

Das in Wasser sehr leicht, in Alkohol äusserst schwer lösliche Platindoppelsalz krystallisirte in wohl ausgebildeten regulären Krystallen, welche bei 241° unter Zersetzung schmolzen; es erwies sich als identisch mit dem platinchlorwasserstoffsäuren Trimethylamin, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Analyse: Ber. für $\text{PtCl}_6\text{N}_3\text{C}_3\text{H}_9$.

Procente: Pt 36.93.

Gef. » » 37.14.

Das Golddoppelsalz der Base krystallisirte aus heissem Wasser in farnkrautartigen Aggregaten mikroskopischer Krystalle. Zersetzungspunkt ca. 250° . Wie der Habitus, so stimmte auch die Analyse für goldchlorwasserstoffsäures Trimethylamin.

Analyse: Ber. für $\text{AuCl}_4\text{NC}_3\text{H}_9$.

Procente: Au 49.37.

Gef. » » 49.35.

Es war somit erwiesen, dass auch bei der erschöpfenden Methylierung des Dipropylesters der Tropinsäure Trimethylamin abgespalten wird.

636. J. Traube: Ausdehnung der Gesetze von Gay-Lussac und Avogadro auf homogene Flüssigkeiten und feste Stoffe.

(XII. Abhandlung.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. December.)

Im Verlauf einer Reihe von Mittheilungen¹⁾ hatte ich den folgenden Satz aufgestellt:

»Bei der Bildung einer beliebigen Molekel aus den Atomen findet stets eine Dilatation statt. Die molekulare Dilatation ist für alle Stoffe gleich oder annähernd gleich gross. Dieselbe ist bei 15° für das molekulare Lösungsvolumen in wässriger Lösung = 12.4 ccm pro Grammolekel, für das Molekularvolumen = $12.4 + 13.5 = 25.9$ ccm.

Für homogene Flüssigkeiten entspricht diesem Satze die Gleichung:

$$V_m = \sum nC + 25.9;$$

d. h. das Molekularvolumen V_m ist gleich der Summe aus den Producten der Atomzahlen $n_1, n_2, n_3 \dots$ und den Atomräumen $C_1, C_2, C_3 \dots$ vermehrt um eine Constante 25.9, welche bisher als »molekulare Dilatationsconstante« bezeichnet wurde.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 25, 2524; 27, 3173 u. 3179; 28, 410, 2722, 2728 u. 2924 sowie Zeitschr. anorg. Chem. 3, 1 (1892); 8, 12, 77, 323 u. 338 (1895).

Obige Gleichung ist nichts anderes als der Satz von Avogadro, zunächst ausgedehnt auf das Gebiet der Flüssigkeiten.

Dieser Satz lautet in der speciellen Form, in welcher derselbe für die idealen Gase gilt:

Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ist das Molekularvolumen der Gase gleich gross, oder

$$V = \text{Const.}$$

Sobald sich aber die Gase unter hohen Drucken befinden, oder in der Nähe ihres Condensationspunktes, darf, wie van der Waals in seiner bekannten Abhandlung gezeigt hat, das eigentliche Volumen der Molekel, nicht mehr wie bei den idealen Gasen gegenüber den Zwischenräumen als verschwindend angesehen werden. Der Satz von Avogadro lautet alsdann für gleiche — äussere — Drucke und Temperaturen in allgemeiner Gestalt:

$$V - b = \text{Const.}$$

Hier ist b eine einfache Function des eigentlichen Molekularvolumens, welche für verdünnte Gase $= 0$ gesetzt werden darf.

Vergleicht man hiermit unsere Gleichung:

$$V_m - \sum nC = \text{Const.},$$

so ist es unverkennbar, dass beide Gleichungen, wenn nicht identisch sind, so doch bei hinreichender Verdichtung der Gase identisch werden müssen.

