

FÜNFTER ABSCHNITT.

PHYSIKALISCHE CHEMIE.

I. TEIL.

BEZIEHUNGEN ZWISCHEN PHYSIKALISCHEN UND
CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN.

VON R. LUTHER.

Allgemeine Begriffe und Definitionen. Wenn wir eine Anzahl Stücke irgend eines Materials hernehmen, z. B. von Kalkstein, so werden wir an diesen Kalkstücken mit unseren heutigen Apparaten und Meßmethoden eine Reihe von Eigenschaften erkennen und zahlenmäßig angeben können. Mittelst unserer Messungen werden wir z. B. die Volumina, Oberflächen, Gewichte, Temperaturen, Härten, Farben, elektrischen Ladungen, Elastizitäten usw. der einzelnen Stücke messen und zahlenmäßig angeben können. An diesen Messungen werden wir drei alte Erfahrungen wiederfinden können, die in gewissem Sinne in sich den Entwicklungsgang der Meßmethodik verkörpern und die sich nur allmählich im Laufe der Jahrhunderte zu festen Formulierungen durchgerungen haben.

Erstens werden wir finden, daß wir jede Messung beliebig häufig wiederholen können, und daß die Reihenfolge, in der wir die einzelnen Messungen vornehmen, ohne wesentlichen Einfluß auf die einzelnen Resultate ist. Wir können mit anderen Worten unsere Meßobjekte nach jedesmaliger Messung mit „Leichtigkeit“ wieder in den ursprünglichen Zustand zurückbringen. Ob wir zuerst das Volumen, dann die Temperatur und dann das Gewicht eines Stückes feststellen, oder ob wir in beliebiger anderer Reihenfolge vorgehen, wird für die Resultate ohne wesentlichen Einfluß sein. Derartige Messungen, die sich gegenseitig nicht beeinflussen, nennt man physikalische Messungen und dementsprechend auch die durch solche Messungen festgelegten Eigenschaften physikalische Eigenschaften. Wir können daher die Definition der physikalischen Eigenschaften dahin zusammenfassen: Physikalische Eigenschaften sind solche, deren Feststellung und Messung an demselben Objekt, in beliebiger Reihenfolge und beliebig häufig vorgenommen, die gleichen Resultate ergeben, bei denen also der zu messende Gegenstand nach jedesmaliger Messung mit „Leichtigkeit“ in den ursprünglichen Zustand zurückgebracht werden kann.

Zweitens werden wir finden, daß einige Eigenschaften an den einzelnen Stücken stark wechselnde Werte ergeben, andere dagegen mehr oder weniger

Physikalische
Eigenschaften.

übereinstimmen. Die Volumina, Oberflächen, Gewichte, Temperaturen, elektrischen Ladungen, Farben der einzelnen Stücke werden im allgemeinen sehr verschieden sein können, nicht dagegen die Elastizitäten, spezifischen Gewichte, Ausdehnungskoeffizienten, Lichtabsorptionen. Diese letzteren Eigenschaften werden sich von Stück zu Stück annähernd gleich ergeben und auch unabhängig von den erstgenannten Eigenschaften: vom Volumen selbst, vom Gewicht, der Elektrisierung usw.

Wir werden in Übereinstimmung mit dem Sprachgebrauch die ersten Eigenschaften als die zufälligen Eigenschaften unserer Kalksteinstücke bezeichnen, die zweiten als die dem Kalkstein wesentlichen, ihm eigentümlichen, an ihm haftenden; wir werden diese Eigenschaften auch kurz als Material- oder Stoffeigenschaften bezeichnen und ihre Summe kurz „Stoff“ nennen.

Wir werden endlich drittens noch eine Beobachtung machen können: wenn wir z. B. bei der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten die Temperatur sehr hoch treiben, so werden wir bei der Rückkehr zum alten Zustand oder zur Zimmertemperatur bemerken, daß die stofflichen Eigenschaften sich geändert haben. Solche Vorgänge, bei denen die Stoffeigenschaften sich verändern, bezeichnet man als chemische Änderungen oder chemische Vorgänge, und die Fähigkeit eines gegebenen Materials, eine gegebene chemische Änderung für sich oder zugleich mit anderen Materialien erleiden zu können, bezeichnet man als eine seiner chemischen Eigenschaften. Ein Stoff hat soviel chemische Eigenschaften, als er chemische Veränderungen für sich oder im Verein mit anderen Stoffen erleiden kann.

Die chemischen Eigenschaften sind mithin solche, die nur durch Vorgänge erkannt werden können, bei denen die stofflichen Eigenschaften wesentliche Änderungen erleiden.

