer Annäherung

---

[113] Walden, Z. f. phys. Ch. *15*, 206 (1894).
[114] Hädrich, Z. f. phys. Ch. *12*, 494 (1893).

berechenbar aus der spezifischen Wärme der Komponenten und der prozentischen Zusammensetzung:

$$s = s_1 \frac{p}{100} + s_2 \frac{100 - p}{100},$$

worin ist s; s_1 und s_2 die spezifische Wärme der Mischung, der ersten und der zweiten Komponente, p der Prozentgehalt der Mischung an der ersten Komponente. Für eine Mischung von Schwefelkohlenstoff und Chloroform z. B. stimmen die berechneten und die gefundenen Zahlen innerhalb der Versuchsfehler überein, für andere Gemische sind die Abweichungen oft recht groß, mehr als 10%, ohne daß sich Gesetzmäßigkeiten angeben ließen. Interessant sind die Mischungen von Wasser und Alkohol, weil solche mit 0—36% Alkohol eine höhere spezifische Wärme haben, als Wasser. Übrigens zeigt sich bei vielen Gemischen ein gewisser Parallelismus zwischen der beim Mischen der Flüssigkeiten zu beobachtenden Volumkontraktion und der spezifischen Wärme des fertigen Gemisches: je größer die Kontraktion ist, um so größer ist in der Regel die spezifische Wärme.

Besonderes Interesse verdienen auch hier wieder die wässerigen Salzlösungen. Eine für die praktische Kalorimetrie wichtige Regel mag hier gleich angegeben werden: die Wärmekapazität verdünnterer Salzlösungen kann meist mit genügender Genauigkeit gleich der Wärmekapazität des in ihnen enthaltenen Wassers gesetzt werden. Aus dieser Regel ist schon ein allgemeiner Satz zu entnehmen: Die spezifische Wärme von Salzlösungen ist meist kleiner, als die nach vorstehender Formel aus derjenigen der Bestandteile berechnete; doch gibt es hiervon auch Ausnahmen. Ferner hat sich ergeben, daß bei sehr vielen Salzlösungen die Wärmekapazität eine additive Eigenschaft ist, wie es die Jonenspaltung der Salze erwarten läßt, doch sind in vielen Fällen noch andere, bislang unangebbare Einflüsse superponiert, so daß die Additivität der Eigenschaft überdeckt wird.

76. Oberflächenspannung flüssiger Gemische. Bezüglich wässeriger Lösungen von Alkoholen und Säuren hat schon E. Duclaux[115] den sehr einfachen Satz gefunden: „Die Prozentgehalte solcher Lösungen, welche gleiche Oberflächenspannung besitzen, stehen zueinander in konstantem Verhältnis." Die Versuche sind mit diesem Satz in der Tat in glänzender Übereinstimmung, doch haben sich Beziehungen zu chemischen Verhältnissen nicht ergeben. Bezüglich der Salzlösungen hat sich, wie zu erwarten stand, gezeigt, daß für die stark ionisierten die Oberflächenspannung eine in erster Linie additive Eigenschaft ist.

Innere Reibung flüssiger Gemische. Auch für die innere Reibung flüssiger Gemische sind einige Gesetzmäßigkeiten gefunden worden. So zeigt die homologe Reihe der Fettsäuren und ihrer Salze in wässeriger Lösung die Eigentümlichkeit, daß die innere Reibung mit steigendem Molgewicht zunimmt, erst schnell, dann immer langsamer. In der Reihe HCl, $HClO_3$, $HClO_4$ und ihrer Salze nimmt umgekehrt die Reibung

[115] Ann. chim. phys. (5) *8*, 76 (1878).

mit dem Molgewicht ab. Im allgemeinen erweist sich die Reibung der verdünnten Salzlösungen als additive Eigenschaft. So steigt z. B. die Reibung bei sehr vielen Metallsalzen ganz allgemein in der Reihenfolge Nitrat, Chlorid, Sulfat. Für die Metallionen hat sich die Beziehung ergeben, daß in den Gruppen der verwandten Kationen die Reibung mit steigendem Atomgewicht fällt.

77. Die elektrische Leitfähigkeit flüssiger Gemische. Ebenso wie geschmolzene Metalle sich als Leiter erster Klasse erweisen, ist das auch mit geschmolzenen Metallgemischen der Fall, doch hat die Erscheinung bisher kein sonderliches Interesse für den Chemiker erlangt.

Viel wichtiger ist der Umstand, daß sich aus nichtmetallischen festen, flüssigen und gasförmigen Komponenten zahlreiche flüssige Gemische herstellen lassen, die schon bei Zimmertemperatur mehr oder weniger gut, oft sehr gut leiten, obwohl ihre Komponenten so gut wie völlige Nichtleiter sind. In erster Linie kommen hier nun wieder die wässerigen Lösungen der Salze, einschließlich der Basen und Säuren in Betracht, also dieselben Lösungen, die wir schon so häufig eine Ausnahmestellung einnehmen sahen, hauptsächlich insofern, als sich ihre Eigenschaften (Volume, Lichtabsorption, Lichtbrechung, Drehung, analytisches Verhalten u. s. w.) oft sehr vollständig als additive gezeigt hatten. Durch Kombination der Eigenschaften verschiedener Salzlösungen hatte sich ergeben, daß die beobachteten Eigenschaften aufzufassen seien als solche näherer Bestandteile der Salze, als welche einerseits die Metalle, andererseits die Säurereste zu gelten hatten. Diese Bestandteile waren als Kationen und Anionen, zusammen als Jonen bezeichnet worden. Es zeigt sich nun, daß alle Lösungen, welche Joneneigenschaften verraten, auch die Elektrizität leiten, ja, daß sie um so besser leiten, je vollständiger die Eigenschaften als Summe von Joneneigenschaften darstellbar sind. Die Annahme liegt deshalb nahe, daß die allgemeine Fähigkeit solcher Lösungen zu leiten gerade eine allgemeine Eigenschaft von Jonen sei. Noch eine andere Tatsache stützt diese Annahme: es zeigt sich nämlich, daß die Lösungen die Elektrizität in ganz anderer Weise leiten als die Metalle. Während letztere, die Leiter „erster Klasse", die Elektrizität befördern, ohne sich selbst zu bewegen oder sonst zu verändern — abgesehen von einer gewissen Erwärmung — findet in den Lösungen, den „Leitern zweiter Klasse", mit der Verschiebung der Elektrizität gleichzeitig und untrennbar verbunden eine Verschiebung von Stoffen statt: und zwar lehrt eine diesbezügliche Untersuchung, daß die Stoffe, welche sich beim Stromdurchgang in den Lösungen verschieben, gerade die aus verschiedenen Gründen in den Lösungen angenommenen Jonen sind. In den Salzlösungen, die wir als „Elektrolyte" bezeichnen, bewegt sich die Elektrizität zugleich mit den Jonen. Ferner hat sich ergeben, daß die Kationen ganz allgemein und untrennbar mit dem positiven, die Anionen mit dem negativen Strome wandern. Somit liegt es nahe, anzunehmen, daß die Kationen die Träger der positiven Elektrizität, die Anionen die Träger der negativen Elektrizität sind. Die Jonen wären demnach mit Elektrizität versehene, elektrisch geladene Spaltungsprodukte der Salze. Es erscheint deshalb notwendig, die Jonen auch in der chemischen Zeichensprache von gewöhnlichen, elektrisch neutralen

Atomen oder Atomgruppen zu unterscheiden, und zwar ist es Brauch, positive Elektrizität durch einen Punkt ˙, negative durch einen Strich ′ zu bezeichnen. So enthielte die Kaliumchloridlösung das Kaliumkation $K^{\cdot}$ und das Chloranion Cl', die Ammoniumnitratlösung das Ammoniumkation $NH_4^{\cdot}$ und das Nitratanion NO_3'. K würde aber im Gegensatz hierzu das Kaliumatom bedeuten, wie es im Kaliumdampf vorliegt, Cl das Chloratom, wie es neben Chlormolekeln Cl_2 bei sehr hohen Temperaturen im Chlorgas vorhanden ist, während die elektrisch neutralen Atomgruppen NH_4 und NO_3 überhaupt nicht bekannt sind.

78. Die Ionen als Elektrizitätsverbindungen. Es liegt nichts im Wege, die Jonen direkt als Verbindungen von Atomen oder Atomgruppen mit Elektrizität aufzufassen. Eine Forderung dieser Auffassung wäre, daß für diese „Elektrizitätsverbindungen" so gut wie für alle anderen Verbindungen das Gesetz der konstanten und multiplen Verbindungsgewichte gültig sei. Diese Forderung entspricht denn auch durchaus den Tatsachen; denn geradeso, wie 107,93 Teile Silber und 200,0 Teile Quecksilber gleiche Mengen (35,45 Teile) Chlor binden, geradeso transportieren 107,93 Teile Silber und 200,0 Teile Quecksilber gleiche Mengen positiver Elektrizität, wenn der Elektrolyt ein Quecksilberoxydulsalz enthält. Liegt aber ein Quecksilberoxydsalz in der Lösung vor, so bewegt sich mit der gleichen Elektrizitätsmenge nur die Hälfte Quecksilber, also 100,0 g. Um anzudeuten, daß das Quecksilberatom der Merkurisalze doppelt soviel Elektrizität gebunden hält, als das Quecksilberatom der Merkurosalze, schreibt man: Merkuroion $Hg^{\cdot}$; Merkuriion $Hg^{\cdot\cdot}$.

Diese Auffassung der Jonen als Elektrizitätsverbindungen von Atomen und Atomgruppen beseitigt nun sofort gewisse Einwendungen, die anfangs gegen die Annahme von Jonen in den Salzlösungen erhoben wurden. Man sagte z. B., wenn sich Kaliumchlorid in Wasser in das Kaliumion und das Chlorion spalten soll, so müßten die nun freien Atome Kalium und Chlor sofort ihre spezifischen Eigenschaften geltend machen, das Kalium müßte mit dem Wasser stürmische Umsetzung unter Wasserstoffentwicklung geben, das Chlor aber würde teils mit dem Wasser reagieren, teils als freies Gas auftreten. Dieser Einwand wäre zulässig gewesen, wenn die Jonenspaltung nach der Gleichung

$$KCl = K + Cl$$

erfolgen sollte, es war aber nicht das, sondern etwas ganz anderes behauptet worden, nämlich die Spaltung nach der Gleichung

$$KCl = K^{\cdot} + Cl',$$

von den Verbindungen $K^{\cdot}$ und Cl' kann aber niemand mehr die Eigenschaften der freien Elemente erwarten, gerade so wenig, wie man die Eigenschaften des Elementes Chlor im Chlorkalium oder Chlormethyl zu finden erwartet. —

Ehe nun weiter auf die elektrische Leitfähigkeit flüssiger Gemische, speziell der Salzlösungen, eingegangen wird, erscheint es zweckmäßig, einige Grundlehren und Definitionen der Elektrizitätslehre näher vorzutragen; denn wenn diese auch eigentlich in das Gebiet der

Physik gehören, so sind sie einerseits für den Chemiker unentbehrlich, andererseits dürfen sie erfahrungsgemäß nicht immer als bekannt und geläufig vorausgesetzt werden.

79. Vorstellungen über das Wesen der Elektrizität. Zur Erklärung der elektrischen Erscheinungen hatte man in früheren Jahren die Hypothese aufgestellt, es gebe zwei verschiedene, vollkommen elastische und gewichtslose Fluida, mit der besonderen Eigenschaft, daß sich die Teilchen desselben Fluidums gegenseitig abstoßen, während die Teilchen des einen Fluidums die des anderen anziehen.

Die Annahme derartiger Fluida war lange Zeit hindurch eine sehr brauchbare Arbeitshypothese und sie schuf eine einheitliche Nomenklatur, die dauernd beibehalten worden ist. Im Sinne der Fluida spricht man auch heute noch vom „Fließen" oder „Strömen" der Elektrizität, vom „Gefälle des elektrischen Stromes" u. s. w.

Nach Ansicht der „Dualisten", welche zwei Fluida annehmen, ist ein Körper unelektrisch, wenn er gleich viel von jedem Fluidum enthält. Die beiden Fluida neutralisieren sich dann gegenseitig in ihrer Wirkung. Ist aber das eine oder das andere Fluidum im Überschuß vorhanden, so erscheint der Körper elektrisch. Wenn ein unelektrischer Körper elektrisch werden soll, so muß es gleichzeitig ein anderer Körper im gleichen Grade aber umgekehrten Sinne werden. Wenn eine anfangs elektrisch neutrale Glasstange mit einer ebenfalls elektrisch neutralen Kautschukplatte gerieben wird, so findet eine andere Verteilung der Elektrizität statt: die Glasstange enthält nun einen Überschuß von positiver, die Kautschukplatte einen solchen von negativer Elektrizität.

Im Gegensatz zu den „Dualisten" standen die „Unitarier", welche nur ein elektrisches Fluidum annahmen. Als elektrisch neutral galten dem Unitarier alle Körper, welche das normale Durchschnittsquantum des einen Fluidums enthielten, während ein Überschuß an Fluidum den positiv, ein Mangel den negativ elektrischen Zustand hervorrief. Die unitarische Hypothese fand gewisser Schwierigkeiten wegen keine allgemeine Anerkennung, aber ebenso wenig vermochte die dualistische auf die Dauer zu befriedigen. Es sind deshalb noch andere Anschauungen über das Wesen der Elektrizität ausgebildet worden, namentlich war man bestrebt, die elektrischen Erscheinungen aufzufassen als Schwingungen entweder der kleinsten materiellen Teile der Körper oder auch der Teilchen des Lichtäthers, von dem man ja annahm und annimmt, daß er alles durchdringt, Körper und leeren Raum. Die Auffassung, die Elektrizität sei ein Fluidum, also ein — wenn auch gewichtsloser — Stoff, kann man als die chemische Auffassung der Elektrizität bezeichnen, welcher die mechanische Auffassung als Schwingungserscheinung gegenübersteht. Letztere ist in neuerer Zeit sehr in Aufnahme gekommen, besonders durch die glänzenden Erfolge, welche Maxwell[116] und Hertz[117] zu verzeichnen hatten. Hertz konnte den Zusammenhang zwischen Licht und Elektrizität dartun und zeigen, daß sich elektrische Schwingungen als elektromagnetische Wellen mit derselben Geschwindigkeit durch den Raum fortpflanzen, wie das Licht, daß sie

[116] 1831 bis 1879.
[117] 1857 bis 1894.

wie dieses Reflexion, Brechung, Polarisation und Interferenz zeigen. Man hat angenommen, daß durch diese Erkenntnis jede stoffliche Vorstellung vom Wesen der Elektrizität unmöglich geworden sei, doch erscheint diese Folgerung nicht notwendig, es ist vielmehr lediglich der Nachweis erbracht worden, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen Lichtschwingungen und elektrischen Schwingungen nicht vorhanden ist.[118] Die Grundfrage nach der letzten Grundlage der elektrischen Erscheinungen ist damit aber noch nicht erledigt. Neuere Beobachtungen aus den Gebieten der Physik und der Chemie haben vielmehr in gleicher Weise wieder dazu geführt, der Elektrizität eine stoffliche Grundlage zuzuschreiben. Die Tatsache, daß wir in den Fällen, wo Atome und Atomgruppen durch Aufnahme von Elektrizität Jonen bilden, das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen wiederfinden, kann durch nichts so einfach erklärt werden, als wenn wir mit HELMHOLTZ Atome positiver und negativer Elektrizität annehmen. Die beiden Elektrizitäten wären dann gleichsam zwei neue Elemente mit Atomen von außerordentlich kleiner Masse, so daß sie von der Erde oder den Atomen gewöhnlicher Elemente nicht nachweisbar angezogen werden. Wohl aber ist anzunehmen, daß gleichartige Elektrizitätsatome einander abstoßen, ungleichartige aber einander anziehen und binden können. *E*

80. Elektronen. Jene beiden Elemente hat man als Elektronen bezeichnet, als positive und negative Elektronen. Als Symbole wählen wir für das positive Elektron einen Punkt ˙, für das negative Elektron einen Strich ′. Die Verbindung beider Elektronen, die elektrisch neutrale Molekel Neutron (NERNST) hätte dann die Formel ˙′. Neutronen können überall vorhanden sein, im leeren Raume wie in den Stoffen, analog wie dies vom Lichtäther angenommen wird. *B*

Neutronen und Elektronen können mit Atomen oder Atomgruppen gewöhnlicher Elemente ganz so reagieren, wie gewöhnliche Atome oder Atomgruppen miteinander reagieren. Sie unterliegen hierbei den nämlichen Gesetzen. Die Verbindungen von Atomen oder Atomgruppen mit Elektronen bezeichnet man als Jonen:

$$Ag + \dot{} = Ag^{\cdot}$$

ein Quecksilberatom und ein positives Elektron haben ein Merkuroion gebildet;

$$Hg + 2\dot{} = Hg^{\cdot\cdot}$$

ein Quecksilberatom und zwei positive Elektronen haben ein Merkuriion gebildet;

$$J_2 + 2' = 2\,J'$$

eine Jodmolekel und zwei negative Elektronen haben zwei Jodionen gebildet;

$$HCl + '' = H^{\cdot} + Cl'$$

---

[118] Vergl. hierzu und zum Folgenden besonders die überzeugenden Darlegungen W. NERNSTS in seiner „Theoretischen Chemie" (4) 389 ff.

eine Chlorwasserstoffmolekel und ein Neutron haben ein Wasserstoffkation und ein Chloranion gebildet;

$$2\,J' + Cl_2 = J_2 + 2\,Cl'$$

zwei Jodionen und eine Chlormolekel haben eine Jodmolekel und zwei Chlorionen gebildet;

$$2\,Fe''' + 2\,J' = 2\,Fe'' + J_2 + 2''$$

zwei Ferriionen und zwei Jodionen haben zwei Ferroionen, eine Jodmolekel und zwei Neutronen gebildet.[119]

Analog wie man in der „chemischen Verwandtschaft" das treibende Agens chemischer Reaktionen überhaupt gesehen hat, so kann man annehmen, daß bei chemischen Reaktionen im besonderen, bei welchen Jonen beteiligt sind, die Verwandtschaft der Atome oder Atomgruppen zur Elektrizität, zu den Elektronen, die Elektroaffinität, eine Rolle spielt.