Die experimentell abgeleitete Grösse $\sum nC$ bezeichnet das eigentliche Molekularvolumen im engeren Sinne; die Grösse b von van der Waals würde nun zwar, wie die Theorie ergab, für Gase das 4fache des Molekularvolumens betragen, aber van der Waals¹⁾ hebt ausdrücklich hervor, dass bei hinreichender Verdichtung der Gase die Grösse b abnimmt, und für Flüssigkeiten die Gleichung schon deshalb nicht gelten kann, weil hier die Voraussetzung, dass $v > b$ ist, nicht mehr zutrifft. Es darf wohl hiernach behauptet werden, dass zum mindesten für die Flüssigkeiten die Constante b nichts anderes ist, als das eigentliche Molekularvolumen, und es scheint mir, dass diese Erkenntniss nicht ohne Bedeutung für die Weiterentwicklung der so fruchtbaren Theorie von van der Waals sein kann.

Unsere Constante $V - \sum nC$ gewinnt somit eine neue Bedeutung, und es rechtfertigt sich für dieselbe anstatt der früheren Bezeichnung als molekulare Dilatationsconstante, ein neuer Ausdruck. Dieselbe sei künftig molekulares Covolumen genannt. Das molekulare Gesamtvolumen eines Stoffes setzt sich demnach zusammen aus

¹⁾ Van der Waals, Ueber die Continuität des gasförmigen und flüssigen Aggregatzustandes, Leipzig, S. 43 u. 55 (1881).

dem eigentlichen Molekularvolumen und dem molekularen Covolumen.

Der Satz von Avogadro, wie derselbe — zunächst für den flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand — in allgemeiner Form gültig ist, würde lauten:

Bei gleichen äusseren Bedingungen (Druck und Temperatur) sind die Räume, in welchen die Molekeln sich bewegen, gleich gross. Oder auch man kann den Satz formuliren: Die Schwingungsräume der Molekeln oder die molekularen Covolumina sind gleich gross.

Für die idealen Gase können dann molekulares Covolumen und molekulares Gesamtvolumen gleich gesetzt werden.

Aus dem Umstand, dass zu der Summe der Atomvolumina pro Grammmolekel eine für alle Stoffe gleiche Constante hinzutritt, hatte sich eine einfache allgemein anwendbare Methode der Molekulargewichtsbestimmung ergeben.

Diese Methode erhält jetzt eine einfache Interpretation. Sie ist nichts anderes als die bekannte Methode der Dampfdichtebestimmung, übertragen auf das Gebiet der Flüssigkeiten und, wie sich zeigen wird, auch festen Stoffe.

Wie vordem der Satz von Avogadro die Bestimmung der Molekulargewichte gasförmiger Stoffe gestattete, so wird uns jetzt durch die Erkenntniss, dass dieser Satz nicht nur auf den einen Aggregatzustand beschränkt ist, die Möglichkeit gegeben, durch eine einzige spezifische Gewichtsbestimmung einer Flüssigkeit und (siehe w. u.) eines festen Körpers deren Molekulargewicht zu bestimmen.

Die Hypothese von Avogadro wurde für die Gase aus dem bekannten Volumgesetz von Gay-Lussac abgeleitet.

Umgekehrt ist dieses Volumgesetz von Gay-Lussac auch die Voraussetzung für die Gültigkeit des Satzes von Avogadro für Flüssigkeiten.

Wir können daher schliessen:

Bei einer Reaction zwischen homogenen Flüssigkeiten stehen die molekularen Covolumina der reagirenden und bei der Reaction erzeugten Stoffe in einfachen rationalen Zahlenverhältnissen. — Für jede bei der Reaction verschwindende Grammmolekel erfolgt bei 15° eine Contraction von 25.9 ccm¹⁾, für jede neu gebildete Grammmolekel die gleiche Dilatation.

Für Reactionen in wässrigen Lösungen beträgt die Contraction bezw. Dilatation pro Grammmolekel bezw. Grammion = 12.4 ccm.

¹⁾ Bei beliebiger Temperatur = 24.5 (1 + 0.00366 t) vergl. w. u.

Diese Sätze sind der umfassendste Ausdruck für die gesammten bei beliebigen chemischen Reactionen zwischen Flüssigkeiten eintretenden Volumänderungen. Kennt man den Verlauf einer Reaction, so kennt man die entsprechende Volumänderung. Verbindungen gleichartiger Molekeln, d. h. Associationen, sind hier zu behandeln wie die Verbindungen ungleichartiger Molekeln, etwaige Complicationen durch Aenderung des Atomvolumens gewisser Atome sind ebenso wie die Associationsfactoren in Rechnung zu ziehen.