Während sich die Physik mit den physikalischen Eigenschaften, die Chemie sich mit den chemischen Eigenschaften befaßt, ist der Inhalt der physikalischen Chemie die Lehre von den Wechselbeziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Historisch zwar ist die im obigen gegebene Trennung der einzelnen Gebiete nicht streng durchgeführt worden und tatsächlich nicht möglich, denn das Maß der „Leichtigkeit“, mit welcher nach erfolgter Messung der alte Zustand wieder erreicht wird, ist nicht streng definierbar. Während streng genommen Eis, Wasser und Wasserdampf mit ihren so verschiedenen wesentlichen Eigenschaften drei chemisch verschiedene Stoffe sind, und während also das Erstarren und Schmelzen, das Verdampfen und Kondensieren zu den chemischen Vorgängen zu zählen sind, werden diese Umwandlungen doch häufig als physikalische Vorgänge bezeichnet, in Anbetracht der „Leichtigkeit“, mit der sie stattfinden. Gerade auf diesem Gebiete haben lebhaftere Diskussionen stattgefunden, die letzten Endes darauf hinauslaufen, daß der Begriff der „Leichtigkeit“ individuell verschieden aufgefaßt wird.

Ferner haben sich einzelne Kapitel der physikalischen Chemie dank ihrer theoretischen und praktischen Bedeutung zu selbständigen Disziplinen ausgewachsen: die Elektrochemie, Thermochemie, Verwandtschaftslehre, Kinetik,

Stoffeigenschaften, Stoffe.

Chemische Eigenschaften.

Inhalt der physikalischen Chemie.

Photochemie. Sie sind im vorliegenden Sammelwerk in besonderen Teilen des fünften Abschnittes behandelt.

Werden nun die chemischen und physikalischen Eigenschaften an verschiedenen Materialproben gleichen Namens geprüft, so zeigen Versuche, daß diese Eigenschaften gewissen Schwankungen unterworfen sind. Häufig werden wir schon rein äußerlich mit dem Auge oder unterstützt durch das Mikroskop erkennen können, daß die einzelnen Teile einer Probe aus verschiedenen Materialien bestehen, so daß die von uns gefundenen Werte nur Durchschnittswerte sind. In Übereinstimmung mit dem Sprachgebrauch können wir ein derartiges Zusammensein mehrerer Stoffe, die mit dem Auge oder mit dem Mikroskop als verschiedene Stoffe erkannt werden können, als *Gemenge* bezeichnen. Fast immer werden wir die Möglichkeit haben, ein solches mechanisches *Gemenge* durch geeignete Operationen ohne chemische Eingriffe in seine Bestandteile zu trennen.

Häufig werden die verschiedenartigen Stoffe in so feiner Verteilung miteinander vermengt sein, daß das Mikroskop zu ihrer Erkennung nicht mehr ausreicht, wohl aber mit Hilfe ultramikroskopischer Methoden die Inhomogenität erkannt werden kann. Diese Art von Gemengen gehört zu der großen Klasse der *kolloidalen* *Gemenge*, resp. *kolloidalen* *Lösungen*.

Endlich werden wir Stoffe unter den Händen haben können, die mit keinerlei optischen Hilfsmitteln eine Inhomogenität erkennen lassen; solche Stoffe werden wir als *homogen* bezeichnen müssen.

Chemisch reiner Stoff, chemisches Individuum, Element. Aber wenn wir selbst durch mechanische Hilfsmittel für vollständige Trennung der mechanischen *Gemenge* gesorgt haben, so daß wir zu unserer Prüfung nur *homogene* Stoffe unter den Händen haben, werden wir bei den Messungen an diesen Materialien gleichen Namens doch Verschiedenheiten der stofflichen Eigenschaften feststellen können. Auf verschiedenen Wegen ist häufig dann noch eine Trennung dieser „*Lösungen*“ in verschiedene Stoffe, d. h. eine „*Reinigung*“ möglich. Auch kann ein zu untersuchender Stoff auf verschiedenen chemischen Wegen hergestellt werden. Wenn wir nun die chemische Reinigung immer weiter und weiter treiben, oder den Stoff auf möglichst verschiedene Weise möglichst rein herstellen, so gelangen wir erfahrungsgemäß schließlich zu Präparaten, die, unabhängig von ihrer Herkunft und Darstellungsweise, keine nachweisbaren Abweichungen in den stofflichen Eigenschaften zeigen.

Wir werden mit Recht diese Stoffe als unter sich stofflich identisch und als chemisch rein bezeichnen. Chemisch reine Stoffe werden auch als chemische Individuen bezeichnet, und die Definition eines chemisch reinen Stoffes, bzw. eines chemischen Individuums ergibt sich demnach folgendermaßen: ein chemisches Individuum ist ein *homogener* Stoff, der, unabhängig von Herkunft und Darstellungsweise, die gleichen stofflichen Eigenschaften hat.

Es ist klar, daß sich eine unbegrenzte Zahl von Gemengen und chemischen Stoffen mit ebenfalls unendlich vielen Eigenschaften der Chemie darbietet. Es ist auch klar, daß die Anzahl der chemischen Individuen kleiner ist als die

aus ihnen aufzubauenden Gemenge und homogenen Stoffe. Da andererseits gerade in der umgebenden Natur Gemenge und Lösungen viel verbreiteter sind als die chemischen Individuen, so hat das Ordnungsbestreben der Wissenschaft in erster Linie zur Untersuchung der feststehenden Marksteine — der chemischen Individuen — geführt. Die späteren chemischen Untersuchungen haben dann weiter gezeigt, daß sämtliche chemischen Individuen (es sind z. Zt. über 300 000 bekannt) sich von einer begrenzten noch kleineren Zahl „Elemente“ ableiten, d. h. in diese Elemente zerlegen und aus ihnen wieder aufbauen lassen. Unter Elementen werden solche chemische Individuen verstanden, die sich zurzeit durch keinerlei chemische Operationen zerlegen lassen.