Da die Neutronen unserer Annahme elektrisch neutral und (sehr nahe) masselos sind, so entziehen sie sich unserer Wahrnehmung. Von den Elektronen jedoch, die den Stoffen, mit denen sie sich verbinden, die charakteristischen Merkmale der Jonen erteilen, muß vorausgesetzt werden, daß sie an ihren Eigenschaften zu erkennen seien, wenn sie überhaupt isolierbar sind.

E Es sind nun in der Tat Erscheinungen bekannt, die als Eigenschaftsäußerungen freier negativer Elektronen gedeutet werden können, während sichere Anzeichen von der Existenz positiver freier Jonen bislang nicht aufgefunden worden sind.

Es hat sich zunächst ergeben[120], daß die schon 1869 von HITTORF entdeckten „Kathodenstrahlen" Körperchen von etwa $^1/_{2000}$ der Masse des Wasserstoffatomes sind. Diese Körperchen sind negativ geladen und erreichen Geschwindigkeiten, die bei sehr hohem Entladepotential der Lichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^{10}$ cm : Sek.) sehr nahe kommen.

Körperchen mit ganz ähnlichen Eigenschaften wurden nun auch in den BECQUEREL-Strahlen[121] aufgefunden. Uranpecherz sowie andere Uranverbindungen und metallisches Uran selbst senden ununterbrochen Strahlen aus, welche merkwürdigerweise durch ziemlich starke Holzbretter, durch Papier und Glas, ja selbst durch nicht zu dicke Metallbleche hindurchgehen. Sie erteilen außerdem der Luft, wenn auch geringe, elektrische Leitfähigkeit und wirken auch nach dem Durchgange durch Holz etc. noch auf die photographische Platte.

Durch analytische Operationen, fraktioniertes Fällen und Kristallisieren, hat sich nun die Wirksamkeit der Uranerze auf Stoffe konzentrieren lassen, die mit dem Baryum, Blei und Wismut große Ähnlichkeit besitzen, sich als neue Elemente zu diesen in gewissem Sinne etwa verhalten, wie das Cäsium zum Kalium. Keiner dieser Stoffe ist jedoch in reinem Zustande bekannt; denn sie sind immer nur spurenweise anzutreffen, so daß die vorhandenen Mengen zur eingehenden Bearbeitung nicht ausreichen. Am besten bekannt ist das zum Baryum gehörige Radium, das, aus Uranverbindungen gewonnen, ein Atomgewicht von

---

[119] Eine wesentlich andere Auffassung der Jonenbildung siehe in J. STARK, „Dissoziierung und Umwandlung chemischer Atome" (Braunschweig (1903).

[120] WIECHERT, Abh. phys.-ökon. Ges. Königsberg *38*, 1 (1897); Wied. Ann. *69*, 739 (1899).

[121] H. BECQUEREL, Compt. rend. *122*, 420, 501, 559, 689, 762, 1086 (1896); *123*, 855 (1896).

etwa 225 besitzt. Die Radiumpräparate, z. B. das Bromid $RaBr_2$, senden nun BECQUEREL-Strahlen von ungeheurer Stärke und Wirksamkeit aus, die nur als Kathodenstrahlen, das heißt als freie negative Elektronen aufgefaßt werden können. Messungen ergaben die ungeheure Geschwindigkeit von 2,4 bis $2{,}8 \cdot 10^{10}$ cm : Sek., was ihr großes Durchdringungsvermögen begreifbar macht.

Die Geschwindigkeit der Elektronen kommt hier also der des Lichtes ($3 \cdot 10^{10}$) schon sehr nahe. Aus der Tatsache, daß die Elektronen, wenn sie einmal in Freiheit gesetzt sind, sich im Raum mit einer zwar sehr großen, wie es scheint aber doch gleichmäßigen Geschwindigkeit fortbewegen und daß ihre Bewegungsrichtung in gesetzmäßiger Weise von außen her beeinflußt werden kann, ist zu schließen, daß die Elektronen nicht masselos sind. Die Messungen haben vielmehr ergeben, daß ihnen eine sehr kleine Masse zukommt, die, wie oben schon erwähnt, etwa $^1/_{2000}$ so groß ist, als die des Wasserstoffatoms.

Während so negative Elektronen schon vielfach beobachtet und näher studiert worden sind, indem sie sowohl bei physikalischen wie bei chemischen Prozessen gebildet werden, haben sich umgekehrt die positiven Elektronen noch stets der sicheren Wahrnehmung und näheren Untersuchung entzogen. Als Grund hierfür kann man mit NERNST[122] annehmen, daß die gewöhnlichen Atome und Atomgruppen das positive Elektron sehr viel fester halten, als das negative, so daß ersteres in beobachtbarer Konzentration überhaupt nicht freigemacht werden kann.

81. Elektronionen, chemische Jonen und Masseionen. Sind nun durch physikalische oder chemische Prozesse Elektronen entstanden, so können sie frei bleiben oder mit anderen Stoffen in Wechselwirkung treten. Verbinden sie sich chemisch mit einem Atom oder einer Atomgruppe, so entstehen die gewöhnlichen chemischen Jonen. Die im Elektron konzentrierte elektrische Kraft kann aber auch ohne chemische Bindung ein oder mehrere neutrale Atome oder Molekeln um sich lagern und an sich fesseln, wodurch Gebilde entstehen, die wir als Masseionen bezeichnen wollen. Alle drei Jonenarten, die Elektronionen, die chemischen Jonen und die Masseionen vermögen infolge ihrer Beweglichkeit den Strom zu leiten. Welche Jonenart sich bildet, resp. beständig erweist, wird von äußeren Bedingungen, von Medium und Temperatur abhängen. Treten Elektronen in ein hoch erhitztes, sehr verdünntes Gas — Bedingungen, welche dem Entstehen von Verbindungen ungünstig sind — so bleiben sie als solche erhalten, wie sich aus ihrer sehr großen Geschwindigkeit und aus ihrer Ablenkbarkeit ergibt. Ist die Temperatur aber niedrig und das Gas konzentriert, so werden Gasmolekeln um jedes Elektron kondensiert, es entstehen Masseionen, in diesem Falle Gasionen. Bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck scheinen sich in Luft nur zwei bis drei Gasmolekeln an das Elektron anzulagern, wie sich aus der spezifischen Geschwindigkeit der entstehenden Gebilde ergeben hat.[123] Die chemischen Jonen entstehen besonders in wässeriger Lösung aus Salzen. Es ist wahrschein-

[122] NERNST, „Bedeutung elektrischer Methoden und Theorien für die Chemie", Göttingen 1901, S. 25.

[123] RIECKE, Ann. Phys. *12*, 74 (1903).

lich — wie wir sehen werden, deutet manches darauf hin — daß auch die chemischen Jonen in Lösung Masseionen bilden; wie sich an das Elektron im Gas Gasmolekeln binden, so kann das Jon in wässeriger Lösung eine Anzahl von Wassermolekeln um sich verdichten, ein Vorgang, der dazu beitragen könnte, die Erscheinung der „Elektrostriktion" hervorzurufen (siehe Seite 104).

Gasionen werden nun im allgemeinen immer da entstehen, wo Elektronen in Gase von gewöhnlichem Zustande eintreten. Die Gasionen machen aber das Gas leitfähig, deshalb ist die leicht wahrzunehmende Leitfähigkeit des Gases ein Erkennungsmittel für Elektronen, Elektronen aber lassen wieder auf das Vorhandensein gewisser chemischer Stoffe, z. B. Radium, schließen. Insofern sind auch die Gasionen für den Chemiker von Wichtigkeit. Die Masseionen in Gasen besitzen aber im Gegensatz zu den chemischen Jonen in Lösungen nur eine vorübergehende Existenz, weil die freien Elektronen nicht dauernd bestehen bleiben. Deshalb verschwindet die Leitfähigkeit der Gase allmählich (nach dem GULDBERG-WAAGE'schen Konzentrations-Reaktionsgesetz), während die Leitfähigkeit einer Salzlösung eine unveränderliche Größe ist. Ferner kommt für den Grad der Spaltung in chemische Jonen bei Lösungen von Salzen, Säuren und Basen in weitgehendstem Maße die Natur des gelösten Stoffes in Betracht, während Gasionen in allen Gasen im selben Grade entstehen, die chemische Natur des Gases bei dem nicht chemischen Vorgange verständlicherweise also keine Rolle spielt.

Es ist auch möglich gewesen, die Konzentration der Gasionen zu ermitteln. Sie ist äußerst klein, denn auf eine Billion gewöhnlicher Gasmolekeln kam erst etwa ein Gasion.[124] Das leitende Gas ist demnach für Gasionen nur etwa $\frac{1}{2} \cdot 10^{-13}$fach normal.

Wenn sich so die Elektrizitätsleitung in Gasen durch Masseionen und in Lösungen durch chemische Jonen als etwas dem Wesen nach ganz verschiedenes darstellt, so haben wir es bei der metallischen Leitung vermutlich mit einer dritten Art zu tun, nämlich mit der Leitung durch freie Elektronen. Die Metalle besitzen eine verhältnismäßig große Verwandtschaft zum positiven Elektron, so daß viele ihrer Atome mit dem Neutron reagieren werden im Sinne der Gleichung

$$\mathrm{Me} + {}^{\cdot\cdot} = \mathrm{Me}^{\cdot} + {}^{\cdot}.$$

Es entstehen also neben zahlreichen Metallionen die entsprechenden Mengen von negativen Elektronen. Damit beide nebeneinander bestehen können, ist das metallische Medium erforderlich, gerade so wie für das Nebeneinanderbestehen von Kationen und Anionen auch das wässerige Medium erforderlich ist. Verschwindet das metallische Medium, z. B. durch Verdampfen, so geht obige Reaktion zurück, so daß z. B. Quecksilberdampf keine Spur von metallischer Leitfähigkeit mehr besitzt.

Sind im Metall die chemischen Jonen $\mathrm{Me}^{\cdot}$ und die negativen Elektronen ${}^{\cdot}$ vorhanden, so werden sich an der Stromleitung beide Kategorien beteiligen. Nun sind aber die Metallionen infolge ihrer vieltausendfach größeren Masse und der größeren Reibungswiderstände im Vergleich zu den Elektronen so unbeweglich, daß letztere die Leitung prak-

[124] P. LANGEVIN. Recherches sur les gaz ionisés (Paris 1902), Seite 322.

tisch ganz allein besorgen. Wenn die Elektronen innerhalb des Metalles auch einen gewissen Reibungswiderstand erleiden, so kann ihre Bewegungsgeschwindigkeit doch sehr groß sein, wie die Tatsache zeigt, daß Kathodenstrahlen, das sind sehr schnell bewegte negative Elektronen, beim Passieren des „LENARD'schen Fensters" (eines Aluminiumblattes) kaum etwas von ihrer Geschwindigkeit verlieren.[125]

Man könnte nun auch erwarten, daß Metalloïde die analoge Reaktion

$$X + {}^{\cdot\cdot} = X' + {}^{\cdot}$$

und damit metallische Leitung (Leitung freier Elektronen) zeigen. Wenn diese Reaktion überhaupt eintritt, so geschieht es jedenfalls nur bis zu Grenzen, die sich der Nachweisbarkeit entziehen. Wir hatten schon weiter oben Anlaß zu erwähnen, daß der Nachweis freier positiver Elektronen noch nicht gelungen ist, vermutlich weil dem Infreiheitsetzen dieser Elektronenart zu große Kräfte entgegenstehen.

82. Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen. Die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung messen heißt bestimmen, in welchem Verhältnis die Lösung den elektrischen Strom im Vergleich zu anderen Stoffen hindurchläßt. Die verhältnismäßige Durchlässigkeit für den elektrischen Strom ist nach dem OHM'schen Gesetz nicht abhängig von der Stromstärke, wohl aber von Temperatur und Form des Stoffes. Zunächst ist also bei Leitfähigkeitsmessungen die Temperatur zu beachten und anzugeben. Bezüglich der Form ist die Leitfähigkeit proportional dem Querschnitt und umgekehrt proportional der Länge, in welcher der Strom den Körper durchfließt. Um von der Form unabhängig zu sein, rechnet man die Messung stets auf einen Würfel des Stoffes von 1 cm Kantenlänge um, der von einer Würfelfläche zur gegenüberliegenden vom Strome durchflossen wird. Man erhält so die spezifische Leitfähigkeit der Lösung, wenn bei der Messung die elektromotorische Kraft in Volt, die Stromstärke in Ampère und der Widerstand in Ohm angegeben ist.

Die Einheit des Widerstandes ist das Ohm mit dem Symbol Ω;
$1\ \Omega = 10^9$ WEBER'sche CGS-Einheiten.

Die Einheit der Stromstärke ist das Ampère mit dem Symbol A;
$1\ A = 10^{-1}$ WEBER'sche CGS-Einheiten.

Die Einheit der Spannung ist das Volt mit dem Symbol V;
$1\ V = 10^8$ WEBER'sche CGS-Einheiten.

Der Blitz $\Omega\!\!\sim\!\!V$ durch die Buchstaben O, A und V deutet an, daß es sich hier um Symbole für elektrische Größen handelt.

In Hinblick auf das OHM'sche Gesetz

$$A = \frac{V}{\Omega}$$

genügt es, zwei der Größen praktisch festzulegen, da dann die dritte mitbestimmt ist. Ampère und Ohm wurden deshalb gesetzlich folgendermaßen definiert:

Die Stärke 1 A hat der konstante Strom, welcher in der Sekunde 0,001118 g Silber abscheidet.

---

[125] LENARD, Wied. Ann. *51*, 227 (1894).

Den Widerstand 1 Ω hat eine Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt und 106,3 cm Länge bei 0°. Diese Quecksilbersäule wiegt 14,4521 g.

Für das Volt ergibt sich hieraus nach dem OHM'schen Gesetz: 1 V ist die Spannung, welche in dem Widerstande 1 Ω den Strom 1 A erzeugt.

Die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ ist der reziproke Wert des spezifischen Widerstandes σ, also $\varkappa = \frac{1}{\sigma}$. Die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit läuft in der Praxis stets darauf hinaus, den spezifischen Widerstand der zu untersuchenden Lösung mit bekannten Widerständen zu vergleichen; denn Widerstandsvergleichungen sind am bequemsten und genauesten durchzuführen. Da in leitenden Lösungen durch gleichgerichtete Ströme dauernde Veränderungen hervorgerufen werden, so wendet man nach KOHLRAUSCH'S Vorschlag den Wechselstrom an. Die schnell wechselnden Ströme von entgegengesetzt gerichtetem, gleichem und kleinem Betrage rufen bei genügend großen Elektroden nur so kleine Beträge der Polarisation hervor, daß Störungen nicht eintreten.

Zur Hervorrufung der Wechselströme benutzt man ein kleines Induktorium, schaltet den zu messenden Widerstand, einen bekannten Vergleichswiderstand und einen Meßdraht mit Schleifkontakt nach dem Schema der WHEATSTONE'schen Brücke und verschiebt den Schleifkontakt, bis die Brücke stromlos ist, was ein hier eingeschaltetes Telephon bequem anzeigt.[126] Das Schaltungsschema ist in beistehender Figur 15 wiedergegeben. Zwischen A und B ist ein Meßdraht aus Platiniridium von möglichst gleichbleibendem Querschnitt ausgespannt, entweder gerade, 1 m lang und in Millimeter geteilt, oder gegen 4 m lang und dann der größeren Handlichkeit wegen auf eine drehbare, nichtleitende Walze spiralig aufgewickelt, ebenfalls in 1000 gleiche Teile geteilt. Am Meßdraht entlang bewegt sich ein Schleifkontakt C aus Platiniridium, dessen Einstellung auf Bruchteile der Meßdrahteinteilung noch abgeschätzt werden kann.

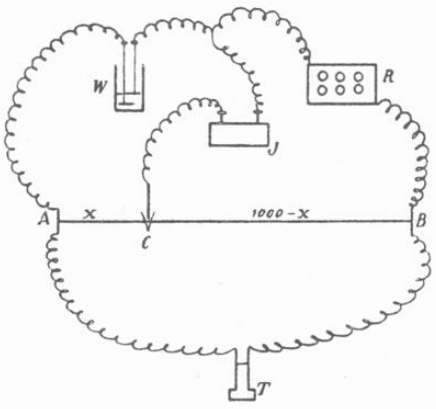

Fig. 15.
Schaltungsschema zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten mit dem Telephon.

Im Nebenschluß zum Meßdraht AB sind der zu messende Widerstand W und der bekannte Vergleichswiderstand, ein Rheostat, R, geschaltet, unter Benutzung von Drähten mit möglichst kleinem Widerstand. Zwischen den Schleifkontakt und den W und R verbindenden Draht wird das durch einen Akkumulator angetriebene Induktorium I geschaltet, das Telephon T liegt an den Enden von AB. Unter Umständen ist es zweckmäßig, Telephon und Induktorium in dem Schaltungsschema zu vertauschen, meist ist die Anordnung ohne Bedeutung.

---

[126] Zur Ausführung der Methode vergleiche F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik (10) 436 ff.; KOHLRAUSCH-HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte (1898), S. 38—51; OSTWALD-LUTHER, Messungen, 395 ff.