Das Volumen der Gase ist abhängig von Druck und Temperatur. Die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac sind der Ausdruck für diese Abhängigkeit.

Es drängt sich nunmehr die Frage auf, wie weit diese Gesetze für die Flüssigkeiten ihre Gültigkeit behalten.

Wir behandeln zunächst den Einfluss der Temperatur.

Man hat die thermische Ausdehnung der Flüssigkeiten vielfach studirt, aber mit sehr geringen Erfolgen.

Dies lag wesentlich daran, dass man eine für die Auffindung stöchiometrischer Gesetzmässigkeiten durchaus ungeeignete Grösse aufgestellt hatte, den Ausdehnungscoefficienten, welchen man anstatt auf die Volumeinheit zum mindesten auf die Molekularvolumen hätte beziehen müssen.

Gilt für Flüssigkeiten das thermische Gesetz von Gay-Lussac, so müssen sich die molekularen Covolumina verschiedener Flüssigkeiten bei gleicher Erwärmung um gleich viel ausdehnen.

Am geeignetsten wäre die Prüfung dieses Satzes an wässrigen Lösungen, da hier der Einfluss der Associationen eliminirt wird. Leider liegen Bestimmungen für Lösungen von Nichtleitern nur vereinzelt vor, und bei Lösungen von Elektrolyten ist der Einfluss der Ionisation¹⁾ störend. Da wir uns demnach auf die Besprechung homogener Flüssigkeiten zu beschränken haben, so sind vor allem Reihen solcher Körper in Betracht zu ziehen, welche möglichst wenig associiren. Hierher gehören nach den übereinstimmenden Ergebnissen von Guye, Ramsay und Shields, und mir die Kohlenwasserstoffe und Säureester, während hydroxyhaltige Stoffe, wie Fettsäuren und Alkohole, stark associiren.

Es ist, wie ich dies demnächst beweisen werde, eine ganz allgemeine Regel, dass in homologen Reihen die Association mit

¹⁾ Vergl. übrigens meine Arbeit, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1895, 8, 58. Hier wurde für die Salze der Alkalien der Satz von Gay-Lussac abgeleitet. Für gleiche Temperaturunterschiede waren die Aenderungen der molekularen Lösungsvolumina gleich gross. Da für eine gleiche Anzahl verwandter Ionen wohl eine gleiche Volumausdehnung der Atomvolumina angenommen werden darf, so gilt der Satz auch für das molekulare Covolumen.

wachsendem Molekulargewicht abnimmt. Zuweilen, beispielsweise bei den normalen Kohlenwasserstoffen, zeigt sich der Einfluss der Association, wie man schon aus dem Gang der Volumendifferenzen schliessen kann, nur bei den ersten 2 bis 3 Gliedern, in anderen Fällen, bei Säuren und Alkoholen, dagegen noch beim 16. und 18. Gliede.

Unter diesem Gesichtspunkte seien die folgenden beiden Tabellen betrachtet, deren Molekularvolumenwerthe grösstentheils einer Zusammenstellung Horstmann's in Landolt-Graham-Otto's Lehrbuch, 1893, S. 410 und 411, entlehnt sind. Eine Vervollständigung erhielt die erste Tabelle aus Werthen in Beilstein's Handbuch.

Die Tabellen enthalten zunächst die Molekularvolumina bei 0° und 100° . Unter CH_2 befinden sich die Differenzen, d. h. die Volumina, welche der CH_2 -Gruppe entsprechen. Wir begehen sicherlich keinen Fehler (vergl. w. o.), wenn wir für die Berechnung des mittleren CH_2 -volumens bei den Kohlenwasserstoffen die am meisten abweichenden Differenzen für die ersten beiden Glieder nicht berücksichtigen. Es ergibt sich dann $\text{CH}_2 = 15.97$ bei 0° und 17.13 bei 100° . Dass diese Werthe höchst angenähert richtig sein müssen, ist aus dem Umstande zu schliessen, dass der von mir aus den wässrigen Lösungen der Fettsäuren, Alkohole, Ester, Amine etc. gefolgerten Werth $\text{CH}_2 = 16.1$ bei 15° sich recht gut obigen beiden Werten einreihet.