Elemente.

Wie aus diesen Darlegungen hervorgeht, ist unsere jeweilige Kenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemisch reinen Stoffe und der Elemente vollständig abhängig von dem jeweiligen Stande unserer experimentellen Methoden. Je feiner die experimentellen Methoden sind, um so größere Anforderungen werden wir an die Reinheit eines chemischen Individuums stellen müssen, um so geringere Abweichungen in den Eigenschaften nominell gleicher chemischer Individuen werden unsere Aufmerksamkeit erregen.

Einfluß der Meß-
technik.

Manches lehrreiche Beispiel bietet in dieser Beziehung unsere neueste Chemie. Erinnerung sei z. B. daran, daß sich in letzter Zeit zahlreiche für chemisch rein gehaltene Stoffe aus dem Gebiet der „seltene Erden“ als keine chemischen Individuen erwiesen haben. Erinnerung sei auch an die Entdeckung des Argons durch Rayleigh und Ramsay, welche den geringen Unterschied im spezifischen Gewicht des „Luftstickstoffes“ und des „chemischen“ Stickstoffes zum Ausgangspunkt ihrer Untersuchungen nahmen. Für ein Zeitalter, das keine hinreichend feinen gasanalytischen Methoden besaß und keine so feste Überzeugung von der Konstanz der Eigenschaften chemischer Individuen hatte, mußten notwendigerweise Luftstickstoff und chemischer Stickstoff identisch sein. Lehrreich ist auch ein anderer Fall: die Messungen von Stas an dem von ihm mit allen ihm zugänglichen Hilfsmitteln mit größter Sorgfalt hergestellten und gereinigten Silber. Auch dieses lange Zeit für chemisch rein gehaltene Silber erwies sich durch die späteren Arbeiten mit verfeinerten Mitteln von Th. W. Richards als noch schwach verunreinigt. Endlich sei noch auf die Entdeckung des Radiums hingewiesen, die dadurch ermöglicht wurde, daß zum erstenmale eine ganz neue — elektrometrische — Meßmethode in der Chemie angewandt wurden.

So sehen wir in unseren Tagen das sich abspielen, was im Laufe der Entwicklung der Wissenschaft in noch viel größeren Stufen stattgefunden hat: daß jede Verfeinerung der experimentellen Hilfsmittel, jede Einführung neuer Meßinstrumente oder neuer Meßmethoden, jeder erkannte Zusammenhang zwischen den verschiedenen Eigenschaften neue Eigenschaften erkennen läßt und neue Anforderungen an die Klassifizierung stellt.

Ältere Systeme. Je roher die Versuchsmethoden sind, je weniger Eigenschaften — physikalische und chemische — daher bekannt und präzisiert sind, um so weniger dringend ist das Bedürfnis nach Zusammenfassung, nach Systeme-

matik, und um so primitiver muß natürlich auch die Systematik ausfallen. Das Bedürfnis aber nach Zusammenfassen des Ähnlichen nach möglichst vollständiger und übersichtlicher Systematik, ist so alt wie die Wissenschaft selbst, ist ja nach G. Kirchhoff das eigentliche Wesen der Wissenschaft.

Alchemie, Phlogistonlehre.

So sehen wir in den Lehren der Alchemie einen ersten von praktischen Forderungen diktierten Versuch, die wenigen, meist nur qualitativ erkannten stofflichen Eigenschaften zu systematisieren. So müssen wir einen großartigen Versuch der Systematisierung in den Bestrebungen der Phlogistonlehre sehen, eine spezielle Klasse von Vorgängen: sämtliche Oxydations- und Reduktionsreaktionen von einem einheitlichen, durchaus konsequenten, für ihre Zeit zweckmäßigen, später aber als zu eng erkannten Standpunkt zusammenzufassen. Wie immer in solchen Fällen ist die Lehre nur scheinbar von der späteren Chemie verworfen worden, in Wirklichkeit aber entsprechend modifiziert den neu erkannten Tatsachen angepaßt worden.

Diese neu erkannten Tatsachen wurden nicht so sehr durch die bahnbrechenden Arbeiten der pneumatischen Chemie (Black, Cavendish, Priestley) geliefert, die neue gasanalytische Methoden einführte und die die Mannigfaltigkeit und Verschiedenheit der Eigenschaften dessen kennen lehrte, was man lange Zeit unter dem Kollektivnamen „Luft“ oder „Gas“ zusammengefaßt hatte. Die phlogistische Formulierung der Tatsachen erwies sich erst als unzuweckmäßig, nachdem Lavoisier (um 1775) das exakte Wägen, als genaueste Meßmethode, einführte, auf die Verbrennungerscheinungen anwandte und alle Konsequenzen aus seinen Versuchen zog.