Das Induktorium muß klein und von möglichst hohem Ton sein. Als Telephon kann ein gewöhnliches Haustelephon von kleinem Widerstande (10—30 Ohm) dienen. Als Vergleichswiderstand benutzt man am bequemsten einen vollständigen Rheostaten bis 10000 oder auch 100000 Ohm, doch müssen die Spulen über 1000 Ohm nach CHAPERON[127] so gewickelt werden, daß jede Drahtlage umgekehrt umläuft, als die vorhergehende und nachfolgende. Von fast noch größerer Wichtigkeit für die Brauchbarkeit des Meßapparates ist die Beschaffenheit der Elektroden. Diese müssen möglichst groß sein und aus platiniertem Platinblech bestehen. Zum Platinieren verwendet man die „LUMMER-KURLBAUM'sche Platinierungsflüssigkeit", eine Lösung von 30 g Platinchlorwasserstoffsäure („Platinchlorid") und ¼ g Bleiacetat im Liter Wasser.

Da sich nach hier in Frage stehender Methode Widerstände unter 10 oder über 50000 Ohm nicht messen lassen, so müssen die die Lösungen aufnehmenden Widerstandsgefäße so dimensioniert sein, daß meßbare Widerstände in Erscheinung treten. Man wird also für sehr gut leitende und für sehr schlecht leitende Lösungen verschiedener Gefäße bedürfen. Meist werden Messungen an stark verdünnten, schlecht leitenden Lösungen ausgeführt, für welche die ARRHENIUS'schen Widerstandsgefäße Figur 16 und 17 recht geeignet sind. Die erste, ältere Form mit großen Elektroden entspricht den weitestgehenden Anforderungen, meist genügt aber schon die zweite, wohlfeilere Form mit kleinen Elektroden. Die Gefäße sind aus schwerst angreifbarem Jenaer Geräteglas herzustellen, da das leicht lösliche, gewöhnliche Glas bei sehr schlecht leitenden Lösungen starke Fehler veranlaßt. Die kreisförmigen, horizontal gestellten Platinelektroden sind, um genügend stabil zu sein, aus nicht zu dünnem Platinblech geschnitten und mit starken, gut angeschweißten Platindrähten in der aus den Figuren ersichtlichen Weise in die vertikalen Glasröhren mit „Schmelzglas" eingeschmolzen. Die Röhren sind durch einen zwischengeschmolzenen Glassattel gegeneinander fixiert, durch den Hartgummideckel des Gefäßes geführt und in die Durchbohrungen eingekittet. Der Hartgummideckel ist mit einer eingedrehten Nute gut zentriert auf dem Gefäß fixiert, er enthält noch eine Öffnung, durch welche mit der Pipette Flüssigkeit zugegeben oder entnommen werden kann. Die Zuleitung zu den Elektroden geschieht durch in die Glasröhren gesteckte Kupferdrähte, die mit den Platindrähten durch einen Quecksilbertropfen verbunden

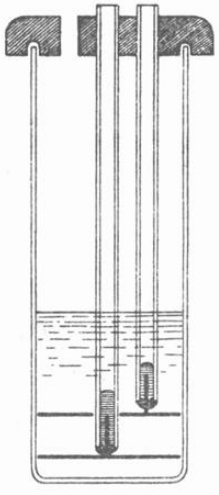

Fig. 16.
Widerstandsgefäße nach SVANTE ARRHENIUS für schlecht leitende Elektrolyte.

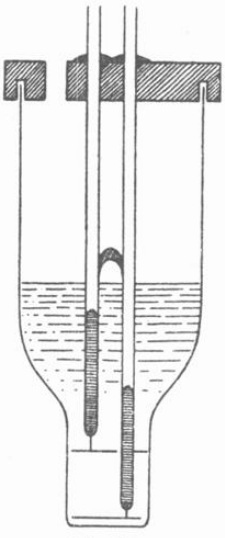

Fig. 17.
für besser leitende Elektrolyte.

[127] Compt. rend. *108*, 799 (1889).

werden. Die Messungen müssen wegen des großen Temperatureinflusses natürlich im Thermostaten ausgeführt werden.

Für sehr gut leitende Lösungen muß man Gefäße benutzen, in welchen eine lange Flüssigkeitsschicht von kleinem Querschnitt einen großen Widerstand hervorruft. Derartige Widerstandsgefäße bestehen deshalb im allgemeinen aus zwei Teilen, die durch eine Röhre verbunden sind. Durch Variieren des Querschnittes und der Länge der Röhre kann man den Widerstand innerhalb sehr weiter Grenzen ändern. Beistehende Figur 18 zeigt ein derartiges Widerstandsgefäß.

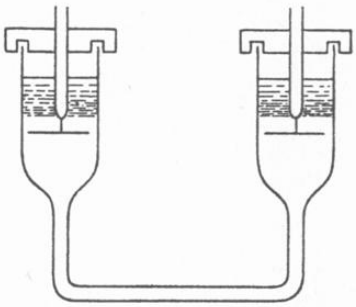

Fig. 18.
Widerstandsgefäß nach KOHLRAUSCH für gut leitende Elektrolyte.

Ist nun der Apparat zusammengestellt, das Widerstandsgefäß mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, so stöpselt man in dem Vergleichswiderstand R so viel Widerstand, als man in W etwa erwartet. Ist das Induktorium in Tätigkeit gesetzt, so stellt man den Gleitkontakt so ein, daß das Telephon schweigt, resp. ein Minimum anzeigt. Es ist vorteilhaft, dies Minimum nahe der Mitte des Meßdrahtes zu finden, was sich durch Änderung von R erreichen läßt. Das Telephon zeigt das Minimum an, wenn der Gleitkontakt auf dem Teilstrich x steht, wobei bemerkt sei, daß x meist auf Bruchteile eines Tausendteiles des Meßdrahtes eingestellt werden kann. Es verhält sich dann nach den Gesetzen der Stromverzweigung

$$W : x = R : (1000{,}0 - x)$$

also ist

$$W = R \cdot \frac{x}{1000{,}0 - x}.$$

Zur Abkürzung der Rechnung sind Tabellen zusammengestellt worden, denen man die Werte für $\frac{x}{1000-x}$ gleich entnehmen kann, und zwar für $x = 1$ bis $x = 999$.

Eine derartige Messung ergibt nun noch nicht direkt den „spezifischen Widerstand", resp. die „spezifische Leitfähigkeit" der untersuchten Flüssigkeit, weil ja zwischen den Elektroden nicht gerade ein Flüssigkeitswürfel von 1 cm Seitenlänge vorhanden ist. Die gefundene Leitfähigkeit ist vielmehr zu dividieren mit dem Querschnitt der zwischen den Elektroden liegenden Flüssigkeitssäule und zu multiplizieren mit dem Elektrodenabstand, beides natürlich gemessen in cm, resp. qcm. Dieser Korrektionsfaktor, der für das benutzte Gefäß individuell ist, heißt nach KOHLRAUSCH die „Widerstandskapazität" des Gefäßes. Am bequemsten und genauesten ermittelt man sie dadurch, daß man in dem Gefäß eine Messung an einer Flüssigkeit von bekannter spezifischer Leitfähigkeit ausführt, woraus sich der gesuchte Faktor sofort ergibt als die Zahl, womit man die gefundene Leitfähigkeit multiplizieren muß, um aus ihr die zu findende zu erhalten.

83. Standardlösungen für Leitfähigkeitsmessungen. Als Standardlösungen, mit deren Hülfe die Widerstandskapazität von Gefäßen vorteilhaft ermittelt werden kann, sind zu empfehlen[128]:

1. bestleitende Schwefelsäure mit 30% H_2SO_4;
2. gesättigte Chlornatriumlösung;
3. Chlorkaliumlösungen, normal, $^1/_{10}$ n; $^1/_{50}$ n und $^1/_{100}$ n;
4. gesättigte Gipslösung.

Bei Temperaturen von 15°—25° sind die spezifischen Leitvermögen $\varkappa$ dieser Lösungen:

t	H_2SO_4 30%	NaCl ges.	KCl $\frac{1}{1}$n	KCl $\frac{1}{10}$n	KCl $\frac{1}{50}$n	KCl $\frac{1}{100}$n	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ges.
15°	0,7028	0,2015	0,09254	0,01048	0,002243	0,001147	0,001742
16°	151	063	443	072	294	173	791
17°	275	112	633	095	345	199	841
18°	398	161	824	119	397	225	891
19°	522	210	0,10016	143	449	251	940
20°	645	260	209	167	501	278	990
21°	768	310	402	191	553	305	0,002039
25°			0,1118	289	768	412	

Ist für eine dieser Lösungen in dem Gefäß der Widerstand W ermittelt worden, so ist nach obigem die Widerstandskapazität C des Gefäßes

$$C = \varkappa \cdot W.$$

Da destilliertes, gutes Wasser schon eine merkliche Eigenleitfähigkeit hat ($\varkappa$ ist gleich 1 bis $2 \cdot 10^{-6}$), so ist bei sehr schlecht leitenden Lösungen diese Eigenleitfähigkeit des Wassers zu berücksichtigen. Bei der Kapazitätsbestimmung mit $^1/_{100}$ n KCl oder Gipslösung ist deshalb die Leitfähigkeit des Wassers zu obigen Werten von $\varkappa$ zu addieren.

84. Die äquivalente und molekulare Leitfähigkeit. Nach der vorstehend angegebenen Methode ist es leicht, die spezifische Leitfähigkeit von Lösungen mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Um nun die an verschiedenen Lösungen ausgeführten Messungen miteinander vergleichen zu können, berechnet man aus der spezifischen Leitfähigkeit die molekulare oder auch die äquivalente Leitfähigkeit, das ist die Leitfähigkeit, welche beobachtet worden wäre, wenn an der Leitung ein ganzes Mol, resp. ein Grammäquivalent beteiligt gewesen wäre. Die spezifische Leitfähigkeit, d. h. die Leitfähigkeit eines Kubikzentimeters der Lösung ist also mit der Kubikzentimeterzahl zu multiplizieren, in welcher ein Mol, resp. Äquivalent des Stoffes gelöst ist. Für eine normale Schwefelsäure ist das Molvolum 2000, das Äquivalentvolum 1000, deshalb ist das molekulare Leitvermögen der Schwefelsäure 2000mal, das äquivalente 1000mal so groß, als das spezifische Leitvermögen der normalen Säure.

Die molekulare oder die äquivalente Leitfähigkeit einer Lösung würde auf folgende Weise direkt zur Beobachtung gelangen: Ein Widerstands-

[128] Kohlrausch, Holborn und Disselhorst, Wied. Ann. *64*, 440 (1898).

gefäß sei gebildet aus zwei Elektrodenflächen, die im Abstande von 1 cm einander parallel gegenüberstehen und beliebig ausgedehnt sind. Rechtwinklig angeordnete, nichtleitende Glaswände schließen den Raum zwischen den Elektroden nach unten und nach den Seiten zum nach oben offenen Gefäß. Gießt man in dieses Gefäß 1 Liter normaler Chlorkaliumlösung, so sind offenbar 1000 qcm der gegenüberliegenden Elektrodenflächen durch eine 1 cm starke Schicht der Lösung verbunden, die Lösung aber enthält ein Mol des Salzes. Folglich ergibt die Leitfähigkeitsmessung direkt die molekulare Leitfähigkeit des Chlorkaliums in normaler Lösung.

Wie aus den oben mitgeteilten Zahlen für zum Aichen der Widerstandsgefäße benutzte Lösungen hervorgeht, wächst die Leitfähigkeit pro Grad Temperatursteigerung bei allen Lösungen ziemlich gleichmäßig um etwa 2%. So zeigt normale Chlorkaliumlösung bei 19° und 20° die Leitfähigkeiten 0,100 und 0,102. Aber diese Regelmäßigkeit ist keine durchgreifende. Gerade so wie Kohle und einige Legierungen als metallische Leiter ausnahmsweise positive Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit aufweisen, so zeigen auch einige elektrolytische Leiter ausnahmsweise negative Koeffizienten.[129] Für unterphosphorige Säure z. B. ist der Temperaturkoeffizient bei Zimmertemperatur positiv, bei 55° gleich Null und bei 90° stark negativ.

Bezüglich der äquivalenten Leitfähigkeit gelöster Elektrolyte, die mit Λ bezeichnet wird, haben sich nun zahlreiche und äußerst wichtige Gesetzmäßigkeiten ergeben. Wie schon aus der oben mitgeteilten Tabelle der Standardlösungen zu ersehen ist (Seite 125), ändert sich bei dem Kaliumchlorid Λ nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit der Verdünnung. Dies ist eine ganz allgemeine Erscheinung, die wir deshalb an demselben Beispiel an der Hand nachstehender Übersicht noch etwas näher betrachten wollen[130]:

Λ für KCl bei 18° C.

c	Λ	$\Lambda : \Lambda_\infty$	c	Λ	$\Lambda : \Lambda_\infty$
1,0	98,2	0,748	0,005	124,6	0,950
0,5	102,3	0,780	0,001	127,6	0,973
0,1	111,9	0,853	0,0005	128,3	0,978
0,03	118,3	0,902	0,0001	129,5	0,987
0,01	122,5	0,934	$1 : \infty$	131,2	1,000

Unter c ist die molare Konzentration der Lösung, Mole im Liter, eingetragen. Unter Λ stehen die gemessenen molekularen Leitfähigkeiten. Es zeigt sich, daß diese Zahlen mit fallender Konzentration c einem Maximum zustreben, das sie für c gleich Null, bei unendlicher Verdünnung, mit etwa 131,2 erreichen würden. Unter $\Lambda : \Lambda_\infty$ ist das Verhältnis dieser molaren Leitfähigkeit bei endlicher Verdünnung zu der bei unendlicher Verdünnung eingetragen.

Es hat sich nun ergeben, daß einerseits bei allen Elektrolyten Λ für unendliche Verdünnung einem Grenzwerte zustrebt, ebenso also auch das äquivalente Leitvermögen; und zwar liegen die Grenzwerte der äquivalenten Leitvermögen bei den verschiedensten Elektrolyten nicht allzu

[129] Arrhenius, Z. f. physik. Ch. *4*, 112 (1889).
[130] Nach Kohlrausch-Holborn, „Leitvermögen", S. 159.

sehr auseinander, nämlich für alle Salze zwischen etwa 50 und 130. Das ist sehr merkwürdig; denn bei größerer Konzentration zeigen die Elektrolyte Leitfähigkeiten ganz verschiedener Größenordnung, wie die Leiter erster Klasse.

Weiter hat sich zwar gezeigt, daß das Verhältnis $\Lambda : \Lambda_\infty$ für alle binären Salze (wie Chloride, Bromide, Jodide, Nitrate, Chlorate, Acetate etc. der Alkalien) für gleiche Verdünnungen sehr nahe konstant ist, für andere Salze, für Säuren und Basen aber sind die entsprechenden Zahlen sehr wechselnd, und zwar kleiner, oft sehr viel kleiner, als die oben mitgeteilten. Die folgenden, von KOHLRAUSCH für Essigsäure mitgeteilten Zahlen zeigen das:

Λ für Essigsäure bei 18°C.

c	Λ	$\Lambda : \Lambda_\infty$	c	Λ	$\Lambda : \Lambda_\infty$
1,0	1,30	0,0037	0,002	30,7	0,0871
0,5	2,06	0,0059	0,001	41,2	0,117
0,1	4,67	0,0133	0,0002	86,3	0,246
0,03	8,57	0,0244	0,0001	108,0	0,307
0,01	14,3	0,0407	1 : ∞	351,7	1,000

Für normale Lösungen ist der Wert $\Lambda : \Lambda_\infty$ bei Essigsäure also nur $^1/_{200}$ so groß, als bei Chlorkalium, für $^1/_{1000}$ normale Lösungen aber ist das Verhältnis beider Werte schon auf $^1/_3$ gewachsen.

Überblickt man so die Zahlenreihen, welche für die molekularen Leitfähigkeiten verschiedenster Elektrolyte gefunden wurden, so zeigt sich, daß die Änderungen in den Reihen für die großen Konzentrationen sehr verschiedenartig ausfallen, daß alle Reihen aber bei größten Verdünnungen deutlich Endwerten zustreben, die sich bei den schwachen Säuren und Basen allerdings nicht direkt erreichen lassen. (So ist denn auch der Endwert für Λ_∞ bei Essigsäure oben auf noch zu besprechendem, indirektem Wege ermittelt worden.) Es kann deshalb keinem Zweifel unterliegen, daß man bei Vergleichungen von Stoff zu Stoff sich auf die Endwerte Λ_∞ stützen muß. Für diese Endwerte entdeckte denn auch KOHLRAUSCH sehr bald ein sehr einfaches, dem additiven Allgemeincharakter der Salzlösungen ganz entsprechendes Gesetz: „Die Leitfähigkeiten von Salzen in verdünntester Lösung setzen sich rein additiv zusammen aus den Leitfähigkeiten der vorhandenen Kationen und der vorhandenen Anionen".

Dieses Gesetz ergibt sich, wie die früher mitgeteilten analogen Gesetze, aus den konstanten Differenzen, welche die molekularen Leitfähigkeiten der freien Säuren gegen die der Kaliumsalze, gegen die der Natriumsalze, gegen die der Lithiumsalze u. s. w. zeigen; ebenso wie alle Chloride gegen alle Nitrate, gegen alle Acetate etc. gleiche Differenzen der Leitfähigkeiten aufweisen. Die folgenden Zahlen mögen zur Erläuterung dienen:

(HCl : 5,1	383,9)	252,7	(KCl : 5,1	131,2)	20,9	(NaCl : 5,1	110,3)	8,9	(LiCl : 5,1	101,4)
(HNO_3 : 27,1	378,8)	252,7	(KNO_3 : 27,1	126,1)	20,9	($NaNO_3$: 27,1	105,2)	8,9	($LiNO_3$: 27,1	96,3)
($HC_2H_3O_2$:	351,7)	252,7	($KC_2H_3O_2$:	99,0)	20,9	($NaC_2H_3O_2$:	78,1)	8,9	($LiC_2H_3O_2$:	69,2).