Bei den Estern ergeben die Werthe CH_2 unverkennbar, dass hier die Association¹⁾ bis zu höheren Gliedern der Reihe als bei den Kohlenwasserstoffen hinaufreicht. Die Association nimmt, wie dies bei den Fettsäuren und Alkohol noch viel ausgesprochener der Fall ist, von Glied zu Glied ab, daher werden die Differenzen CH_2 ein wenig zu gross, und nehmen erst bei den letzten Gliedern den normalen Werth d. h. den mittleren Werth für die Kohlenwasserstoffe an. Zu dieser Annahme berechtigt vor allem auch der Umstand, dass wässrige Lösungen der Ester, bei denen die Association nicht in Betracht kommt, zu dem Werthe $\text{CH}_2 = 16.1$ bei 15° führen. Würde daher der Einfluss der Association hier nicht in Betracht gezogen werden, so würde dieser genaueste Werth ausserhalb des Intervalles 0 bis 100° fallen. Ich halte mich daher für berechtigt, die aus den Kohlenwasserstoffen abgeleiteten Werthe auch hier in Rechnung zu ziehen. Die Werthe für H_2 und O_2 bei 0° und 100° wurden aus den Werthen $\text{H}_2 = 6.2$ und $\text{O}_2 = 11.0$ bei 15° mit Hilfe der Differenz CH_2 bei 100° und CH_2 bei 0° angenähert berechnet.

Zunächst ergibt sich demnach von 0 bis 100° eine Ausdehnung des mittleren CH_2 -Volumens um 1.16 Einheiten.

¹⁾ vergl. auch Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 339 (1895).

Normale Kohlenwasserstoffe.

	Mol.-Vol. bei 0°	CH ₂	Mol.-Cov. CH ₂ =15.97 H ₂ =6.1	Mol.-Vol. bei 100°	CH ₂	Mol.-Cov.. CH ₂ =17.13 H ₂ =6.6	Cov ₁₀₀ -Cov ₀	α
C ₄ H ₁₀	96.5	2×15.35	26.5	—	—	—	—	—
C ₆ H ₁₄	127.2		15.3	25.3	—	—	—	—
C ₇ H ₁₆	142.5	15.8	24.6	163.0	16.3	36.5	11.9	0.0048
C ₈ H ₁₈	158.3	16.0	24.4	179.3	16.2	35.7	11.3	0.0046
C ₉ H ₂₀	174.3	15.9	24.5	195.5	16.5	34.8	10.3	0.0042
C ₁₀ H ₂₂	190.2	15.8	24.4	212.0	16.7	34.1	9.7	0.0040
C ₁₁ H ₂₄	206.0	15.6	24.2	228.7	16.4	33.7	9.5	0.0039
C ₁₂ H ₂₆	221.6	16.5	23.9	245.1	17.2	32.9	9.0	0.0038
C ₁₃ H ₂₈	238.1	15.7	24.4	262.3	16.8	33.0	8.6	0.0035
C ₁₄ H ₃₀	253.8	16.4	24.1	279.1	17.6	32.7	8.6	0.0036
C ₁₅ H ₃₂	270.2	16.0	24.6	296.7	17.0	33.1	8.5	0.0035
C ₁₆ H ₃₄	286.2	—	24.6	313.7	17.9	33.0	8.4	0.0034
C ₁₇ H ₃₆	—	—	—	331.6	17.3	33.8	—	—
C ₁₈ H ₃₈	—	—	—	348.9	17.4	34.0	—	—
C ₁₉ H ₄₀	—	—	—	366.3	17.1	34.2	—	—
C ₂₀ H ₄₂	—	—	—	383.4	17.1	34.2	—	—
C ₂₁ H ₄₄	—	—	—	400.4	17.0	34.1	—	—
C ₂₂ H ₄₆	—	—	—	418.1	17.7	34.6	—	—
C ₂₃ H ₄₈	—	—	—	435.0	16.9	34.4	—	—
C ₂₄ H ₅₀	—	—	—	452.3	17.3	34.6	—	—
C ₂₇ H ₅₆	—	—	—	504.2	3×17.3	35.1	—	—
C ₃₁ H ₆₄	—	—	—	572.8	4×17.15	35.2	—	—
C ₃₅ H ₇₂	—	—	—	642.6	4×17.45	36.4	—	—

15.97

17.13 Mittel aus allen Werthen 0.00399
Mittel aus den letzten 7 Werthen 0.00367

Fettsäureester (mittlere Molekularvolumina).