Konstanz der Masse. Durch die neuen Tatsachen, die Lavoisier und seine Nachfolger im Gebrauch der Wage fanden, wurde die erste große Beziehung zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften vorbereitet, der Satz: bei allen chemischen Vorgängen in einem abgeschlossenen Raume unabhängig von den sonstigen Versuchsbedingungen tritt keine Änderung der Gesamtmasse oder des Gesamtgewichts der miteinander reagierenden Stoffe ein. Häufig wird dieser Satz auch als Gesetz von der Konstanz der Materie bezeichnet.

Genauigkeit des Gesetzes.
Landolt.

Trotzdem diese Beziehung eigentlich einen negativen Inhalt hat, da sie die Unabhängigkeit der Masse eines reaktionsfähigen Stoffes von seinem chemischen Zustand ausdrückt, hat sie sich von außerordentlicher Wichtigkeit für die gesamte Chemie erwiesen, und es hat im Laufe der Zeit, entsprechend der gesteigerten Präzision der Meßinstrumente und Meßmethoden, in diesem Falle der Wage und des Wägens, nicht an Versuchen gefehlt, zu prüfen, ob dieses Gesetz streng gültig ist, d. h. ob es genauer gültig ist, als die jeweilige Präzision es nachzuweisen gestattet oder nicht. Der letzte große Anlauf in dieser Richtung wurde von Landolt (1896—1908) in den letzten Jahrzehnten gemacht. Unter Berücksichtigung aller inzwischen erkannten Umstände, die das Resultat möglicherweise beeinflussen könnten, kam er zu dem Schluß, daß der Unterschied der Masse vor und nach der chemischen Reaktion kleiner sein muß als die nicht vermeidbaren Fehler der Wägung. Für unsere jetzige Zeit muß

daher dieses Gesetz der Konstanz der Masse als ein streng gültiges betrachtet werden.

Gasgesetze. Einige Zeit nach Lavoisier und gestützt auf die erst kurz vorher ausgearbeiteten gasometrischen Methoden fand Gay Lussac zwei wichtige Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Nachdem schon durch die Arbeiten der pneumatischen Chemiker (zweite Hälfte des 18. Jahrhunderts) festgestellt worden war, daß die Beziehung von Boyle (1662), Mariotte (1679), der zufolge das Volum von Luft umgekehrt proportional dem Druck ist, für alle Gase unabhängig von ihrer chemischen Natur Gültigkeit hat, wurde von Gay Lussac (gleichzeitig und unabhängig auch von Dalton, 1802) eine andere Eigenschaft der Gase gefunden, die ebenfalls unabhängig von der chemischen Natur des Gases ist. Gay Lussac und Dalton fanden, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient aller Gase den gleichen Wert hat. Bald darauf (1808) fand dann Gay Lussac die weitere sehr wichtige Beziehung, daß die Volumina miteinander chemisch reagierender Gase in einfachen multiplen Verhältnissen zueinander stehen. Auch hier handelt es sich wieder um Beziehungen, die die Unabhängigkeit gewisser physikalischer Eigenschaften von den chemischen ausdrücken.

Boyle, Mariotte.

Gay Lussac.
Dalton.
Volumverhältnisse reagierender Gase.

Bei der großen Wichtigkeit, die alle diese „Gasgesetze“ für die physikalische Chemie haben, hat es nicht an Versuchen gefehlt, ihren Gültigkeitsbereich festzustellen. Das Ergebnis dieser Versuche ist, daß es sich hier nur um eine angenäherte Beziehung handelt. Von Interesse ist, daß das Studium dieser Abweichungen im Verhalten der Gase von den „idealen Gasgesetzen“ zu Beziehungen geführt hat, die ihrerseits von allergrößter Wichtigkeit für die physikalische Chemie geworden sind, wie wir weiter unten sehen werden.

Genauigkeit der Gasgesetze.

Verbindungsgewichte, Atomgewichte. Um die gleiche Zeit wurden ähnliche Beziehungen, wie sie Gay Lussac für die Volumina miteinander reagierender Gase gefunden hatte, ganz allgemein für die Gewichte aller miteinander reagierender Stoffe festgestellt. Zuerst von Richter (1792) an einer speziellen Klasse, später von Proust (1799) dann allgemein von Dalton (1808), wurde dieser Satz ausgesprochen und alsbald durch Versuche von Dalton und die klassischen Arbeiten von Berzelius (1811) bestätigt.

Das Ergebnis dieser Versuche läßt sich folgendermaßen fassen: Die Gewichte der bei einer chemischen Reaktion verschwindenden oder entstehenden Stoffe stehen in einem konstanten Gewichtsverhältnis. Jedem reinen Stoff kommt daher ein konstantes relatives Umsetzungsgewicht zu, mit dem oder mit dessen Multiplum er sich an sämtlichen chemischen Reaktionen beteiligt. Bei den Elementen nennt man diese relativen Umsetzungsgewichte „Atomgewichte“ und hat sie zurzeit international auf das Atomgewicht des Sauerstoffs, das gleich 16,000 gesetzt wird, bezogen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Konstanz der Umsetzungsgewichte zu bestreiten, und deshalb haben sich von Zeit zu Zeit, je nach dem Stand der experimentellen Methoden, umfassende Prüfungen der Genauigkeit dieser Beziehung wiederholt, zuerst von Berzelius, dann in den 50er Jahren von Marignac, in den 70er Jahren von Stas und endlich neuer-

Prüfung der Konstanz der Atomgewichte durch Stas und Richards.

dings von Th. W. Richards. Das Resultat war stets, daß es sich hier um ein genaues Gesetz handelt, dessen Abweichungen kleiner sind als die unvermeidlichen Versuchsfehler.