Die Elektrolyte stehen mit ihren molekularen Leitfähigkeiten in Klammern; die Differenzen dieser Zahlen in vertikaler und horizontaler

Richtung bilden Reihen gleicher Zahlen. Deshalb ist es möglich, Zahlen, die nicht direkt bestimmt werden können (z. B. die für Essigsäure, siehe oben), mit Hülfe dieser Differenzenreihen aus den anliegenden Zahlen zu ermitteln.

Die obigen Zahlen stellen sich dar als die Summen der Jonenleitfähigkeiten. In den analogen früheren Fällen war es nicht möglich, die Summen in ihre Summanden zu zerlegen. Hier aber ist diese Zerlegung erreicht worden, wie das Folgende zeigen wird.

85. Theorie der elektrischen Leitung durch Elektrolyte in Lösung. Wir hatten eine ganze Reihe von Tatsachen kennen gelernt, welche zu der Annahme führen, daß die Salze in verdünnter, wässeriger Lösung in nähere Bestandteile zerfallen sind, die wir als Jonen bezeichneten. Es zeigt sich nun, daß in den Elektrolyten unter dem Einfluß elektrischer Spannungen, elektrischer Triebkräfte, Bewegungen zustande kommen, und zwar bewegen sich die Metallionen gleichzeitig mit der positiven Elektrizität in einer Richtung, die Säurerestionen gleichzeitig mit der negativen Elektrizität in entgegengesetzter Richtung. Gleichzeitig sind die bewegten Elektrizitätsmengen und die bewegten Jonenmengen nach dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen geregelt, so daß wir zu der Vorstellung gelangten, die Jonen sind chemische Verbindungen von Atomen oder Atomgruppen mit Elektrizitätsatomen oder Elektronen.

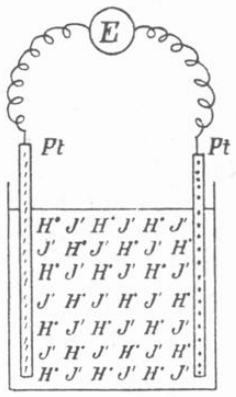

Fig. 19.
Stromleitung in Elektrolyten.

Mit Hülfe dieser Annahme kann man sich nun ein klares Bild machen von dem Vorgange der elektrolytischen Stromleitung. Das in beistehender Figur 19 dargestellte Glasgefäß enthalte eine wässerige Lösung von Jodwasserstoff. Dieser wird teilweise in Jonen zerfallen sein nach der Gleichung

$$HJ + '' = H^{\cdot} + J'.$$

Die Kationen $H^{\cdot}$, die Anionen J' und die ungespaltenen Molekeln HJ sind in der Lösung gleichmäßig verteilt. Die Kationen und Anionen sind in die Figur eingezeichnet, die ungespaltenen Molekeln aber fortgelassen, da sie uns hier zunächst weiter nicht interessieren. In die Lösung werden nun zwei Platinbleche Pt getaucht, die sich zunächst im gewöhnlichen, elektrisch neutralen Zustande befinden. Dadurch wird in der Lösung nichts geändert. Nun werden aber dem einen Platinblech von einer Elektrizitätsquelle negative Elektronen $''$ zugeführt, dem anderen Blech positive Elektronen $^{\cdot}$. Sofort macht sich nun die Eigentümlichkeit der Elektronen bemerkbar, daß gleichnamige Elektronen sich abstoßen, ungleichnamige sich anziehen. Die Wasserstoffionen $H^{\cdot}$ erleiden durch ihr positives Elektron einen Zug nach links, wo die negativen Elektronen des Platinbleches den Zug ausüben. Und dieser Zug nach links wird noch verstärkt durch die abstoßende Kraft, welche auf die Wasserstoffionen von rechts her durch die positiven Elektronen des rechten Platinbleches wirkt. Als bewegliche Massen müssen die Jonen den auf sie wirkenden elektrostatischen Kräften nachgeben: es beginnt eine Verschiebung der Wasserstoffionen von rechts nach links.

Analoges gilt natürlich für die Jodionen, welche sich von links nach rechts verschieben. Mit der Verschiebung der Jonen im Elektrolyten aber ist das gegeben, was man den elektrischen Strom im Elektrolyten nennt. Die nicht in Jonen gespaltenen Molekeln des Jodwasserstoffes nehmen an dieser Verschiebung nicht teil, denn auf die elektrisch neutralen Molekeln wird ja eine elektrostatische Kraft nicht ausgeübt.

Es muß nun die Frage aufgeworfen werden, was geschieht mit den Jonen, welche infolge ihrer Bewegung im Elektrolyten an das Platinblech treffen, dem sie zustreben. Diese beiden Bleche werden Elektroden genannt, das positiv geladene ist die Anode, das negativ geladene die Kathode. Die Wasserstoffaktionen also treffen auf die Kathode, hier verliert jedes Kation sein positives Elektron, das sich mit einem der freien negativen Elektronen der Kathode zu einem Neutron vereinigt. Dadurch entstehen freie Wasserstoffatome, die sich zunächst wohl immer mit dem Elektrodenmaterial zu Hydrüren verbinden oder sich in ihm auflösen, schließlich aber zu Wasserstoffmolekeln vereinigt als Wasserstoffgas entweichen:

$$H^{\cdot} + {}' = H + {}''{};$$

$$2H^{\cdot} + 2\,{}' = H_2 + 2\,{}''.$$

Analog entsteht an der Anode neben Neutronen freies Jod, das in der Flüssigkeit gelöst bleibt oder auch teilweise ausfällt:

$$2J' + 2\,{}^{\cdot} = J_2 + 2\,{}''.$$

Es drängt sich nun unmittelbar die Frage auf: wie verhalten sich die Mengen der chemischen Elemente zueinander, welche an beiden Elektroden abgeschieden werden, und wie verhalten sich ferner die beiden Elektrizitätsmengen zueinander, welche frei geworden sind. Schon FARADAY hat gefunden und durch zahlreiche sorgfältige Versuche nachgewiesen, daß an den Elektroden Wasserstoff und Jod in streng äquivalenter Menge abgeschieden werden, daß ferner derselbe Strom, wenn man ihn gleichzeitig durch mehrere hintereinander geschaltete Elektrolysierzellen gehen läßt, an allen Elektroden chemisch äquivalente Stoffmengen in Freiheit setzt. Ferner zeigt sich, daß vor und nach der Elektrolyse der Elektrolyt elektrisch neutral ist. Die mit den Kationen ausgetretene positive Elektrizitätsmenge ist demnach auch der mit den Anionen ausgetretenen negativen Elektrizitätsmenge äquivalent. Kationen und Anionen sind an den Elektroden in chemisch und elektrisch äquivalenter Menge umgesetzt. Es ist dies das FARADAY'sche Grundgesetz der Elektrolyse.

86. Wanderung der Jonen. Sind wir so zu der Vorstellung gelangt, daß die Jonen unter dem Einfluß der elektrostatischen Kräfte, welche die Elektroden auf sie ausüben, durch den Elektrolyten hingeschoben werden, wandern, so wirft sich die Frage auf, wie die Wanderungsgeschwindigkeit sich mit der Größe der wirkenden Kraft ändern mag. Die Zahl der an den Elektroden anlangenden Jonen ist unter sonst gleichen Bedingungen proportional der Wanderungsgeschwindigkeit und der Stromstärke, also sind auch Wanderungsgeschwindigkeit und Stromstärke proportional. Nach dem OHM'schen Gesetz sind nun

elektromotorische Kraft und Stromstärke proportional, folglich ist auch die Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen proportional der auf sie einwirkenden elektromotorischen Kraft. Die Jonen verhalten sich hiernach (wie die Mechanik lehrt) wie praktisch dimensionslose Massenpunkte, die bei ihrer Bewegung durch das Lösungsmittel sehr große Reibungswiderstände erfahren. Daß der Reibungswiderstand so groß ist, läßt sich verstehen, denn erleidet doch z. B. schon recht fein pulverisierter Quarz in Wasser aufgeschlämmt so große Reibungswiderstände, daß es viele Tage dauern kann, ehe sich das Pulver unter dem treibenden Einfluß der Schwerkraft zu Boden gesetzt hat. Und doch ist auch das feinste Quarzpulver, unter dem Mikroskop noch gut auflösbar, noch ungeheuer grob im Vergleich zur Feinheit der Verteilung gelöster Stoffe.

Alle einwertigen, d. h. ein Elektron enthaltenden Jonen erhalten nun natürlich durch die gleiche elektromotorische Kraft gleichen Antrieb, da sie gleiche elektrische Ladung besitzen. Die verschiedenen einwertigen Jonen werden aber im allgemeinen unter dem Einfluß gleicher antreibender Kräfte verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten annehmen, da die verschiedenen Jonen im allgemeinen verschiedene Reibungswiderstände erfahren werden. Ausgedehnte und eingehende Untersuchungen haben auch hierüber Aufschluß gegeben.

Hittorf[131] hat durch eine große Zahl von Arbeiten den Nachweis geliefert, daß sich bei der Elektrolyse von Salzlösungen die anfangs überall gleiche Konzentration des Elektrolyten infolge der Elektrolyse an den Elektroden verschieden stark ändert, wenig Fälle ausgenommen. Folgende Überlegung läßt solche Konzentrationsänderungen, die man übrigens an gefärbten Salzlösungen (Kupfervitriol) schon an der Färbung erkennen kann, leicht verständlich erscheinen. In beistehender Figur 20 bedeutet die oberste Darstellung I ein Gefäß mit der Lösung eines einwertige Jonen bildenden binären Elektrolyten, z. B. Chlorkalium. Der Einfachheit halber sind nur die Elektronen der Jonen eingezeichnet. Die Lösung ist überall gleich konzentriert, die Jonen also in gleichen mittleren Abständen gleichmäßig verteilt. Die linke aus Platinblech gefertigte Wand wird nun mit negativer, die rechte mit positiver Elektrizität zur konstant gehaltenen Spannung aufgeladen. Sofort beginnt die Wanderung der Kaliumionen nach links, die der Chlorionen nach rechts. Zunächst wollen wir annehmen, daß beide Jonen gleich schnell wandern. In Darstellung II ist der Zeitpunkt wiedergegeben, wo sich jedes Jon um zwei mittlere Jonenabstände verschoben hat. Durch jeden Querschnitt des Elektrolyten, z. B. durch die punktierten Quer-

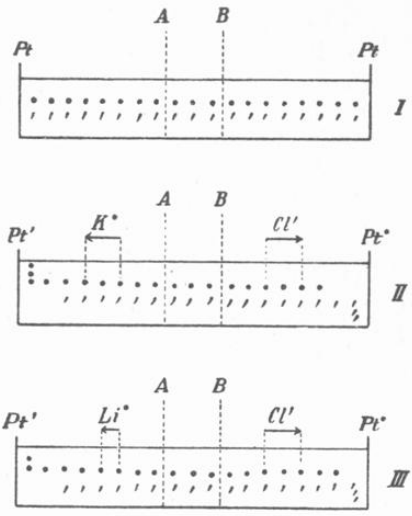

Fig. 20.
Konzentrationsänderungen durch Elektrolyse.

[131] Pogg. Ann. *89*, 177 (1853). *98*, 1 (1856); *103*, 1 (1858); *106*, 338 und 513 (1859). Separat in Ostwald's Klassiker Nr. 21 u. 23.

schnitte A und B, sind die gleichen Elektrizitätsmengen, also auch die gleichen Jonenzahlen hindurchgegangen, je zwei Kationen nach links, je zwei Anionen nach rechts. In dem mittleren, von A und B begrenzten Teil des Elektrolyten ist deshalb die Zahl der Jonen, also auch die Konzentration des gelösten Salzes, unverändert geblieben. Im linken Raum, zwischen Kathode und A, sind zwei Kationen eingewandert, zwei Anionen ausgewandert, so daß vier überschüssige Kationen vorhanden wären. Diese mußten aber, um die Elektroneutralität der Lösung zu wahren, ihre positiven Elektronen mit negativen von der Kathode neutralisieren, so daß das Kalium als solches abgeschieden wurde.[132] In dem Raume zwischen Kathode und A sind jetzt nur noch 6 Kationen und 6 Anionen vorhanden, anstelle der anfänglichen 8 von jeder Jonenart: die Gesamtkonzentration des Salzes an der Kathode ist also verringert worden. Ganz Analoges gilt nun für den Raum an der Anode: 4 Anionen sind abgeschieden worden, von den 8 anfänglichen Salzmolekeln sind nur 6 erhalten geblieben: An der Anode hat die Salzkonzentration im selben Verhältnis abgenommen, wie an der Kathode. HITTORF hat nun für Chlorkalium tatsächlich diese Sachlage angetroffen: an Kathode und Anode nahm die Salzkonzentration gleich stark ab. Unsere Annahme, daß das Kaliumion und das Chlorion gleich schnell wandern, wie es die übergezeichneten, gleichlangen Pfeile andeuten, muß also zutreffend sein; denn wären die beiden Wanderungsgeschwindigkeiten verschieden groß, so hätten sich verschiedene Konzentrationsänderungen an beiden Elektroden ergeben müssen, wie folgende Überlegung zeigt. In Darstellung III der Figur ist ein Fall angenommen, wie er etwa beim Lithiumchlorid zutrifft. Die Lösung enthalte dieselbe Jonenkonzentration wie vorhin, nur Lithiumionen statt der Kaliumionen. Es werde mit der gleichen Spannung wie vorher, und gleich lange elektrolysiert. Die Chlorionen wandern dann wieder um die gleiche Strecke, wie vorhin, nach rechts, es gehen also wieder je zwei Jonen von links nach rechts durch die Querschnitte A und B. Vom Lithiumion nehmen wir aber, wie der übergezeichnete, halb so lange Pfeil andeutet, an, daß es während dieser Zeit infolge größeren Reibungswiderstandes nur um einen mittleren Jonenabstand vorwärts rücke. Es ist dann also nur je ein Lithiumion von rechts nach links durch die Querschnitte A und B getreten: Beim Chlorkalium traten in die Zeiteinheit unter dem Einfluß der gegebenen Spannung je zwei Kationen und je zwei Anionen, in Summa je vier Jonen, durch jeden Querschnitt des Leiters, beim Lithiumchlorid aber traten während derselben Zeit und unter dem Einfluß derselben treibenden Kraft, der Spannung, je zwei Anionen, aber nur je ein Kation, in Summa je 3 Jonen, durch den Querschnitt des Elektrolyten. Die Stromstärke ist also beim Lithiumchlorid nur $^3/_4$ so groß, als beim Kaliumchlorid. Dies paßt zu der oben (S. 127) gemachten Angabe, daß die molekularen Leitfähigkeiten von Kaliumchlorid und Lithiumchlorid 131,2 und 101,4 sind; denn diese Zahlen verhalten sich nahe wie 4:3.

In dem Raum zwischen A und B ist auch hier das anfängliche Konzentrationsverhältnis erhalten geblieben, anders aber in den Räumen

[132] Daß das Kalium infolge von Reaktion mit dem Wasser wieder in Lösung geht, kann als sekundär hier außer Betracht bleiben. Durch Anwendung einer Quecksilberkathode läßt sich zudem dieser sekundäre Vorgang vermeiden.

um Kathode und Anode. In den Kathodenraum links ist nur ein Kation eingewandert, zwei Anionen sind ausgewandert, drei überschießende Kationen gelangten zur Abscheidung, sechs Salzmolekeln blieben gelöst: die Gesamtkonzentration ist also von 8 auf 6 gefallen, gerade wie beim Chlorkalium. Aus dem Anodenraum ist ein Kation ausgewandert, zwei Anionen sind eingewandert, drei überschießende Anionen wurden ausgeschieden, sieben Salzmolekeln blieben gelöst: die Gesamtkonzentration ist von 8 auf 7 gefallen. Die Konzentrationsänderungen, welche HITTORF bei der Elektrolyse des Lithiumchlorides auffand, entsprechen in der Tat nahe den hier abgeleiteten, die Annahme ist also gerechtfertigt, daß das Lithiumion etwa nur halb so schnell wandert, als das Kalium- und das Chlorion.

Aus unseren Betrachtungen können wir nun den allgemeinen Schluß ziehen: Die Salzverluste im Anodenraum und im Kathodenraum verhalten sich wie die Wanderungsgeschwindigkeiten von Kation und Anion. Bezeichnet man die Wanderungsgeschwindigkeit oder Beweglichkeit des Kations mit u, die des Anions mit v, so sind

$$n = \frac{u}{u + v} \qquad \text{und} \qquad 1 - n = \frac{v}{u + v}$$

die „Überführungszahlen" des Kations und Anions, wie diese Ausdrücke von HITTORF genannt worden sind.

87. Die relativen Beweglichkeiten der Jonen. Da sich nun so die Gesamtleitfähigkeit des Elektrolyten darstellt als Summe der vom Kation und vom Anion besorgten Leitung, das Verhältnis beider aber jetzt durch die Überführungszahlen ebenfalls gegeben ist, so kann nun auch die Summe der Leitfähigkeit in ihre beiden Summanden zerlegt werden. Führen wir dies für die äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung Λ_∞ durch, so haben wir

$$\begin{aligned} u + v &= \Lambda_\infty; \\ u &= n\,\Lambda_\infty; \\ v &= (1 - n)\,\Lambda_\infty. \end{aligned}$$

Diese Zerlegung der Gesamtleitfähigkeit des Elektrolyten in die den einzelnen Jonen zukommenden Anteile mit Hülfe der HITTORF'schen Überführungszahlen hat zuerst KOHLRAUSCH[133] ausgeführt; er entdeckte so das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Jonen, welches zu den wichtigsten Stützen der Hypothese zu rechnen ist, daß die Jonen in den verdünnten Lösungen eine voneinander unabhängige Existenz führen.