	Mol.-Vol. bei 0°	CH ₂	Mol.-Cov. CH ₂ =15.97 O ₂ =10.9	Mol.-Vol. bei 100°	CH ₂	Mol.-Cov.. CH ₂ =17.13 O ₂ =11.6	Cov ₁₀₀ -Cov ₀	α
C ₂ H ₄ O ₂	59.8	17.6	17.0	72.0	19.3	26.1	9.1	0.0053
C ₃ H ₆ O ₂	77.4	17.0	18.6	91.3	18.3	28.3	9.7	0.0052
C ₄ H ₈ O ₂	94.4	17.1	19.6	109.6	17.7	29.5	9.9	0.0050
C ₅ H ₁₀ O ₂	111.5	16.7	20.8	127.3	17.6	30.1	9.3	0.0045
C ₆ H ₁₂ O ₂	128.2	16.5	21.5	144.9	17.8	30.5	9.0	0.0042
C ₇ H ₁₄ O ₂	144.7	16.5	22.0	162.7	17.4	31.0	9.0	0.0041
C ₈ H ₁₆ O ₂	161.2	16.4	22.5	180.1	17.3	31.5	9.0	0.0040
C ₉ H ₁₈ O ₂	177.6	16.4	23.2	197.4	17.3	31.6	8.4	0.0036
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	194.3	16.7	23.7	215.5	18.1	32.6	8.9	0.0037
C ₁₁ H ₂₂ O ₂	210.6	16.3	24.0	232.7	17.2	32.7	8.7	0.0036
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	227.0	16.4	24.5	250.2	17.5	33.0	8.5	0.0035
C ₁₃ H ₂₆ O ₂	243.3	16.3	24.8	267.2	17.0	32.9	8.1	0.0033
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	259.9	16.6	25.4	285.0	17.8	34.1	8.7	0.0034
C ₁₅ H ₃₀ O ₂	275.8	15.9	25.4	301.8	16.8	33.8	8.4	0.0033
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	291.8	16.0	25.4	318.8	17.0	33.6	8.2	0.0032

Mittel aus allen Werthen 0.00399
» » den letzten 11 Werthen 0.00363

Wird nun mit Hülfe der Werthe CH_2 , H_2 bezw. O_2 die Summe der Atomvolumina $= \sum nC$ berechnet, und diese Summe von den Molekularräumen subtrahirt, so erhält man die in den Tabellen enthaltenen Werthe der mol. Covolumina.

Die sehr angenäherte Constanz dieser Werthe — abgesehen von den ersten Gliedern — ergibt die Gültigkeit des Satzes von Avogadro.

Die Werthe $\text{Cov}_{100} - \text{Cov}_0$ sind gleichfalls, wenn wir von dem ersten Gliedern absehen, annähernd constant. Es ergibt sich demnach die zunächst qualitative Gültigkeit des Temperatargesetzes von Gay-Lussac. Aber dieses Gesetz gilt auch zahlenmässig genau.

Die letzte Columne enthält die Werthe $\frac{1}{\text{Cov}_0} \cdot \frac{\text{Cov}_{100} - \text{Cov}_0}{100}$. Diese Werthe bezeichnen die Ausdehnung der Volumeneinheit des mol. Covolumens bei der Erwärmung um 1°C .

Es ist dieses die dem Ausdehnungscoefficienten der Gase entsprechende Grösse — die Grösse α — der Ausdehnungscoefficient des mol. Covolumens.