Atom- und Molekularhypothese von Dalton und Avogadro.

Alle diese im Anfang des 19. Jahrhunderts gefundenen Tatsachen und Beziehungen fanden ihre anschauliche Zusammenfassung in der Atom- und Molekularhypothese von Dalton (1803) und Avogadro (1811), welche bis in die neueste Zeit nur als sehr gut begründete, allen Ansprüchen bezüglich Erweiterung genügende Hypothese gelten durfte und erst in der neuesten Zeit durch eine Anzahl verschiedener unabhängiger Tatsachen, die zu übereinstimmenden Ergebnissen führten, den Charakter einer Theorie erlangt hat. Vgl. z. B. Seite 309.

Nach dieser Hypothese bestehen sämtliche reinen Stoffe aus gleichartigen Teilchen, „Molekeln“, die in jedem reinen Stoff gleiches Gewicht und gleiche Zusammensetzung aus den „Atomen“ der Elemente haben, von Stoff zu Stoff aber natürlich verschieden sind. Die Atome eines Elementes sind wiederum unter sich alle gleich, aber von Element zu Element verschieden. Die qualitative und quantitative Zusammensetzung einer Molekelgattung kann dann durch Molekularformeln angegeben werden, in denen die Zahl und Art der Elementaratome zum Ausdruck kommt. Das Gesetz der Verbindungsgewichte erscheint als einfache Konsequenz dieser Hypothese. Zur Erklärung der Gasgesetze macht Avogadro die Annahme, daß bei gleicher Temperatur alle Gase unabhängig von ihrer chemischen Natur gleich viel Molekeln pro Volumeneinheit enthalten.

Unter Grammatomgewicht eines Elementes resp. Grammolekulargewicht eines Stoffes wird das in Grammen ausgedrückte Atom- resp. Molekulargewicht verstanden. Bei den zahlreichen Stoffen, deren Molekulargewicht nicht direkt bestimmbar ist, soll unter Grammolekulargewicht resp. Grammformelgewicht die Summe der Grammatomgewichte verstanden werden, wie sie durch die chemische Molekularformel zum Ausdruck gebracht wird. Die Zahl der Einzelmoleküle in einem Grammolekulargewicht beträgt rund 5×10^{23} .

Elektrochemisches Äquivalenzgesetz. Ebenfalls in den Anfang des 19. Jahrhunderts fällt die erste Periode einer insbesondere von Davy und Berzelius geförderten neuen Disziplin — der Elektrochemie —, die in weitestem Maße physikalische und chemische Erscheinungen verknüpfen sollte.

Faraday, Ohm.

Während aber Davy hauptsächlich qualitative Beziehungen zwischen elektrischen und chemischen Erscheinungen feststellte, und Berzelius als quantitatives Ergebnis nur das Resultat erhielt, daß auch bei elektrochemischen Umsetzungen das Gesetz der konstanten Verbindungsgewichte seine Gültigkeit behält, verdanken wir den bahnbrechenden Arbeiten von Faraday (1834) eine neue quantitative Beziehung zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften (vgl. Elektrochemie S. 345). Faraday fand, daß zwischen den Gewichten der durch Elektrolyse sich umwandelnden Stoffe und der durchgeschickten Elektrizitätsmenge in erster Annäherung Proportionalität besteht. Auch diese Beziehung wurde immer und immer wieder im Laufe der Zeit auf

ihre Genauigkeit geprüft, und insbesondere die Arbeiten von Th. W. Richards Prüfung der Genauigkeit durch Richards. zeigten, daß für eine ganze Anzahl von Reaktionen diese Proportionalität streng gültig ist, unabhängig von Temperatur, Lösungsmittel, Aggregatzustand. Charakteristisch ist, daß das Faradaysche Gesetz nicht gefunden worden wäre, wenn nicht auf dem einen Muttergebiete — der Elektrik — kurz vorher durch Ohm (1826) eine Klärung der bis dahin außerordentlich verworrenen Begriffe: Elektrische Spannung, Elektrizitätsmenge, Stromstärke, Widerstand, erfolgt wäre. Wir sehen hier wieder einen Fall, daß die Beziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften erst dann fruchtbare Ergebnisse liefern konnten, wenn auf jedem Gebiete für sich die große Fülle des jeweiligen zerstreuten Tatsachenmaterials einigermaßen geordnet war.

Versuche einer Systematik. Auf beiden Gebieten hat es nicht an Versuchen gefehlt, die, entsprechend dem damaligen Stand der experimentellen Hilfsmittel, häufig nicht gleich zu positiven Resultaten führten, und die häufig erst in unserer Zeit einen experimentell begründeten Inhalt erhielten. So sei erwähnt, daß Prout (1815) die Hypothese aufstellte und zu verfechten Prouts Hypothese. suchte, daß die Atome sämtlicher Elemente aus einer verschiedenen großen, aber konstanten Zahl von Wasserstoffatomen bestehen, eine Hypothese, die als solche den Versuchen nicht Stich hielt, aber in veränderter Gestalt in der neuesten Chemie wieder Leben erhalten hat und so dem Glauben der Alchemisten an die Umwandlung aller Elemente ineinander neuen Boden verschafft hat (vgl. S. 139ff.).