Zerlegt man nun die für unendliche Verdünnungen gemessenen molekularen Leitfähigkeiten in der geschilderten Weise, so erhält man die folgenden Jonenleitungsvermögen, die man allgemein mit u für die Kationen, mit v für die Anionen bezeichnet. Die Kationen sind in der ersten Rubrik, die Anionen in der zweiten Rubrik nach abnehmender Beweglichkeit angeordnet[134], und zwar gelten die Zahlen für 18° C.:

---

[133] Wied. Ann. *6*, 1 (1879).

[134] Nach KOHLRAUSCH, Wied. Ann. *66*, 785 (1898).

E

Kationen	u	Anionen	v
$H^{\cdot}$	318	OH'	174
$Cs^{\cdot}$	67,8	$\frac{1}{2}SO_4''$	69,7
$Rb^{\cdot}$	67,3	Br'	67,5
$K^{\cdot}$	65,3	J'	66,7
$NH_4^{\cdot}$	64,2	Cl'	65,9
$\frac{1}{2}Ba^{\cdot\cdot}$	57,3	ClO_4'	64,4
$Ag^{\cdot}$	55,7	$\frac{1}{2}C_2O_4''$	63,0
$\frac{1}{2}Sr^{\cdot\cdot}$	54,0	NO_3'	60,8
$\frac{1}{2}Ca^{\cdot\cdot}$	53,0	ClO_3'	55,3
$\frac{1}{2}Mg^{\cdot\cdot}$	48,0	JO_4'	48,3
$\frac{1}{2}Zn^{\cdot\cdot}$	47,5	CHO_2'	47,2
$Na^{\cdot}$	44,4	BrO_3'	46,9
$Li^{\cdot}$	35,5	F'	46,1
		JO_3'	35,5
		$C_2H_3O_2'$	35,4
		$C_3H_5O_2'$	31,6
		$C_4H_7O_2'$	28,3
		$C_5H_9O_2'$	26,5
		$C_6H_{11}O_2'$	25,3.

Wenn man diese beiden Zahlenreihen näher ins Auge faßt, so machen sich eine Anzahl interessanter Regelmäßigkeiten bemerkbar.

Zunächst fällt auf, daß in beiden Reihen die für Säuren und Basen charakteristischen Jonen, die zugleich die Jonen des Wassers sind, an der Spitze stehen, und zwar mit Beträgen, welche das Mehrfache der nächstgrößten sind, so daß sie ganz aus den sonst gut geschlossenen Reihen herausfallen. Daß diese Ausnahmestellung dem geringen Gewicht dieser Jonen zuzuschreiben sei, ist nicht gerade wahrscheinlich, denn einerseits bewegen sich, wie sich bald zeigen wird, gerade leichte Jonen oft langsamer, als schwerere, andererseits ist das Fluorion fast vom gleichen Gewichte wie das Hydroxylion, ihre Beweglichkeiten aber verhalten sich wie 1:4. Vielleicht sind aber die sehr großen Beweglichkeiten gerade dieser Jonen nur scheinbare, indem im Sinne der alten GROTTHUS'schen Theorie der Elektrolyse[135] ein gerichteter Austausch der Hydroxyl- und Wasserstoffionen mit den Bestandteilen des Lösungswassers erfolgt, der schneller verläuft, als die Verschiebung der Jonen selbst.

Bei den elementaren Jonen nimmt die Beweglichkeit mit dem Atomgewicht zu, anfangs stark, dann weniger:

$Li^{\cdot}$	35,5				
$Na^{\cdot}$	44,4	$\frac{1}{2}Mg^{\cdot\cdot}$	48	F'	46,1
$K^{\cdot}$	65,3	$\frac{1}{2}Ca^{\cdot\cdot}$	53,0	Cl'	65,9
$Rb^{\cdot}$	67,3	$\frac{1}{2}Sr^{\cdot\cdot}$	54,0	Br'	67,5
$Cs^{\cdot}$	67,8	$\frac{1}{2}Ba^{\cdot\cdot}$	57,3	J'	66,7.

[135] Siehe OSTWALD, Lehrbuch II, 1, S. 535.

Das Br' fällt merkwürdigerweise aus der Reihe heraus. Stellt man den Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und Atomgewicht der elementaren Jonen graphisch dar, so erhält man eine Kurve, welche lebhaft an die Atomvolumkurve der Elemente (Seite 86) erinnert: Die Beweglichkeit der elementaren Jonen ist eine periodische Funktion der Atomgewichte.

Auch bezüglich der zusammengesetzten Jonen machen sich Gesetzmäßigkeiten klar bemerkbar. In der nahe verwandten Gruppe

$$NO_3'\ 60{,}8;\quad ClO_3'\ 55{,}3;\quad BrO_3'\ 46{,}9;\quad JO_3'\ 35{,}5$$

fällt die Beweglichkeit mit steigendem Gewicht, sie ist durch die Sauerstoffaufnahme bedeutend verringert worden. Noch weitere Sauerstoffaufnahme aber wirkt wieder umgekehrt, denn wir haben ClO_4' 64,4 und JO_4' 48,3. Es liegen hier also recht komplizierte Verhältnisse vor, die auffordern, die zweifellos vorhandenen Gesetzmäßigkeiten nur mit großer Vorsicht zu benutzen.

Wesentlich einfacher werden die Verhältnisse wieder innerhalb der langen homologen Reihen der Kohlenstoffverbindungen. Die Reihe der Fettsäuren

			Diff.
Ameisensäure	CHO_2'	47,2	
			11,8
Essigsäure	$C_2H_3O_2'$	35,4	
			3,8
Propionsäure	$C_3H_5O_2'$	31,6	
			3,3
Buttersäure	$C_4H_7O_2'$	28,3	
			1,8
Valeriansäure	$C_5H_9O_2'$	26,5	
			1,2
Capronsäure	$C_6H_{11}O_2'$	25,3	

zeigt sehr schön den immer kleiner werdenden, verlangsamenden Einfluß der neu hinzutretenden Methylengruppe. Ganz analoge Gesetzmäßigkeiten haben sich für die organischen Kationen, die Homologen des Ammoniaks ergeben.[136] Isomere Jonen wandern im allgemeinen gleich schnell, so daß die Beweglichkeit hier als additive Eigenschaft erscheint, doch machen sich auch konstitutive Einflüsse geltend. Da aber der additive Einfluß mit wachsender Molekel, wie sich an den Fettsäuren gezeigt hat, immer kleiner wird, so strebt die Beweglichkeit für die kompliziertesten Molekeln einem unveränderlich bleibenden Minimum zu. Beträgt die Zahl der Atome im Jon mehr als 12, so erweist sich seine Beweglichkeit durch andere Einflüsse nur noch wenig variierbar.

88. Leitfähigkeit nicht wässeriger Lösungen. Lösungen von Stoffen in nicht wässerigen Lösungsmitteln, wie z. B. in Kohlenwasserstoffen (Benzol, Benzin), Alkoholen, Äthern, besitzen nur selten eine irgend beträchtliche Leitfähigkeit. So leitet Chlorwasserstoff in Benzol fast gar nicht, in Äther ist die Leitfähigkeit noch sehr gering, in Amylalkohol schon etwa $^1/_{300}$ von der in Wasser, noch größer in Isobutylalkohol, wieder größer in Äthylalkohol und in Methylalkohol schließlich nur noch um das Dreifache kleiner, als in Wasser. Es ist sehr bemerkenswert, wie sich hier die Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffes mit der chemischen Natur des Lösungsmittels ändert: je mehr im Lösungsmittel der Kohlenwasserstoff im Verhältnis zum Hydroxyl überwiegt, desto geringer wird

[136] Viel Material bei Bredig, Z. f. physik. Ch. *13*, 191 (1894).

die Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit ist aber vornehmlich von zwei Faktoren abhängig: von der Konzentration der leitenden Jonen und von den Widerständen, die sich der Bewegung der Jonen entgegenstellen. Der erstere Einfluß ist der bei weitem variationsfähigere, weshalb zu vermuten ist, daß der ungeheuere Einfluß der Lösungsmittel auf die Leitfähigkeit gelöster Stoffe sich in erster Linie darauf zurückführen läßt, daß der Grad der Jonenspaltung in den verschiedenen Lösungsmitteln ein sehr verschiedener ist — eine Annahme, die weiterhin noch gewichtige Stützen finden wird. Es wäre also zu schließen, daß Chlorwasserstoff in den Lösungsmitteln

$$C_6H_6;\ C_5H_{11}OH;\ C_4H_9OH;\ C_3H_7OH;\ C_2H_5OH;\ CH_3OH;\ H_2O$$

der Reihe nach ansteigend ionisiert wäre — sonst gleiche Bedingungen vorausgesetzt. Eine eingehende Betrachtung läßt nun auch erkennen, warum sich diese Lösungsmittel gerade in diese Reihenfolge ordnen.

Chlorwasserstoff ionisiert sich nach der Gleichung

$$HCl + {}^{\cdot\cdot} = H^{\cdot} + Cl',$$

die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum positiven Elektron und die des Chlors zum negativen Elektron überwindet die Anziehungskräfte beider ungleichnamiger Elektronen. Sind in einer Lösung von vornherein nur die beiden Jonenarten $H^{\cdot}$ und Cl' vorhanden, so wird umgekehrt die Anziehung beider Elektronen aufeinander auch einen teilweisen Verlauf der umgekehrten Reaktion erzwingen

$$H^{\cdot} + Cl' = HCl + {}^{\cdot\cdot}.$$

Nun lehrt die Physik, daß die elektrostatische Wechselwirkung elektrisch geladener Körper in hohem Grade abhängig ist von dem Medium, in welchem sich die Körper befinden.

89. Dielektrizitätskonstante. Jedes Medium besitzt eine ihm eigentümliche, als Dielektrizitätskonstante bezeichnete Eigenschaft, die von Stoff zu Stoff stark variiert.[137] Die Kraft, mit welcher sich positive und negative Elektronen innerhalb eines Mediums anziehen, ist umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstante des betreffenden Mediums. Die die Jonen vereinende Reaktion

$$H^{\cdot} + Cl' = HCl + {}^{\cdot\cdot}$$

wird demnach mit um so geringerer Kraft verlaufen, je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist, während die Elektroaffinität der Atome und Atomgruppen nicht in ersichtlicher Weise vom Lösungsmittel beeinflußt wird. Nernst[138] hat deshalb geschlossen, daß die ionenbildende Kraft der Lösungsmittel und ihre Dielektrizitätskonstanten parallel verlaufen werden. Ein Blick auf die folgende[139]

---

[137] Bestimmung der Dielektrizitäts-Konstante siehe W. Nernst, Z. f. ph. Ch. *14*, 622 (1893).

[138] Z. f. ph. Ch. *13*, 531 (1894).

[139] Weiteres Material siehe H. E. Eggers, Journ. of phys. Chem. *8*, 1 (1904): H. Schlundt, ebenda *8*, 122 (1904).

Tabelle von Dielektrizitätskonstanten (18°)

Luft (und Vacuum)	1,0
Benzol	2,29
Xylol	2,35
Siliciumtetrachlorid	2,40
Schwefelkohlenstoff	2,58
Phosphortrichlorid	3,72
Äthyläther	4,35
Äthylbromid	4,8
Chloroform	5,0
Äthylacetat	6,3
Anilin	7,28
Äthylenchlorid	11,0
Arsentrichlorid	12,6
Amylalkohol	16
Isobutylalkohol	19
Propylalkohol	22
Äthylalkohol	26,1
o-Nitrotoluol	28
Methylalkohol	32
Methylsulfocyanat	33,3
Nitrobenzol	36
Ameisensäure	62
Wasser	80
Wasserstoffsuperoxyd	93

lehrt, daß in der Tat der erwartete Parallelismus vollständig vorhanden ist.

Aus dem Gesagten folgt, daß im allgemeinen in den Lösungen von Elektrolyten neben Jonen auch nichtionisierte Molekeln vorhanden sein werden — Verhältnisse, die in vielerlei Richtung mit bestem Erfolge untersucht worden sind, auf die jedoch erst in späteren Kapiteln eingegangen werden soll.

90. Die kristallisierten physikalischen Gemische. Allgemeines. Während flüssige physikalische Gemische aus Komponenten zusammengesetzt sein können, die bei gleicher Temperatur kristallisiert, flüssig oder gasförmig sein können, ist bei den kristallisierten physikalischen Gemischen die eine Komponente stets ebenfalls kristallisiert, die andere kann für sich gasförmig, flüssig oder kristallisiert sein.

Die Fähigkeit kristallisierter Stoffe, andere Stoffe unter Bildung physikalischer Mischungen aufzunehmen, ist eine sehr verbreitete, vielleicht allgemeine. Es lehrt dies schon der Augenschein bei den zahllosen, schön kristallisierten Mineralien, welche die verschiedensten Farbnuancen und Intensitäten in vollkommen homogener Verteilung aufweisen, obwohl der zugrunde liegende Stoff, z. B. Siliciumdioxyd bei den Quarzen, Aluminiumoxyd bei den Saphiren, Rubinen und Korunden, vollkommen farblos ist. Es lehrt dies ferner die oft kaum überwindbare Schwierigkeit, die der Organiker findet, seine Präparate durch Umkristallisieren von färbenden „Verunreinigungen" zu befreien. Aber in der großen Mehrzahl dieser Fälle hat der kristallisierte Stoff von dem färbenden Fremdkörper nur so unendlich wenig in sich aufgenommen, daß des letzteren Nachweis durch die Wage oder durch

chemische Reaktionen überhaupt nicht gelingt. Daher erklärt es sich, daß wir trotz der Häufigkeit gefärbter Kristalle über die Natur der färbenden Stoffe doch meist noch ganz im Unklaren sind. Wir würden diese „Verunreinigungen" gar nicht wahrnehmen, wenn sie nicht als Farbstoffe durch die so unendlich empfindliche optische Analyse verraten würden; andererseits würden wohl alle in der Natur angetroffenen und die große Mehrzahl der künstlichen Kristalle gefärbt erscheinen, wenn alle in ihnen als „Verunreinigungen" vorhandenen Fremdstoffe Farbstoffe wären.

Bleiben wir zunächst bei diesen Kristallen stehen, welche nur Spuren fremder Stoffe gelöst enthalten, so läßt sich Allgemeines darüber nicht viel angeben. Chemische Beziehungen zwischen dem lösenden Kristall und dem gelösten Stoff sind im allgemeinen nicht vorhanden, denn wir finden in Mineralien einfacher Zusammensetzung Gase und Kohlenwasserstoffe, künstlichen Kristallen kann man Farbstoffe verschiedensten chemischen Charakters dadurch einlagern, daß man den Mutterlaugen solche Stoffe zusetzt.[140] Es handelt sich hier nicht etwa um wenn auch sehr feine mechanische Beimischungen, sondern um wirkliche physikalische Gemische, denn die Farbstoffe erscheinen auch bei stärkster mikroskopischer Vergrößerung durchaus dilut, auch andere optische Eigenschaften zeigen vollständige Homogenität des Stoffes. Bemerkenswert ist, daß die in Kristallen gelösten Stoffe meist keine Diffusionserscheinungen zeigen. Während aus flüssiger Lösung, die mit dem Lösungsmittel in Berührung steht, der gelöste Stoff durch Diffusion in das reine angrenzende Lösungsmittel übertritt (siehe weiter unten), finden wir Kristalle, in welchen intensiv gefärbte Partien scharf gegen farblose abgegrenzt sind, und doch müssen wir annehmen, daß solche Kristalle oft sicher Jahrhunderte, Jahrtausende alt sind. Unterläge der Farbstoff der Diffusion, so müßten allmähliche Übergänge zwischen den gefärbten und ungefärbten Partien des Kristalles auftreten. Andererseits wandert aber bei verzinntem Kupfer das Zinn allmählich von der Oberfläche des Kupfers ins Innere, ebenso Kupfer in Zink u. s. w.[141]

Änderungen der sonstigen Eigenschaften des lösenden Kristalles lassen sich im allgemeinen nicht nachweisen, auch nicht erwarten, solange von dem fremden Stoffe nur Spuren aufgenommen sind. Nur die Färbung, oft auch Dichroïsmus, verraten den Fremdstoff.

Anders wird dies nun aber, wenn Kristalle größere Mengen von Fremdstoffen in physikalischer Mischung enthalten. Solche Fälle sind verhältnismäßig selten, und fast immer finden wir dann, daß die Stoffe, welche sich gemischt haben, schon für sich allein in verwandtschaftlicher Beziehung standen: analoge chemische Zusammensetzung und mehr oder weniger ähnliche Kristallform lassen die Stoffe meist als Glieder isomorpher oder isodimorpher Reihen erscheinen.

Wir wollen zunächst die wenig zahlreichen Fälle betrachten, wo chemische und kristallographische Verwandtschaft, Isomorphie oder Isodimorphie der sich mischenden Kristalle nicht vorliegt.

Das bekannteste und am meisten bearbeitete hierher gehörende Beispiel ist der Salmiak, der ein merkwürdiges Vermögen besitzt, andere

---

[140] J. H. van't Hoff, Z. f. ph. Ch. *5*, 322 (1890); O. Lehmann, Molekularphysik; Sénarmont, Ann. chim. phys. *41*, 319 (1854); Retgers, Z. f. ph. Ch. *12*, 600 (1893).

[141] Vgl. J. H. van't Hoff, Z. f. ph. Ch. *5*, 325 (1890).