Für die ersten Werthe jeder Reihe ist, wie die Werthe der mol. Covolumina zeigen, der Satz von Avogadro nicht gültig; diese Werthe sind daher auch für die Berechnung von α nicht in Betracht zu ziehen. Hiernach würde sich der folgende Satz ergeben:

Die molekularen Covolumina der Flüssigkeiten wie der Gase dehnen sich bei der Erwärmung um 1°C . um 0.00366 oder $\frac{1}{273}$ ihres Volumens aus¹⁾.

Die Ausdehnung der Flüssigkeiten ist demnach — wie die der Gase — der absoluten Temperatur proportional.

Das mol. Covolumen für beliebige Temperaturen ist somit $= 24.5 (1 + 0.00366 t) = 0.090 T$, g. ccm, wo t die Temperatur in Celsiusgraden, T die absolute Temperatur ist.

Da wir ebenso wie für die CH_2 -Gruppe auch für alle Atomvolumina in einfachster Weise die Aenderungen des Volumens bei Aenderungen der Temperatur berechnen können, so ist es nunmehr möglich, für eine beliebige Verbindung bei beliebiger Temperatur

¹⁾ Aus den von Horstmann S. 415 l. c. gegebenen Tabellen für die Ester der Oxalsäure bezw. Bernsteinsäure berechnen sich Werthe von α von 0.0030—0.0037 bezw. 0.0027—0.0039; die Mittelwerthe sind beidemal 0.0033. Für Alkohole und Fettsäuren ist selbst beim 18ten Gliede noch keine Constanz der Werte der Mol. Covolumina erreicht; es ist dies jedenfalls hier auf die ständig abnehmende Association zurückzuführen, zu welcher besonders die Hydroxylgruppe Veranlassung giebt. Die Werthe werden hier zu niedrig gefunden; dieselben führen im Mittel zu $\alpha = 0.0025$.

das Molekularvolumen und specifische Gewicht im Voraus zu berechnen.

Nach Ableitung der Gesetze von Avogadro und Gay-Lussac würde es sich jetzt darum handeln, die Gültigkeit des Gesetzes von Boyle für die Flüssigkeiten direct zu beweisen.

Hier haben sich aber, so wenig auch an Geltung dieses Satzes zu zweifeln ist, vorläufig Schwierigkeiten ergeben, welche vornehmlich auf die nicht hinreichend genau bestimmten Compressionscoëfficienten der Flüssigkeiten zurückzuführen sein dürften. Das Weiterarbeiten nach dieser Richtung ist aber um so mehr angebracht, als man auf diesem Wege zu einer Berechnung der Molekulardrucke, der molekularen Arbeiten durch die Wärme, und der Zerlegung der specifischen Wärme in ihre Summanden gelangen wird.

Für die festen Stoffe liegen Bestimmungen specifischer Gewichte insbesondere von Schröder vor. Es seien hier nur die von diesem Autor bestimmten Molekularvolumina V_m der Silbersalze der Fettsäuren¹⁾ zusammengestellt.

Silbersalze der:	V_m	CH_2	(Cov.)
Essigsäure	51.4	15.3	13.3
Propionsäure	66.7	16.2	12.5
Buttersäure	82.9	16.1	12.6
Isovaleriansäure . . .	99.0	15.5	12.6
Capronsäure . . . ca.	114.5	2×14.25	12.0
Caprylsäure	143.0		8.3

Die CH_2 -Gruppe hat somit²⁾ in festem Zustande, sehr angenähert dasselbe Volumen wie im flüssigen Zustande. Hiernach wird es höchst wahrscheinlich, dass die Volumina der Atome sich beim Uebergange vom flüssigen in den festen Zustand, ebenso wenig ändern, wie voraussichtlich beim Uebergange vom gasförmigen³⁾ in den flüssigen Zustand. Wird nunmehr mit Hülfe der aus dem flüssigen Zustande abgeleiteten Werthe für Silber, Sauerstoff und die CH_2 -Gruppe die Summe der Atomconstanten berechnet, und diese ΣnC vom Molekularvolumen subtrahirt, so erhalten wir die in Col. III befindlichen Werthe.

Wird von dem vermuthlich mit experimentellen Fehlern behafteten Werthe für Silbercaprylat abgesehen, so ergiebt sich zunächst

¹⁾ vergl. Ostwald, Lehrb. Allgem. Chem. Bd. I, 853, 1890.