Auch auf physikalischem Gebiete fehlt es um die Zeit nicht an Versuchen, die elektrischen, optischen und thermischen Erscheinungen in Zusammenhang zu bringen, aber auch diese Beziehungen, die sich später mit besseren Hilfsmitteln experimentell begründen und quantitativ formulieren ließen, konnten damals nur als Hypothesen gelten.

Auf chemischem Gebiete bedeutete die Erfindung der Elementaranalyse Strukturformeln der organischen Chemie. organischer Verbindungen und die bald darauf erfolgte Entdeckung, daß zwei chemisch reine Stoffe von gleicher Elementarzusammensetzung verschiedene Stoffeigenschaften haben können (Liebig und Wöhler 1823—1824), einen mächtigen Ansporn zur erneuten Klassifizierung der organischen Verbindungen, da die Berzeliussche dualistisch-elektrochemische Klassifizierung zahlreichen inzwischen gefundenen Tatsachen nicht mehr gerecht wurde. Durch die Arbeiten von Gerhardt (1856), Frankland (1853), Kekulé (1858), Van't Hoff (1877) gelang es, ein Klassifizierungssystem auszuarbeiten, das in Gestalt chemischer Formeln, der sogen. „Strukturformeln“, weitgehend die chemischen Eigenschaften der organischen Körper symbolisch zum Ausdruck bringt, da nicht bloß Art und Zahl, sondern auch die gegenseitige Lage und Beziehung der Elementaratome im Molekül dargestellt wird. Wenngleich unsere heutige Systematik der organischen Chemie noch keineswegs allen chemischen Erscheinungen hinreichend Rechnung trägt und selbstverständlich mit wachsender Kenntnis der chemischen Eigenschaften eine dauernde Weiterentwicklung erfahren wird, so ist doch unzweifelhaft, daß die Strukturformeln den bei weitem meisten

chemischen Eigenschaften anschaulich Rechnung tragen, so daß wir bei unseren späteren Auseinandersetzungen auf dem Gebiete der organischen Chemie uns als Ausdruck der chemischen Eigenschaften auf die Konstitutionsformel werden stützen können (vgl. S. 65 und 216ffg.).

Periodisches
System der
Elemente.

Nicht so weitgehend ist die Systematik auf dem Gebiete der anorganischen Chemie gediehen. Zwar erkannte man schon früh, daß gewisse Elemente durch die Ähnlichkeit ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zueinander gehören (Döbereiner 1817, Mitscherlich 1820). Aber erst Mendelejew (1869) und Lothar Meyer (1868) faßten in ihrem berühmten periodischen System der Elemente die zerstreuten Bestrebungen zusammen. Dieses periodische System der Elemente ist auf dem Gebiete der anorganischen Chemie der einzige und daher wichtigste Ausdruck unserer Kenntnis der Beziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Es besagt, daß die Eigenschaften der Elemente und ihrer analogen Verbindungen eine periodische Funktion der Atomgewichte der Elemente sind. Trägt man also die Atomgewichte der Elemente als Abszissen, die in irgend einem Maß ausgedrückten Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen als Ordinaten graphisch auf, so ergeben die Verbindungslinien der so erhaltenen Punkte wellenförmige Linien, deren Maxima resp. Minima stets den gleichen Elementen entsprechen. Diese periodische Abhängigkeit von dem Atomgewicht ist für eine ganze Reihe von Eigenschaften festgestellt worden: für den chemischen Charakter, das Atom- resp. Molekularvolum, die Siede- und Schmelzpunkte, die Kompressibilität, Schmelzwärmen, optischen Eigenschaften.

Wenngleich in manchen Einzelheiten die strenge Periodizität versagt, so scheint es doch, daß auch diese Abweichungen irgend einer bisher noch nicht klar erkannten Gesetzmäßigkeit unterliegen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, das periodische System in allen Einzelheiten in Ordnung zu bringen, indes ist sicher das letzte Wort in dieser Angelegenheit noch nicht gesprochen.

Van der Waals Theorie der übereinstimmenden Zustände. Sicher werden die Forschungen über radioaktive Umwandlungen auch für die Erkenntnis des periodischen Gesetzes von größter Bedeutung sein. Von ganz anderer Seite sollte eine Systematik der physikalisch-chemischen Beziehungen vor allem bei den organischen Verbindungen in die Wege geleitet werden. Durch Untersuchungen, die ursprünglich zu ganz anderen Zwecken unternommen wurden, gelang es, die eigentlich spezifischen Eigenschaften, von denen sich alle anderen mehr oder minder direkt ableiten lassen, festzustellen.

Abweichungen
von den Gas-
gesetzen, kri-
tische Er-
scheinungen.