Chloride aufzunehmen, z. B. Eisenchlorür, Eisenchlorid, Kobaltchlorür, Nickelchlorür, Manganchlorür u. s. w. Trotz der umfangreichen Litteratur über den Gegenstand[142], besonders die Mischung Salmiak-Eisenchlorid, sind die Ansichten der Forscher noch sehr geteilt und der Umfang der sicheren Resultate gering. Doch sind die tatsächlichen Beobachtungen so eigenartig, daß sie mitgeteilt werden müssen.

91. Nicht isomorphe, kristallisierte Mischungen. Die Lösungen von Eisenchlorid in Salmiakkristallen. Die eisenchloridreichsten Salmiakkristalle, welche bei Zimmertemperatur aus wässeriger Lösung entstehen können, enthalten nach Roozeboom (l. c.) 7,3 % $FeCl_3$, das sind 2,5 Mol-% $FeCl_3$. Es kommen also immer auf 1 Mol Eisenchlorid 40 Mole Salmiak. Zudem enthalten die Kristalle pro Mol $FeCl_3$ je 4 Mole Wasser, so daß man annehmen kann, dem Salmiak sei das für sich allerdings nicht bekannte Hydrat $FeCl_3 . 4\,H_2O$ beigemischt. Es ist nun wiederholt und ausführlich erörtert worden (Roozeboom, Retgers, Schroeder, l. c.), ob sich dem isotropen Salmiak überhaupt ein in all seinen bekannten Erscheinungsformen anisotroper Stoff zumischen könne, ob nicht vielmehr angenommen werden müsse, daß eine ebenfalls isotrope Form des Eisenchlorides in der Mischung vorhanden sei. Hierauf ist zu antworten, daß diese Erörterungen gegenstandslos erscheinen. Denn nach dem heutigen Stande der Wissenschaft dürfen wir annehmen, daß die Eigenschaft der Isotropie oder Anisotropie nicht Eigenschaften der chemischen Molekeln, sondern Folgen der Anordnung der chemischen Molekeln im Kristall sind. Wenn nun aber Molekeln für sich allein infolge ihrer Wechselwirkung eine anisotrope Kristallstruktur aufbauen, so kann man nicht erwarten, daß diese die Kristallstruktur bestimmende Wechselwirkung erhalten bleibt, wenn diese Molekeln durch die vierzig- und mehrfache Zahl fremder Molekeln getrennt und beeinflußt werden. Mit der Zerstörung der Kristallstruktur ist der Stoff als solcher mit seinen Eigenschaften verschwunden. Es wäre deshalb von großer Wichtigkeit, systematisch zu erforschen, wie sich in der Mischung Salmiak-Eisenchlorid die Eigenschaften der Komponenten (z. B. die Dichte) modifiziert zeigen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

Daß hier keineswegs einfache Verhältnisse herrschen, zeigt schon die Tatsache, daß eine Eigenschaft des Eisenchlorides, die Farbe, sichtlich ganz und gar nicht aus der quantitativen Zusammensetzung allein berechenbar ist. Nicht nur daß sich die Intensität der Färbung keineswegs dem Eisengehalt proportional erweist, oft treten auch statt der gelben bis braunen Farbtöne prächtig rote Farben hervor, welche man der Anwesenheit komplexer Chloreisensäuren zuschreiben möchte. Die langsam entstehenden und vergehenden Komplexverbindungen würden auch erklären, daß aus quantitativ gleich zusammengesetzten Lösungen unter scheinbar unveränderten Bedingungen doch ganz verschieden zusammengesetzte Kristalle anschießen können.

Über die Eigenschaften des im Salmiak gelösten Eisenchlorides läßt sich demnach nicht viel angeben. Aber über die Änderung der Eigen-

[142] O. Lehmann, Z. f. Kristallogr. *8*, 437 (1883); *10*, 324; *12*, 391; Berl. Ber. *17*, 1773 (1884); Molekularphysik, Bd. *1* und *2*; Retgers, Z. f. ph. Ch. *9*, 385 (1892); *10*, 550 (1892); *12*, 589 (1893); Roozeboom, Z. f. phys. Ch. *10*, 145 (1892); Schroeder van der Kolk, *11*, 167 (1893).

schaften des Salmiaks durch Aufnahme anderer Chloride liegen viele Beobachtungen vor, die zum Teil sehr interessant sind.

92. Spannungserscheinungen in kristallisierten Mischungen. Zunächst verraten sich schon an mikroskopisch kleinen Kriställchen bedeutende Spannungserscheinungen durch ganz ungewöhnlich starke optische Anomalien, von denen der reine Salmiak ganz frei ist. Wachsen die Kristalle weiter, so nimmt in den äußeren Schichten der Eisengehalt ab, womit eine Verminderung der Doppelbrechung Hand in Hand geht. Es dürfte das so zu erklären sein, daß sich die Spannung der einzelnen Schichten addiert, wodurch der die Spannung vermehrenden Eisenaufnahme entgegengearbeitet wird. Deshalb sind aus gleicher Lösung erhaltene größere Kristalle durchschnittlich eisenärmer, als kleinere Kristalle. Hat der Salmiakkristall statt Eisenchlorid Cadmiumchlorid gelöst, so steigen die Spannungen so weit, daß die Kristalle „explosiv" werden, das heißt, nachdem als Zeichen größter innerer Spannung die Kristallflächen sich mehr und mehr gewölbt haben, zerspringen die Kristalle plötzlich mit größter Heftigkeit, so daß Stücke weit fortgeschleudert werden, und zwar finden sich unter den Sprengstücken viele regelmäßige Kristallformen, Tetraëder und dreiseitige Pyramiden.

Wenn nun die starke Doppelbrechung und starke Färbung zeigenden Eisensalmiakmischkristalle mehrere Tage lang aufbewahrt werden, trocken oder in der Mutterlauge, so geht eine höchst sonderbare Veränderung mit ihnen vor: die anfangs ganz klaren Kristalle trüben sich in ihren inneren Partien, Doppelbrechung und Pleochroïsmus verschwinden, die Farbe wird beträchtlich heller. Die äußeren Partien jedoch bleiben unverändert, nur der Pleochroïsmus läßt auch hier nach. Diese Veränderung, welche bei Zimmertemperatur Stunden und Tage bis zur Vollendung gebraucht, verläuft bei schwachem Anwärmen in sehr kurzer Zeit. Und nur die Eisenchlorid enthaltenden Mischungen zeigen dieses teilweise Verschwinden der Spannungen, die von Cobaltchlorid, Nickelchlorid, Cadmiumchlorid u. s. w. hervorgerufenen Spannungen bleiben unverändert bestehen[143], falls nicht Explosion des Kristalles plötzliche und radikale Abhülfe schafft.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß derartige Erscheinungen im höchsten Grade geeignet sind, Grundlagen und Anhaltspunkte zu liefern für unsere Vorstellungen von dem Bau der Kristalle überhaupt. Leider aber läßt bisher sowohl die Zahl der Beobachtungen als auch das Planmäßige der Versuche auf diesem Gebiete viel zu wünschen übrig.

J. W. Retgers[144] hat nun versucht, eine Erklärung dafür zu geben, daß die Doppelbrechung im Innern der Eisenchlorid-Salmiakkristalle nach einiger Zeit verschwindet. Er nimmt an, daß zunächst das doppelbrechende Eisenchlorid $FeCl_3 . 3\frac{1}{2} H_2O$ (resp. $4 H_2O$ nach Roozeboom) eingelagert werde. Nach einiger Zeit aber erfolge Doppelsalzbildung (nach der Gleichung $2 NH_4Cl + FeCl_3 . 3\frac{1}{2} H_2O = 2 NH_4Cl . FeCl_3 . H_2O + 2\frac{1}{2} H_2O$), was möglich sei, weil in dem Kristall das Verhältnis Salmiak: Eisenchlorid: Wasser, ein ganz anderes sei, als in der Mutterlauge am

[143] Nach Schroeder (Z. f. ph. Ch. *11*, 170); Retgers (Z. f. ph. Ch. *10*, 556) gab früher das Gegenteil an.

[144] Z. f. ph. Ch. *10*, 554 (1892).

wachsenden Kristall. Das sekundär entstandene Doppelsalz sei nun unregelmäßig, nicht mehr orientiert, eingelagert, deshalb sei die Doppelbrechung verschwunden und die Trübung aufgetreten.

Dieser Erklärungsversuch ist nicht einwandfrei, denn einerseits bleibt unverständlich, warum die Doppelsalzbildung nur im Innern der Kristalle erfolgt, andererseits kann sich niemals, wie ein Blick auf das von ROOZEBOOM aufgestellte Zustandsdiagramm des Systemes Wasser-Eisenchlorid-Salmiak[145] lehrt, das Doppelsalz $2\,NH_4Cl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$ bilden, wenn auf 7 Mole Wasser 1 Mol Eisenchlorid und 40 Mole Salmiak zugegen sind. Es kann da immer nur eisenchloridhaltiger Salmiak auftreten. Es soll deshalb versucht werden, hier eine andere Erklärung der Erscheinung zu geben, die diesen Einwänden nicht unterliegt.

Wie die optischen Anomalien, die Krümmung der Kanten und Flächen, am deutlichsten aber die Neigung zum Zerspringen dartun, herrschen in den Mischkristallen von Salmiak mit anderen Chloriden starke Spannungen. Man wird annehmen, daß diese durch einen Druck zustande kommen, den die eingebetteten Molekeln der anderen Chloride auf die umgebenden Salmiakmolekeln ausüben. Letztere werden durch den Druck entsprechend aus ihrer gesetzmäßigen Lage verdrängt, so daß die durch Druck hervorrufbaren optischen Anomalien auftreten.

Die Größe des Druckes wird nun aber auch bei gleichmäßiger Verteilung der eingelagerten Molekeln nicht in allen Teilen des Kristalles gleich groß sein. Dicht an der Oberfläche des Kristalles haben die Molekeln Gelegenheit, infolge der Elastizität der Kristallstruktur dem Drucke mehr oder weniger weit auszuweichen, so daß hier die Verdichtung und damit die optische Anomalie gering bleibt. In der beistehenden schematischen Zeichnung, Figur 21, ist dies angedeutet. Vielleicht ist die Nachgiebigkeit des Salmiaks gegen Druck eine besonders große, was mit der bekannten zähen Biegsamkeit der Kristalle in Übereinstimmung wäre.

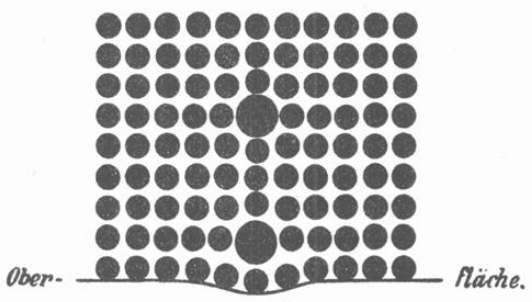

Fig. 21.
Anomalien in isomorphen Gemischen.

Gelangt nun aber die eingeschlossene fremde Molekel durch weiteres Wachstum des Kristalles mehr in sein Inneres, so verhindert der jetzt ringsherum gleichmäßig gewordene Druck das einseitige Ausweichen. Es findet, wie das in der Figur angedeutet ist, um die fremde Molekel herum eine Verdichtung der Salmiakmolekeln statt, mit dem Druck steigt die optische Anomalie.

Hierdurch wäre die Beobachtung erklärt, daß die optischen Anomalien mit der Größe des Kristalles zunehmen.

Im allgemeinen werden in einem isolierten Kristall die einmal hervorgerufenen Spannungserscheinungen unverändert bestehen bleiben. Es ist aber auch denkbar, daß durch den Druck Reaktionen hervorgerufen werden, durch deren Verlauf der Druck vermindert wird.[146] Es könnte

---

[145] Z. f. ph. Ch. *10*, 149 (1892).

[146] Näheres über derartige Reaktionen folgt erst in einem späteren Kapitel.

das Tetrahydrat des Eisenchlorides z. B. zerfallen in das Trihydrat und Wasser

$$FeCl_3 \cdot 4H_2O = FeCl_3 \cdot 3H_2O + H_2O.$$

Eine solche Reaktion könnte an sich schon eine Druckverminderung bedeuten[147], es wäre aber auch möglich, daß das freigewordene Wasser direkt durch den Kristall diffundierend nach außen entweicht. Daß Kristallgefüge unter Umständen für andere Molekeln, speziell Wasser, durchlässig sein können, hat sich an gewissen Zeolithen gezeigt. Auch können Quarzkristalle durch Behandeln mit Farbstoffen von außen her vollkommen dilut gefärbt werden.[148]

Eine Folge der durch starken Druck hervorgerufenen Reaktion, mag sie nun sein, welche sie wolle, ist Trübung der Kristallmasse, Aufhellung und Nachlassen der optischen Anomalien. Diese Erscheinungen treten nur im Innern der Kristalle auf, weil nur hier die Pressung groß genug ist, um die Reaktion zu erzwingen. Da die Reaktion Zeit braucht, auch Überschreitungen eintreten, so findet der Ausgleich nur allmählich statt. Wachsen aber die Kristalle äußerst langsam, so hält der Ausgleich mit dem Wachstum Schritt, und man erhält, wie Roozeboom beobachtete, fast nur isotrope Eisenchloridsalmiakkristalle. In kristallisierten Gemischen, deren Bestandteile volumvermindernde Reaktionen nicht ermöglichen (z. B. Gemische von Baryumnitrat und Bleinitrat), bleiben deshalb die einmal vorhandenen Spannungserscheinungen unverändert bestehen. Daß gerade der Salmiak diese interessanten nachträglichen Veränderungen zeigt, hängt vielleicht auch mit seiner ausgesprochenen Neigung zusammen, mit anderen Chloriden komplexe Salze zu bilden. Die oft prachtvoll rubinrote Färbung der Eisenchlorid-Salmiakkristalle — der „Salmiakrubinen" Scheeles — deutet ohnedies auf Komplexbildung hin. —

Andere kristallisierte physikalische Gemische, deren Komponenten nicht als isomorph aufzufassen sind, und von welchen eine Komponente nicht nur in Spuren vorhanden ist, sind kaum bekannt und untersucht. Es zeigt sich sehr häufig, daß die Hauptkomponente in ihrem Kristallisationsvermögen durch den Zutritt des anderen Stoffes wesentlich beeinträchtigt wird. Sonst gut kristallisierende Stoffe neigen durch „Verunreinigung" mit anderen Körpern zur Trichitenbildung, das zusammenhängende Wachstum erscheint gestört, sonst kompakte Kristalle blättern zu einem Bündel dünner Lamellen auf. Es zeigt sich überhaupt, daß sich die kristallographisch verschiedenen Flächen eines Kristalles gegen den Fremdstoff verschieden verhalten können: hier erscheint auch die Aufnahmefähigkeit des Kristalles für den anderen Stoff als eine gerichtete Eigenschaft, so daß z. B. bei mit Fremdstoffen gefärbten Kristallen über kristallographisch verschiedenen Flächen sehr verschieden stark gefärbte Kegel („Anwachskegel") erscheinen, die sich mit ihren Spitzen in dem Punkte treffen, von welchem aus der Kristall gewachsen ist. Der Kristall kann also mit der Richtung wechselnde Verteilungskoeffizienten haben.

---

[147] Das Volum $(C_2H_3O_2)_4\,CaCu \cdot 8H_2O$ ist z. B. größer, als das von $(C_2H_3O_2)_2Ca \cdot H_2O + (C_2H_3O_2)_2Cu \cdot H_2O + 6H_2O$. Auch hier bewirkt deshalb Drucksteigerung Zerfall einer Molekel in drei Molekeln. cf. Z. f. ph. Ch. *1*, 227 (1887).

[148] Fischer, Z. f. ph. Ch. *12*, 603, Anmerkung (1893).

93. Isomorphe Mischungen. Sehr zahlreich und vielfach auch eingehend untersucht sind nun andererseits die Fälle, in denen Stoffe kristallisierte physikalische Gemische bilden, die für sich allein im Verhältnis der Isomorphie stehen. Hierzu ist allerdings sofort zu bemerken, daß beide Gruppen von Fällen natürlich nicht scharf zu trennen sind, da ja die Beziehung der Isomorphie zwischen verschiedenen Stoffen keine eindeutige, sondern eine solche wechselnden Grades ist (vgl. Seite 76 ff.).

Stoffe, die (möglichst) vollkommen isomorph sind, pflegen sich in allen Verhältnissen mischen zu können, und die Eigenschaften der Komponenten pflegen in den Mischungen so vollständig erhalten zu sein, daß die Eigenschaften der Mischungen selbst aus denjenigen der reinen Komponenten und der Zusammensetzung nach der Gesellschaftsrechnung berechenbar sind. Bleiben aber die Eigenschaften sich physikalisch mischender, also molekular durchdringender Stoffe durch das Mischen unverändert, so kann das nur so gedeutet werden, daß die Molekeln der verschiedenen Stoffe einander nicht anders beeinflussen, als die der gleichartigen. Mit anderen Worten, einzelne Molekeln in einem Kristalle des Stoffes A können nacheinander durch Molekeln des Stoffes B ersetzt werden, ohne daß nennenswerte Änderungen in den Gleichgewichtsverhältnissen der Molekeln A auftreten, welche die ersetzende Molekel B zunächst umgeben. Je geringer aber der Grad der Isomorphie zwischen den Stoffen A und B wird, desto weniger erscheinen die Molekeln von B geeignet, in dem Kristalle von A des letzteren Molekeln ohne Störungen zu vertreten. Diese Störungen beeinflussen die Eigenschaften, welche deshalb nicht mehr scharf nach der Mischungsregel berechenbar sind. Werden die Stoffe A und B schließlich sehr unähnlich, so vertreten sie sich nicht mehr Molekel für Molekel: die „isomorphe Mischung" ist in die „kristallisierte Lösung" übergegangen.