²⁾ vergl. auch u. a. Schröder diese Berichte 10, 848. Aus den Golddoppelsalzen des Diäthyl- und Triäthylammoniumchlorid berechnet sich $CH_2 = 15.6$.

³⁾ vergl. die bemerkenswerthen Ausführungen in O. E. Meyer, Theorie der Gase S. 218 und u. f. 1877.

die Gültigkeit des Satzes von Avogadro auch für den festen Aggregatzustand.

Die Atomvolumina würden für den festen und flüssigen Zustand gleich gross sein, das molekulare Covolumen würde aber nach obigen Werthen für den festen Zustand die Hälfte des Werthes für den flüssigen Zustand betragen.

Eine solche Annahme ist sehr unwahrscheinlich.

Wir schliessen, dass auch das mol. Covolumen in beiden Zuständen dasselbe bleibt, dass aber für obige Silbersalze und zahlreiche andere Verbindungen mit dem Uebergange vom flüssigen in den festen Zustand eine Verdoppelung des Molekulargewichtes verbunden ist.

Die Methode der Molekulargewichtsbestimmung wird somit auch allgemein anwendbar auf feste Stoffe.

Nach einem von Nernst angegebenen Princip war man im Stande, für einzelne feste Stoffe das Molekulargewicht anzugeben.

Küster ¹⁾ findet nach dieser Methode, dass festes Naphtalin und β -Naphtol aus Doppelmolekeln bestehe. Ganz dasselbe Resultat er giebt sich in einfachster Weise aus den specifischen Gewichten des festen Naphtalins und der Naphtole, während dem gelösten Naphtalin das einfache Molekulargewicht zukommt.

Fock ²⁾ findet nach derselben Methode, dass die Salze KClO_4 , KMnO_4 und RbClO_4 aus Doppelmolekeln, dagegen KH_2PO_4 und auch KH_2AsO_4 aus einfachen Molekeln bestehen.

Wenn nun auch nach meiner Methode für die betreffenden Salze keine hinreichende Uebereinstimmung erzielt wurde, so steht doch jenes Ergebniss von Fock im besten Einklang mit der von mir festgestellten Thatsache, dass im Allgemeinen das Molekulargewicht eines Salzes um so einfacher wird, je mehr Ionen dasselbe enthält. So bestehen Salze wie NaCl , NaNO_3 , AgNO_3 , KNO_3 , KFl etc. nach meinen früheren Bestimmungen ³⁾ grösstentheils aus Doppelmolekeln, dagegen Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 , Ag_2SO_4 , Hg_2SO_4 etc. aus einfachen Molekeln. Ich werde auf diese Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte fester Stoffe demnächst in einer besonderen Arbeit zurückkommen.

Die im Vorhergehenden enthaltenen Mittheilungen regen zu allgemeinen Betrachtungen an über die Beziehungen der drei Aggregatzustände.

Dass die gasförmige Materie unter gewissen Bedingungen sich zur Kugel, zum Krystall zusammenballt, dass wir überhaupt drei

¹⁾ Küster, Ztschr. physikal. Chem. 17, 357, 1895.

²⁾ Fock, diese Berichte 28, 2734, 1895.

³⁾ Traube, Zeitschr. anorg. Chem. 8, 340, 1895.

Aggregatzustände unterscheiden, wird allein bedingt durch die Wirkung von Anziehungskräften, denen sowohl die Massen im Grossen wie ihre kleinsten Theilchen unterworfen sind.

In allen drei Zuständen der Materie besteht das Gesamtvolumen der Molekeln aus dem eigentlichen Molekularvolumen und dem molekularen Covolumen.

Im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande sind die eigentlichen Molekularvolumina gleich gross, die Atome bewegen sich in gleichen Räumen. Für die Covolumina gelten in allen drei Aggregatzuständen dieselben Gesetze von Avogadro, Gay-Lussac und das hierdurch bedingte Gesetz von Boyle.