Diese Versuche befaßten sich einerseits mit der Verflüssigung gasförmiger Stoffe (Davy 1823, Natterer 1852), andererseits mit den Abweichungen der Gase und Dämpfe von den idealen Gasgesetzen (Oersted 1826, Regnault 1847, Natterer 1850, Amagat 1869). Es stellte sich heraus, daß die Abweichungen von den idealen Gasgesetzen um so erheblicher sind, je näher das zu untersuchende Gas an der Verflüssigung ist (bei tiefen Temperaturen, großen Drucken). Es wurde aber andererseits auch die wichtige Tatsache gefunden (Andrews 1871), daß das Nebeneinanderbestehen von Dampf und Flüssigkeit

nur unterhalb einer ganz bestimmten, für jeden Stoff charakteristischen Temperatur — der „kritischen Temperatur“ dieses Stoffes — und unterhalb eines ganz bestimmten für jeden Stoff ebenfalls charakteristischen Druckes — des „kritischen Druckes“ — möglich ist. Unter Anwendung höheren Druckes bzw. höherer Temperatur als der „kritischen“ kann man, ohne daß eine Trennung in Flüssigkeit und Dampf eintritt, also „kontinuierlich“ vom flüssigen zum gasförmigen Zustand und umgekehrt übergehen. Den Zustand, bei dem der Druck gleich dem kritischen Druck, die Temperatur gleich der kritischen Temperatur, und demnach das Molekularvolum eines reinen Stoffes gleich seinem „kritischen Volum“ ist, bezeichnet man als den kritischen Punkt.

Geht man nun von einem Gleichgewicht einer Flüssigkeit mit ihrem Dampf bei niedriger Temperatur aus und nähert sich durch Erhöhen von Druck und Temperatur dem kritischen Punkt, so werden Flüssigkeit und Dampf in allen ihren stofflichen Eigenschaften immer ähnlicher und ähnlicher, um schließlich im kritischen Punkte vollständig identisch zu werden.

Die hier in groben Zügen geschilderten Verhältnisse unter einen Gesichtspunkt zu bringen, sogar mit großer Annäherung quantitativ zu formulieren, gelang J. D. van der Waals (1873), der sich bei der Aufstellung seiner Theorie auf die inzwischen von Clausius, Maxwell und Boltzmann ausgearbeitete „kinetische Theorie“ der Gase stützen konnte.

Kinetische
Theorie.

Nach dieser Theorie ist der Druck eines Gases durch die Stöße der herumfliegenden und zusammenprallenden Moleküle auf die Gefäßwände bedingt, während die Temperatur des Gases proportional der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle ist.

Um die Anschauungen der kinetischen Gastheorie auch auf den Zustand in der Nähe der Verflüssigung sowie den Flüssigkeitszustand selbst übertragen zu können, machte van der Waals zwei Annahmen. 1. Als Raum, in dem die Moleküle sich bewegen können, kommt nicht der gesamte vom Gas eingenommene Raum in Frage, sondern nur der freie Raum. Da nämlich die Moleküle selbst ein Volumen haben, so wird die Anzahl der Zusammenstöße um so größer, je größer dieses wirkliche Volumen der Moleküle im Vergleich zum Gesamtvolum ist. Da aber der Druck nach der kinetischen Theorie von der Zahl der Zusammenstöße abhängt, so muß in der Boyle-Gay Lussacschen Formel von dem Gesamtvolumen ein bestimmtes „Covolumen“, das van der Waals mit b bezeichnet, abgezogen werden. Unter Berücksichtigung der nichtzentralen Zusammenstöße der Moleküle ergibt sich in erster Annäherung, daß dies Covolumen gleich dem vierfachen des wirklich von den Molekülen eingenommenen Raumes ist. 2. Das Volumen ist nicht bloß abhängig von dem äußeren Druck. Zu diesem äußeren Druck, der das Volumen zu verkleinern strebt, tritt vielmehr bei hinreichender Annäherung der Moleküle eine Anziehungskraft der Moleküle untereinander hinzu, die sich zum Druck addiert. Aus gewissen theoretischen Gründen setzt van der Waals diesen inneren Zusatzdruck umgekehrt proportional dem Quadrat des Volumens. Den Proportionalitätsfaktor nennt er a .

Erweiterung der
kinetischen
Theorie durch
Van der Waals.

Bezeichnet man nun mit P den äußeren Druck, mit V das Gesamtvolum, mit T die in Celsiusgraden von -273°C ab gemessene sogenannte „absolute Temperatur“, mit R den Proportionalitätsfaktor der idealen Gasgleichung für den Fall, daß die Gasgleichung auf ein Grammolekulargewicht eines Stoffes angewandt wird, so lautet:

$$\text{die ideale Gasgleichung: } P \cdot V = RT.$$

$$\text{die v. d. Waalssche Gleichung: } (P + \frac{a}{V^2}) \cdot (V - b) = RT.$$

Zwar ist von van der Waals und vielen anderen erkannt worden, daß die Größen a und b keineswegs wirkliche Konstanten sein können; immerhin genügt diese einfachste Form der erweiterten Gasgleichung außerordentlich vielen Zwecken.