Als ein Beispiel sehr vollkommener Isomorphie haben wir früher (Seite 76) Bittersalz und Zinkvitriol kennen gelernt. Dementsprechend bilden beide Salze sehr wohl ausgebildete Mischkristalle in allen Verhältnissen, deren geometrische Eigenschaften vollkommen berechenbar sind, indem strenge Proportionalität zwischen der Änderung der chemischen Zusammensetzung und den Änderungen der Kristallwinkel vorhanden ist.[149] Mesitinspat, eine isomorphe Mischung von Magnesit und Eisenspat, steht in seinen Achsenverhältnissen zwischen denen der Komponenten:

Magnesit	$MgCO_3$	$a : c = 1 : 0{,}8095$
Mesitin	$(Mg,Fe)CO_3$	$= 1 : 0{,}8129$
Eisenspat	$FeCO_3$	$= 1 : 0{,}8171.$

Dolomit steht zwischen Magnesit und Kalkspat:

Magnesit	$MgCO_3$	$a : c = 1 : 0{,}8095$
Dolomit	$(Mg,Ca)CO_3$	$= 1 : 0{,}8322$
Kalkspat	$CaCO_3$	$= 1 : 0{,}8543,$

und zwar sind die Differenzen der c-Achsen, 0,0227 und 0,0221, fast gleich. Derartige Beispiele gibt es noch viele, doch gibt es auch Fälle, wo die Winkel der Mischkristalle nicht einmal innerhalb der Winkel der

[149] Dufet, Bull. min. *1*, 58 (1878). Compt. rend. *91*, 286 (1881); *99*, 990 (1884).

Komponenten fallen. Dies ist z. B. beim überchlorsauren und übermangansauren Kalium der Fall[150], wie die folgenden Zahlen zeigen:

Prozente		Prismenwinkel
$KClO_4$	$KMnO_4$	$(110 : \bar{1}10)$
0,0	100,0	102° 51′
84,6	15,4	103° 50′
91,7	8,3	104° 7′
97,1	2,9	104° 43′
100,0	0,0	103° 53′

Die Tatsache, daß die geometrischen Formen nicht innerhalb der Formen der Komponenten liegen, deutet darauf hin, daß die Gleichgewichtsverhältnisse im Kristall des einen Stoffes durch Eintritt von Molekeln des anderen Stoffes verhältnismäßig stark gestört werden. Es macht sich dies auch sonst bemerkbar durch Unvollständigkeit der Mischungsreihe, besonders auch durch mangelhafte Ausbildung der Mischkristalle. Sehr bekannt sind ja diese Erscheinungen von den rhomboëdrischen Karbonaten her, wo die Mischkristalle längst nicht so groß werden, wie die reinen Komponenten, außerdem verkrümmte Formen zeigen (Sattelkristalle), die milchig getrübt und rissig sind. Im Gegensatz zu den reinen Stoffen treten die Mischungen oft in kugligen, warzigen, schuppigen und fächerförmigen Aggregaten auf, und zwar um so leichter, je stärker sie gemischt sind.

Dasselbe findet sich auch bei künstlichen Kristallen. So bilden primäres Kalium- und Ammoniumphosphat für sich allein sehr schön ausgebildete, große, wasserhelle Prismen. Mischt sich aber ein Salz dem anderen in steigender Menge bei, so werden die Kristalle immer unansehnlicher und mangelhafter, bis schließlich die Mischungen mittlerer Zusammensetzung nur noch als trübe, warzenförmige Aggregationen auftreten.

94. Physikalische Eigenschaften der Mischkristalle. Ebenso wie die geometrischen ändern sich auch andere physikalische Eigenschaften der Mischkristalle kontinuierlich mit der Zusammensetzung. Wird die Eigenschaft in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung graphisch dargestellt, so ergibt sich im idealen Grenzfall eine gerade Linie, welche die Eigenschaftspunkte der reinen Komponenten verbindet. Meist allerdings sind die Linien wenig bis stark gekrümmte Kurven, oft mit Wendepunkten, auch treten Maxima oder Minima auf, so daß Eigenschaften von Mischungen außerhalb der Eigenschaften der Komponenten fallen können, wie das oben für Kristallwinkel von Kaliumperchlorat-permanganatgemischen angegeben ist.

Die Eigenschaften der Mischkristalle lassen sich demnach mit mehr oder weniger großer Annäherung aus den Eigenschaften der Komponenten nach der Gesellschaftsrechnung berechnen.

Besteht ein Mischkristall M aus a Molprozenten des Stoffes A und b Molprozenten des Stoffes B, ist ferner E_A eine Eigenschaft der Kristalle von A, E_B die entsprechende Eigenschaft der Kristalle von B, so ist E_M,

[150] P. Groth, Ann. Phys. *133*, 192 (1868).

die nämliche Eigenschaft an dem Mischkristall, gegeben durch die Gleichung

$$E_M = E_A + (E_B - E_A) \cdot \frac{b}{100}.$$

95. Die optischen Eigenschaften der Mischkristalle. Bezüglich ihrer Berechenbarkeit besonders eingehend untersucht sind die optischen Eigenschaften der Mischkristalle.[151] Für die Brechungskoeffizienten n der sehr weitgehend isomorphen Stoffe Magnesiumsulfat und Nickelsulfat, sowie ihrer Mischkristalle fand DUFET[152] die folgenden Werte:

Gehalt an $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ Gew.-%	Gehalt an $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ Mol-%	n beobacht.	n berechnet nach Gew.-%	n berechnet nach Mol-%
0,00	0,0	1,4554	—	—
28,35	25,8	1,4645	1,4658	1,4641
40,70	37,6	1,4675	1,4692	1,4681
53,90	50,7	1,4720	1,4737	1,4725
71,95	69,2	1,4790	1,4798	1,4789
79,10	76,9	1,4830	1,4822	1,4817
100,00	100,0	1,4893	—	

Die Zusammensetzung der Mischkristalle ist nach Gewichtsprozenten und nach Molprozenten angegeben. Ändert sich die Zusammensetzung von 0,0 bis 100,0 Gewichts- oder Molprozenten des Nickelsalzes, so nimmt der Brechungsexponent um 1,4893—1,4554 = 0,0339 zu. Es ist nun n berechnet für die Mischungen unter der Annahme, daß die Zunahme von n proportional sei einmal dem Gehalt der Mischungen an Nickelsalz nach Gewichtsprozenten, das andere Mal dem Gehalt der Mischungen an Nickelsalz nach Molprozenten. Die nach beiden Verfahren berechneten Reihen weisen gegen die gefundene die folgenden Differenzenreihen auf, ausgedrückt in Einheiten der 4. Dezimale:

n ber. Gew.-% — n beob.: + 13; + 17; + 17; + 8; — 8.
n ber. Mol.-% — n beob.: — 4; + 6; + 5; — 1; — 13.

Man erhält also — abgesehen von der letzten Zahl — eine bessere Übereinstimmung, wenn man nach Molprozenten rechnet — eine Erfahrung, die auch bei vielen anderen Beobachtungsreihen gemacht worden ist.[153] Man kann deshalb den Satz aufstellen: „Die Brechungsexponenten isomorpher Mischkristalle sind nach der Gesellschaftsrechnung berechenbar aus dem Brechungsexponenten der Komponenten und der Zusammensetzung nach Molprozenten". Ist n_a der Brechungskoeffizient des Stoffes A, n_b der des Stoffes B und besteht ein Mischkristall aus a Molen A und b Molen B, so ist für diesen Mischkristall

$$n = n_a + (n_b - n_a) \cdot \frac{a}{a + b}.$$

Den Bruch $\frac{a}{a+b}$ bezeichnet man als den „Molenbruch" der Mischung. Dieser Satz ist natürlich auch nur ein Näherungssatz. Es scheint, daß

[151] Siehe besonders F. POCKELS, Berechnung optischer Eigenschaften isomorpher Mischungen, Neues Jahrb. f. Mineral. Beilage-Bd. *8*, 117—179 (1892).
[152] Compt. Rend. *84*, 880 (1878).
[153] z. B. DUFET, Compt. Rend. *91*, 286 (1881); *99*, 990 (1884).

bei graphischer Darstellung der Messungsresultate recht häufig Kurven mit Wendepunkten erhalten werden.

Analoge Sätze sind für die optischen Achsenwinkel, für die Lage der optischen Elastizitätsachsen[154] und für das optische Drehungsvermögen[155] gefunden worden. Die Lage der optischen Elastizitätsachsen hat z. B. mit bestem Erfolge direkt zur Berechnung der Zusammensetzung isomorph gemischter Mineralien (Feldspate) benutzt werden können.

96. Die Volumverhältnisse kristallisierter Gemische. Über die Volumverhältnisse kristallisierter Gemische liegen eine ganze Anzahl sehr sorgfältiger Untersuchungen[156] vor, durch welche die Frage jedoch kaum als endgültig beantwortet angesehen werden darf. RETGERS ist zu dem Resultat gekommen[157], „daß ein isomorpher Mischkristall eine zwar innige, aber rein mechanische Mengung ist, so daß das spezifische Gewicht des Mischkristalles das arithmetische Mittel aus dem spezifischen Gewicht der beiden Bestandteile ist. Jede Kontraktion, resp. Dilatation bei der Mischung ist also ausgeschlossen." Dieser Satz steht und fällt mit Voraussetzungen, die RETGERS machte, deren Zulässigkeit sich aber als sehr fragwürdig erweisen wird.

Man kann die Zusammensetzung der Mischkristalle in Volumprozenten, Gewichtsprozenten und Molprozenten ausdrücken. Für den Chemiker das Nächstliegende ist natürlich die Angabe nach Molprozenten, zumal im vorliegenden Falle der Isomorphie, wo sich die Stoffe Mol für Mol vertreten. Leider hat RETGERS die Angabe nach Gewichtsprozenten gewählt, weil sich hier eine einfache Beziehung zum spezifischen Volum ergab, das er aus seinen Messungen berechnete. Aber auch bei Angabe nach Molprozenten wäre eine ebenso einfache Beziehung zutage gekommen, wenn aus den Messungen nicht das chemisch bedeutungslose spezifische Volum, sondern das Molvolum abgeleitet worden wäre; denn auch bei Gemischen kann man mit diesem Begriffe operieren. Er bedeutet z. B. bei der isomorphen Mischung (Zn, Ni) $SO_4 . 7 H_2O$ das Volum, in welchem ein Mol = 96,06 g SO_4 vorhanden ist. Da aber das ganze, sehr umfangreiche Zahlenmaterial auf Gewichtsprozente bezogen worden ist, so soll diese Darstellung auch hier beibehalten werden.

RETGERS ist bei seinen Arbeiten durch die folgenden Ansichten geleitet und leider auch sehr stark beeinflußt worden: „Mit dem Namen «Kristallmoleküle» sind die kleinsten existierbaren Kristallindividuen gemeint. Man muß sie facettiert denken, z. B. bei Steinsalz als kleine Würfel, bei Kalkspat als kleine Rhomboëder. Sie bestehen aus Kombinationen von chemischen oder Gasmolekülen. Bei isomorphen Mischungen hat man es höchstwahrscheinlich mit Ersatz von Kristallmolekülen zu tun. Die fast vollkommene Gleichheit von Kristallwinkeln und Molekularvolum zweier isomorpher Körper macht diese Annahme sehr wahrscheinlich. Wäre man z. B. imstande, einen blaßgrünen Mischkristall von Zink- und Nickelvitriol mit so starker Vergrößerung zu beobachten, daß die einzelnen Kristallmoleküle sichtbar würden, so würde

---

[154] M. SCHUSTER, TSCHERMAK's Min. Mitt. *3*, 117 (1880).
[155] G. BODLÄNDER, Z. f. Kristall. *9*, 309.
[156] Siehe J. W. RETGERS, Z. f. physik. Ch., Bd. *3*—*20* (1889—1896).
[157] Z. f. physik. Ch. *3*, 507 (1889).

man einzelne dunkelgrüne Kristallmoleküle von reinem Nickelvitriol zwischen denen von farblosem Zinkvitriol liegen sehen. Es paßt so ein grünes Kriställchen ganz genau zwischen die farblosen. Man würde dagegen keine blaßgrünen Kristallmoleküle sehen, das heißt solche, worin die Mischung der beiden Sulfate schon bei den chemischen Molekülen stattgefunden hat."[158]

Diese Auffassung ist nun aber ohne allen Zweifel unzulässig. Denn wie RETGERS selbst angibt, kristallisiert z. B. überchlorsaures Kalium aus einer Lösung, die übermangansaures Kalium in stärkster Verdünnung enthält, schon stark rot gefärbt. In einer sehr stark verdünnten Lösung des Permanganates können aber dessen räumlich stark getrennte Molekeln nicht so zusammentreffen, daß sie ein kompliziert gebautes „Kristallmolekül" bilden, das in den Perchloratkristall mit eintreten könnte. Auch müßten sich dann die Konzentrationsverhältnisse der Bestandteile in Kristallen und Lösungen nach ganz anderen Gesetzen ändern, als sie es tatsächlich tun. Hierauf kann jedoch erst in einem späteren Kapitel eingegangen werden.

RETGERS hat also aus einer Anzahl sehr sorgfältiger Versuchsreihen den Satz hergeleitet: „Die Salze treten zu isomorphen Gemischen ohne Volumänderung zusammen". Dieser Satz erscheint sehr merkwürdig, wenn man bedenkt, daß beim Mischen von Flüssigkeiten fast immer größere oder kleinere Kontraktion oder Dilatation beobachtet wird. Er setzt sich aber auch sofort in Widerspruch zu der allgemein bekannten Tatsache, daß in Mischkristallen oft Spannungserscheinungen beobachtet werden, die sogar zu starker Verkrümmung der Formen führen können. Solche Spannungen müssen aber auch notwendig das Volum beeinflussen. Es ist allerdings zu erwarten, daß die Volumänderungen nur gering ausfallen, da auch beim Mischen verwandter Flüssigkeiten die Volumänderungen selten ein Prozent erreichen.

Es mögen hier einige der von RETGERS durchgeführten Messungsreihen mitgeteilt werden.

Die isomorphe Mischungsreihe Kaliumsulfat-Ammoniumsulfat ergab die folgenden Zahlen für die spezifischen Volumina:

	% $(NH_4)_2SO_4$	Sp. Vol. gef.	Sp. Vol. ber.	Diff.
1	0,00	0,3751	—	—
2	5,45	0,3885	0,3855	+ 0,0030
3	8,33	0,3879	0,3906	— 0,0027
4	15,03	0,4042	0,4037	+ 0,0005
5	18,45	0,4080	0,4098	— 0,0018
6	20,55	0,4112	0,4138	— 0,0026
7	26,47	0,4270	0,4250	+ 0,0020
8	29,30	0,4305	0,4307	— 0,0002
9	42,67	0,4572	0,4556	+ 0,0016
10	65,35	0,4990	0,4988	+ 0,0002
11	83,37	0,5311	0,5324	— 0,0013
12	100,00	0,5637	—	—

Die in der letzten Spalte aufgeführten Differenzen zeigen regellos bald positives, bald negatives Vorzeichen, so daß die Abweichungen

[158] Siehe Z. f. ph. Ch. *12*, 620 (1893).

Versuchsfehlern zugeschrieben werden dürfen. Die Unsicherheit der Bestimmung beträgt demnach bis etwa $^3/_4$ %.

In anderen Differenzenreihen sind die Vorzeichen nicht regellos verteilt. In der Reihe Kaliumalaun-Thalliumalaun sind zahlreiche negative Differenzen nur durch eine positive Zahl unterbrochen, die so weit aus der Reihe herausfällt, daß sie nur einem gröberen Fehler ihre Entstehung verdanken kann. Bei sachgemäßer graphischer Darstellung liegen deshalb hier die spezifischen Volume auf einer zwar sehr schwach, aber deutlich gebogenen Linie. Dasselbe gilt von anderen Mischungsreihen, wie Silbernitrat-Natriumnitrat, Silberchlorat-Natriumchlorat, Ammoniummagnesiumsulfat-Ammoniumeisensulfat u. s. w.

Von der Annahme ausgehend, daß sein Satz absolute Gültigkeit habe, hat dann RETGERS gewisse Fragen aus dem Gebiete der Isomorphielehre zu beantworten gesucht, die trotz vielfacher Erörterung immer noch offene waren.

97. Die Volumverhältnisse isodimorpher Mischungsreihen. Zunächst hat RETGERS versucht, bei zweifellos isodimorphen Stoffpaaren mit unvollständigen Mischungsreihen die Volumverhältnisse der labilen, nicht darstellbaren Formen durch Extrapolation abzuleiten. Für das Paar Eisensulfat, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, monoklin — Magnesiumsulfat, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, rhombisch, geschah das z. B. in folgender Weise.

Die Salzpaare lieferten aus gemeinsamer Lösung die folgenden Mischungen mit den beigeschriebenen spezifischen Volumen:

Monokline Mischungsreihe:

	% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Sp. Vol. gef.	Sp. Vol. ber.	Differ.
1	0,00	0,5269	—	—
2	5,72	0,5308	0,5306*)	+ 0,0002*)
3	13,99	0,5356	0,5359*)	− 0,0003*)
4	16,16	0,5373	0,5373*)	± 0,0000*)
5	21,08	0,5415	0,5405	+ 0,0010
6	21,94	0,5429	0,5412	+ 0,0017
7	31,16	0,5474	0,5470	+ 0,0004
8	33,45	0,5492	0,5484	+ 0,0008
9	41,02	0,5533	0,5533	± 0,0000
10	43,21	0,5558	0,5548	+ 0,0010
11	54,07	0,5613	0,5617	− 0,0004
12	(100,00)	—	0,5914	

Rhombische Mischungsreihe:

	% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Sp. Vol. gef.	Sp. Vol. ber.	Diff.
1	(0,00)	—	0,5333	—
2	81,22	0,5845	0,5845	± 0,0000
3	88,16	0,5891	0,5889	+ 0,0002
4	94,16	0,5927	0,5927	± 0,0000
5	100,00	0,5963	—	—

* Im Original falsch berechnet.