Im festen und flüssigen Zustand sind auch die molekularen Covolumina gleich gross, und beim Uebergang vom Gaszustand in den der Flüssigkeit hängt die Volumverringernng, welche das molekulare Covolumen erfährt, ab von der Temperatur, bei welcher die Verflüssigung vor sich geht. Je höher diese Temperatur ist, um so geringer ist die Volumverminderung, und es giebt für jeden Stoff eine Temperatur, bei welcher das molekulare Covolumen im Gaszustande gleich ist demjenigen der Flüssigkeit, oberhalb deren keine Verflüssigung mehr möglich ist. Es ist dies die kritische Temperatur.

Die Grösse der Molekeln bleibt häufig beim Uebergang vom gasförmigen in den flüssigen, ja selbst festen Aggregatzustand erhalten, in vielen Fällen tritt aber eine Aenderung der molekularen Grösse ein beim Uebergang eines Gases in den flüssigen Zustand, und in ebenso vielen Fällen beim Uebergang einer Flüssigkeit in den festen Aggregatzustand.

Wie die kritische Temperatur hier in neuem Lichte erscheint, so erhält auch der Begriff der absoluten Temperatur eine wesentliche Erweiterung.

Bisher war dieser Temperaturbegriff nur aus dem Verhalten der Gase abgeleitet. Nur hier konnte man von einer Temperatur $= -273^{\circ}$ reden, bei welcher jede Bewegung aufhört, der Begriff Wärme nicht besteht. Waren auch die molekularen Schwingungen der flüssigen und festen Theilchen an diese Temperatur gebunden? Dies war zwar zu vermuthen, aber der experimentelle Beweis fehlte. Derselbe ist nunmehr erbracht für die Flüssigkeiten, und vielleicht sind auch für die festen Stoffe die grösseren experimentellen Schwierigkeiten überwindbar.

Die kinetische Theorie der Gase gestattet uns, aus einfachen Grundannahmen das gesammte Verhalten der Gase in zusammenhängende Formeln zu fassen. Es ist dies wohl eine der fruchtbarsten Theorien, deren sich unsere Wissenschaft bis jetzt

rühmen kann. Nachdem sich gezeigt hat, dass die Gesetze der Gase auch in den übrigen Aggregatzuständen ihre volle Gültigkeit behalten, scheint der Zeitpunkt gekommen, die kinetischen Ideen in ausgedehnterem Maasse, als dies bisher geschehen konnte, zunächst auf den flüssigen Aggregatzustand zu übertragen. Es wird sich zeigen, dass man unter Berücksichtigung von van der Waals' grundlegenden Ideen ohne weiteres gewisse Fundamentalgleichungen der Kinetik, vor allem die Formel für den Druck, auf den flüssigen Zustand übertragen darf, und die Erfolge, die hier nicht ausbleiben können, dürften dann um so bemerkenswerther sein, als gegenwärtig fort und fort von hervorragender Seite behauptet wird, dass die Zeit der Kinetik vorüber sei.

Berlin. Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

Berichtigungen:

- Jahrg. 28, Heft 14, S. 1991, Z. 2 im Titel der Abhandlung von A. Ladenburg
lies: »Wärmetönungen« statt »Wärmeströmungen«.
- » 28, » 15, S. 2385, Z. 2—1 v. u. lies: »Schmp. 206.5—207.5⁰
(211.5—212.5⁰ corr.)« statt »Schmp. 185.5—186⁰
(189.5—190⁰ corr.)«
- » 28, » 15, S. 2386, Z. 6 v. o. lies: »125—125.5⁰« statt »123—124⁰«.
- » 28, » 15, S. 2386, Z. 7 v. o. lies: »206.5—207.5⁰« statt »201—202⁰«.
- » 28, » 15, S. 2386, Z. 18 v. o. lies: »Schmp. 185.5—186⁰
(189.5—190⁰ corr.)« statt »Schmp. 206.5—207.5⁰
(211.5—212.5⁰ corr.)«
- » 28, » 18, S. 2953, Z. 9 v. o. lies: » β -Methyltetramethens«
statt » β -Methylpentamethens«.
- » 28, » 18, S. 2953, Z. 11 v. o. lies: » β -Methyltetramethen-
glycol« statt » β -Methylpentamethenglycol«.