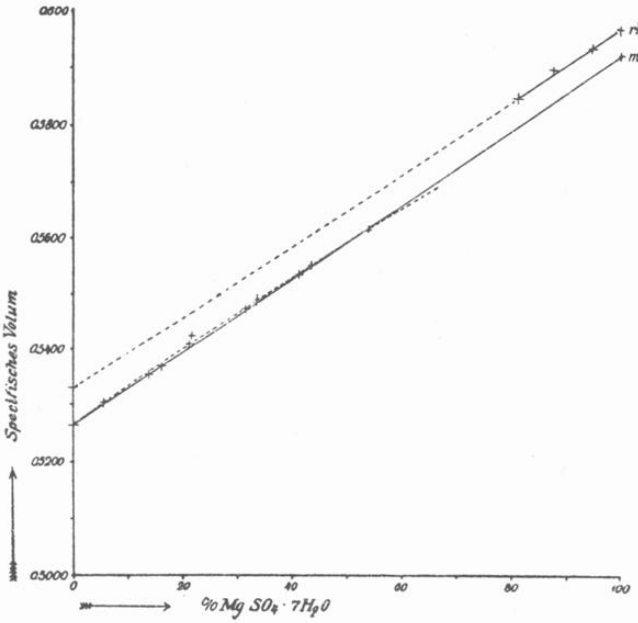

Fig. 22.
Spezifische Volume der isodimorphen Mischungsreihe Eisenvitriol—Magnesiumsulfat.

In beistehender Figur 22 sind die Zusammensetzungen als Abszissen, die gefundenen spezifischen Volume als Ordinaten eingetragen. Durch die Punkte der unteren, monoklinen Reihe hat nun RETGERS die in der Figur wiedergegebene gerade Linie gelegt, wodurch er als Durchschnittspunkt dieser Linie mit der Ordinate über der Abszisse 100 den Punkt für das spezifische Volum des im reinen Zustande nicht untersuchbaren, monoklinen Magnesiumsulfats erhält. Schon aus der Figur ergibt sich aber ohne weiteres, daß diese Extrapolation über die sehr große Strecke von 54—100 % zum wenigsten sehr unsicher ist; denn die tatsächlich experimentell bestimmten Punkte hätten sachgemäß nicht durch eine gerade Linie verbunden werden dürfen, welche fast alle Punkte über sich läßt. Entsprechender wäre vielmehr eine leicht gebogene Kurve gewesen, etwa wie die punktiert eingezeichnete. Aber selbst das Volum des rhombischen Eisenvitriols hat RETGERS, wie in der Figur angegeben, durch Extrapolation festgelegt, indem er die von 100—81 % bekannte Linie um den vierfachen Betrag bis 0 % verlängerte. Im Hinblick auf die Länge der Extrapolation und die relative Unsicherheit in der wirklichen Lage der Punkte muß dieses Resultat aber als durchaus nicht sicher betrachtet werden. Es ist durch diese Versuche nicht dargetan, daß der rhombische Eisenvitriol ein größeres spezifisches Volum hat als der monokline.

Deshalb ist aber auch durch die RETGERS'schen Versuche nicht erwiesen, daß ein Stoff über eine ganze isomorphe Mischungsreihe hin seine Volumverhältnisse ganz unverändert beibehält. Die Versuche haben vielmehr durchaus deutliche Abweichungen von dieser idealen Grenzregel ergeben, und daß nicht noch größere Abweichungen aufgefunden worden sind, erklärt sich daraus, daß RETGERS in seinem Streben, nur tadelloses Material zu untersuchen, alle Kristallisationen verworfen hat, welche innere Spannungen verrieten. Aber gerade bei diesen Kristallisationen waren die Abweichungen von der idealen Grenzregel zu suchen. Ihre Außerachtlassung ist sehr zu bedauern.

98. Volumverhältnisse bei isomorphen Mischungen und bei Doppelsalzen. Es ist deshalb auch nicht gerechtfertigt, wenn RETGERS die Frage, ob gewisse „Doppelsalze" als isomorphe Mischungen aufgefaßt werden könnten, deshalb verneint, weil die Volumverhältnisse dieser Stoffe nicht genau aus denen der Komponenten berechenbar seien. So ist das spezifische Volum des Kaliumsulfates 0,3751, das des Natriumsulfates 0,3741 und das des „Doppelsalzes" $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4 = 0{,}3710$. Nach der geradlinigen Mischungsregel würde sich statt letzterer Zahl 0,3749 berechnen, so daß eine Kontraktion von 0,0039 oder von 1% vorläge. Ebenso ist gefunden für Kalkspat 0,3687, für Magnesit 0,3314 und für Dolomit 0,3481, während die „isomorphe Mischung" ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) 0,3518 verlangt, so daß hier ebenfalls eine Abweichung von 0,0037 oder von 1% zum Vorschein kommt. Derartige Abweichungen von 1% allein genügen aber, wie die früher mitgeteilten Zahlen beweisen, nicht, um die Auffassung kristallisierter Stoffe als isomorphe Mischungen unmöglich zu machen. Die diesbezüglichen von RETGERS mitgeteilten Figuren[159] entsprechen auch gar nicht den tatsächlichen Verhältnissen, sie sind vielmehr geeignet, ganz unzutreffende Vorstellungen darüber hervorzurufen, wie sich die Volume des Kaliumsulfat-Natriumsulfat-Doppelsalzes und des Dolomites zu denen der einfachen Salze tatsächlich verhalten. In beistehenden Figuren sind diese Verhältnisse dargestellt.

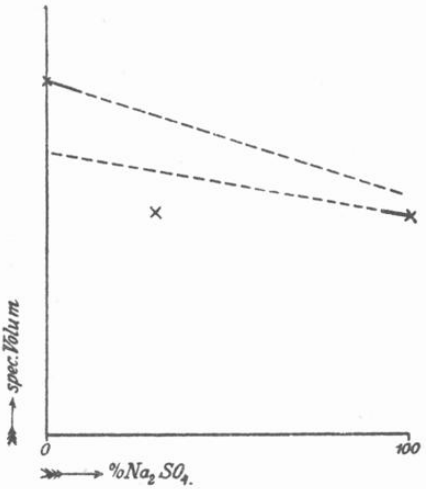

Fig. 23.

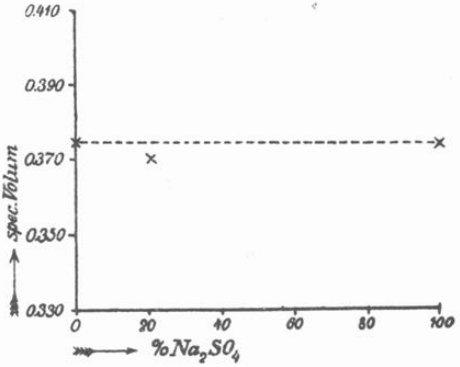

Fig. 24.

Die Fig. 23 gibt die spezifischen Volume von K_2SO_4; $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ und Na_2SO_4 nach RETGERS. Die kurz ausgezogenen, weiterhin gestrichelten Linien sollen die Volumverhältnisse der entsprechenden isodimorphen Mischungen darstellen, sie entbehren jedoch jeder experimentellen Grundlage. Der Punkt für das Doppelsalz $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ (mit 21,4% Na_2SO_4) erscheint in hoffnungsloser Entfernung von der Verbindungslinie der beiden Punkte für die Komponenten. Konstruiert man aber die Figur in richtigen Verhältnissen, wie es in Figur 24 geschehen ist, so liegt

[159] Z. f. phys. Ch. *6*, 227 und 231 (1890).

der Punkt für das Doppelsalz recht nahe an der geraden Verbindungslinie der beiden anderen Punkte.

99. Kalkspat, Dolomit, Magnesit.

Ganz analog ist in Fig. 25 die Zeichnung wiedergegeben, welche RETGERS für Kalkspat, Dolomit und Magnesit entworfen hat. Diese Figur

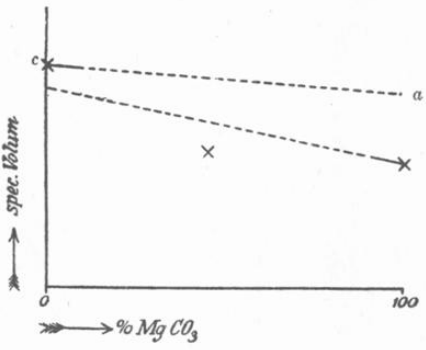

Fig. 25.

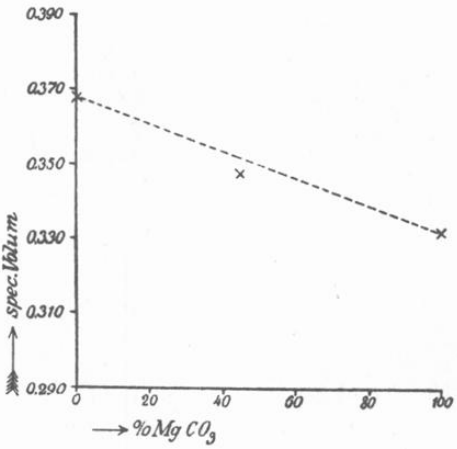

Fig. 26.

zeigt allerdings schlagend, daß Dolomit keine isomorphe Mischung von Kalkspat und Magnesit sein kann, zeichnet man aber die Punkte in **richtigen** Verhältnissen ein, wie in der danebenstehenden Figur 26 geschehen ist, so sieht die Sache ganz anders aus.

RETGERS hat auch hier wieder größtenteils punktierte Linien zugefügt, welche die Volumverhältnisse der isomorphen Mischungsreihen darstellen sollen. So geht in Figur 25 von dem Punkte c, welcher dem spezifischen Volum des Kalkspates entspricht, eine solche Linie nach a, welcher Punkt das spezifische Volum eines hypothetischen, mit Kalkspat isomorphen Magnesiumkarbonates ergibt. RETGERS nimmt nun an, daß dieses labile Magnesiumkarbonat bis zu etwa 2½ % dem Kalkspat isomorph beigemengt sein könne, was der kurz ausgezogenen Linie von c aus entspräche.

Diese Auffassung hat aber augenscheinlich nur dann Berechtigung, wenn die isomorphe Mischung durch Vertretung von Kristallmolekülen zustande kommt, sie verliert aber jede Bedeutung, wenn diese unhaltbare Annahme nicht gemacht wird. Gerade so, wie Unterschiede der Polymorphie verschwinden, wenn die Stoffe in flüssige Lösung übergehen, wodurch die differenzierende Kristallstruktur verloren geht, gerade so verschwinden die Unterschiede des labilen (dem Kalkspat isomorphen) Magnesiumkarbonates und des Magnesites, wenn die Molekeln vereinzelt in die Kristallstruktur des Kalkspates eintreten. Die isolierten, in dem Calciumkarbonat zerstreuten Molekeln des stabilen und des labilen Magnesiumkarbonates sind identisch, gerade so, wie die isolierten, in Schwefelkohlenstofflösung zerstreuten Molekeln des rhombischen und des monoklinen

Schwefels identisch sind. Existierte wirklich ein labiles, mit dem Kalkspat isomorphes Magnesiumkarbonat, und ein labiles, mit dem Magnesit isomorphes Calciumkarbonat, so wäre doch zu erwarten, daß sich die wirklichen Mischungen über größere Gebiete erstreckten. Nimmt man aber an, daß die Magnesiumkarbonatmolekeln die Molekeln des Calciumkarbonates im Kalkspat nur unvollkommen, das heißt unter Hervorrufung nicht unbeträchtlicher Störungen (verraten durch Krümmung der Formen), zu vertreten vermögen, so erscheint es durchaus einleuchtend, daß die Vertretung nur bis zu einem gewissen Grade fortgesetzt werden kann, weil dann die Störungen nicht weiter überwindbare Gegenkräfte hervorgerufen haben.

Aber was ist dann Dolomit? Dolomit kann trotzdem eine isomorphe Mischung von Calciumkarbonat und Magnesiumkarbonat sein. Es ist nämlich sehr leicht einzusehen, daß Kristallstrukturen mit gerade gleichen Molekeln Calciumkarbonat und Magnesiumkarbonat wieder möglich und sogar ganz besonders beständig sein können. Nach einer heute wohl allgemein gemachten Annahme besteht ein Kristall aus einer endlichen Anzahl parallel ineinander gestellter kongruenter Raumgitter. Dolomit kann demnach in einfachster Weise bestehen aus einem von Calciumkarbonatmolekeln besetzten Raumgitter und einem von Magnesiumkarbonatmolekeln besetzten Raumgitter. Ein derartiges, ganz regelmäßig besetztes System wird störungsfrei sein, also beständig; vertreten sich aber Magnesium- und Calciumkarbonatmolekeln innerhalb der einzelnen Raumgitter regellos, so können Störungen und damit relative Unbeständigkeit die Folge sein.

Ebenso wie in den Calciumkarbonatraumgittern des Kalkspates einzelne Punkte durch Magnesiumkarbonatmolekeln ersetzt werden können, so wird das auch im Calciumkarbonatraumgitter des Dolomites der Fall sein können: auch dem Dolomit kann Calciumkarbonat (resp. Magnesiumkarbonat) isomorph beigemengt sein, wie das die Analysen der natürlichen Vorkommnisse ergeben. Doch mischen sich die Komponenten dem Dolomit ebenso spärlich bei, wie sie sich untereinander mischen. Die mittelständige, kurze Mischungsreihe ist also von den beiden seitenständigen Reihen durch zwei weite Lücken getrennt. In anderen Fällen kann aber diese mittlere Reihe auch ganz ausgedehnt sein. Dies ist z. B. der Fall bei den Reihen[160]

Zinkvitriol-Kupfervitriol:

rhombische Anfangsreihe mit 0—2,32 % $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ und 100 bis 97,68 % $Zn\,SO_4 \cdot 7H_2O$;

monokline mittlere Reihe mit 16,65—34,41 % $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ und 83,35—65,59 % $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$:

trikline Endreihe mit 92,02—100 % $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und 7,98—0 % $ZnSO_4 \cdot 5H_2O$; und

Bittersalz-Kupfervitriol:

rhombische Anfangsreihe mit 0—4,25 % $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ und 100 bis 95,75 % $MgSO_4 \cdot 7H_2O$;

monokline mittlere Reihe mit 34,06—46,13 % $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ und 65,94—53,87 % $MgSO_4 \cdot 7H_2O$;

[160] J. W. Retgers, Z. f. physik. Ch. *15*, 573 (1894).

trikline Endreihe mit 95,43—100 % $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und 4,57—0 % $MgSO_4 \cdot 5\,H_2O$.

Interessant ist, daß hier die Mittelreihen auch bezüglich des Symmetriegrades eine Mittelstellung zwischen den Endreihen einnehmen.

Wie weit man in diesen Fällen von Isomorphie, von Isodimorphie oder Isotrimorphie sprechen will, bleibt in letzter Linie Definitionssache. Da die Isomorphie von der Vollständigkeit bis zur schwachen Andeutung abgestuft erscheinen kann, so darf auch nicht erwartet werden, eine Grenze zu finden zwischen der idealen isomorphen Mischung einerseits und dem „Doppelsalz" andererseits.

100. Gemische flüssiger Kristalle Während starre Kristalle nur in seltenen Ausnahmen, wie wir sahen, undere Stoffe, mit denen sie nicht isomorph sind, aufnehmen, sind die flüssigen Kristalle viel mehr befähigt, solche Mischungen zu bilden.[161] Von ihnen wird noch später die Rede sein. Aber verschiedene kristallinische Flüssigkeiten sind auch befähigt, miteinander Mischungen zu bilden, die man ihrem Verhalten nach ganz den starren isomorphen Mischungen an die Seite stellen muß. Ein solches Paar isomorpher kristallinischer Flüssigkeiten ist z. B.

p-Azoxyanisol — p-Azoxyphenetol,

$N_2O(C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_3)_2$ — $N_2O(C_6H_4\text{-}O\text{-}C_2H_5)_2$

ein Paar von Stoffen, deren Isomorphie ohne weiteres vorherzusehen war.

Geradeso, wie sich nun der Schmelzpunkt gewöhnlicher isomorpher Gemische aus den Schmelzpunkten der Komponenten und der molekularen Zusammensetzung der Gemische berechnen ließ, ist das auch mit dem dem Schmelzpunkt entsprechenden Klärungspunkte von Gemischen isomorpher, kristallinischer Flüssigkeiten der Fall. Als Beispiel hierfür sind hierunter die Temperaturen aufgeführt, bei welchen Gemische wechselnder Zusammensetzung von p-Azoxyanisol und von p-Azoxyphenetol isotrop werden:

Mol-% Phenetol in der Mischung	wird isotrop bei beob.	ber.
0,0	134,10°	—
1,0	134,31°	134,44°
2,1	134,54°	134,71°
2,7	134,70°	135,02°
4,5	135,15°	135,63°
100,0	168,10°	—.

Die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Temperaturen sind von derselben Größenordnung, wie sie bei den gewöhnlichen isomorphen Gemischen ebenfalls angetroffen werden. Bemerkenswert ist, daß der „Schmelzpunkt" des p-Azoxyanisols hinaufgeht durch den Zusatz des isomorphen, höher „schmelzenden" p-Azoxyphenetols.

[161] Vgl. besonders auch R. Schenck, „Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle" (Leipzig 1905).