Von großer Wichtigkeit ist die Tatsache, daß eine mathematische Analyse der van der Waalsschen Gleichung eine einfache Beziehung zwischen den kritischen Größen und den Konstanten a , b und R ergibt. Es ergibt sich nämlich:

$$\begin{aligned} \text{Kritische Temperatur: } T_k &= \frac{8a}{27 \cdot b \cdot R} & R &= \frac{8}{3} \frac{V_k \cdot P_k}{T_k} \\ \text{Kritischer Druck: } P_k &= \frac{a}{27b^2} & a &= 3 V_k^2 \cdot P_k \\ \text{Kritisches Volum: } V_k &= 3b & b &= \frac{1}{3} V_k. \end{aligned}$$

Theorie der
übereinstim-
menden Zu-
stände.

Setzt man nun die obigen Ausdrücke für R , a und b in die van der Waalssche Gleichung ein, so ergibt sich der merkwürdige Satz, daß die gegenseitigen Beziehungen von Druck, Temperatur und Volumen bei allen Flüssigkeiten und Gasen durch eine einzige Formel ausgedrückt werden können, wenn man nur die Temperatur in Bruchteilen der kritischen Temperatur, den Druck in Bruchteilen des kritischen Druckes und das Volumen in Bruchteilen des kritischen Volumens ausdrückt. In der so erhaltenen Gleichung sind also alle spezifischen Beziehungen verschwunden, denn das eigentlich Spezifische sind eben die kritischen Größen selbst.

Wenngleich diese sogenannte reduzierte Zustandsgleichung und die sich aus ihr ergebende „Theorie der übereinstimmenden Zustände“ sich keineswegs als allgemeingültig erwiesen hat, so hat sie sich doch als ein außerordentlich wertvoller Führer in der ganzen Mannigfaltigkeit der Beziehungen erwiesen.

Normale und
anormale
Flüssigkeiten.

Prüft man diese Theorie an verschiedenen Flüssigkeiten, wobei vorzugsweise die organischen Flüssigkeiten ein brauchbares Material ergeben, so findet man alsbald, daß sich zwei große Klassen feststellen lassen: sogenannte normale Flüssigkeiten, die der reduzierten Zustandsgleichung folgen, und anomale Flüssigkeiten, die wesentliche Abweichungen hiervon zeigen. Diese beiden Klassen unterscheiden sich auch chemisch, insofern als die normalen Flüssigkeiten zu den relativ reaktionsträgen, chemisch „gesättigten“ Verbindungen gehören, während die Moleküle der anomalen Flüssigkeiten durch die Anwesenheit von Elementen und Gruppen (Sauerstoff, Stickstoff, Hydroxyl) mit überschüssigen, nicht vollständig abgesättigten Affinitäten die Neigung haben, größere Molekularkomplexe zu bilden.

Spezielle Ergebnisse. Wir wollen kurz einige der wichtigsten hier auftretenden Beziehungen besprechen.

Am zweckmäßigsten wäre es, die Gesetzmäßigkeiten der Volumina bei dem kritischen Zustand zu suchen. Da indes die Bestimmung des kritischen Volumen große Schwierigkeiten bietet, so würde es genügen, wenn man die Volumenverhältnisse bei irgend einer anderen übereinstimmenden Temperatur untersucht, d. h. bei Temperaturen, die den gleichen Bruchteil der kritischen Temperaturen ausmachen.

Volumen.

Es ist nun eine empirische Tatsache (Guldberg), daß die kritischen Drucke der meisten Flüssigkeiten nicht allzu großen Schwankungen unterworfen sind. Die meisten liegen zwischen etwa 30 und 60 Atmosphären. Dementsprechend ist auch der Druck von 1 Atm. ein übereinstimmender Druck, und wir werden erwarten müssen, daß auch die Siedetemperatur (bei der der Druck des Dampfes gleich 1 Atm. ist) eine übereinstimmende Temperatur ist.

In der Tat ist die Siedetemperatur bei den bei weitem meisten Flüssigkeiten etwa $\frac{2}{3}$ der kritischen Temperaturen, und wir werden erwarten dürfen, daß die Molekulare volumina, d. h. die Volumina von einem Grammmolekulargewicht, bei den Siedetemperaturen am ehesten Regelmäßigkeiten werden erkennen lassen. Tatsächlich hat schon viel früher Kopp (1855) rein empirisch gefunden, daß für die Molekulare volumina beim Siedepunkt eine einfache Beziehung in dem Sinne besteht, daß die Molekulare volumina sich als Summen von Werten angeben lassen, die für jedes einzelne Element gelten — den sog. Atomvolumina.

Additivität des Molekulare volumens.

Indessen lagern sich über diese einfache Summenbeziehung oder „additive“ Beziehung, wie man sie auch bezeichnet, eine Reihe von Einflüssen, die dem chemischen Charakter noch mehr Rechnung tragen, da sie von der Art der Bindung der einzelnen Atome im Molekül abhängen. So muß man z. B. für jede Doppelbindung einen bestimmten Wert hinzurechnen. Ferner verhält sich doppelt gebundener Sauerstoff anders als einfach gebundener, dem Stickstoffatom muß je nach seinem chemischen Charakter im Molekül ein verschiedenes Atomvolumen zugeschrieben werden. Man bezeichnet solche von dem Bau, der Konstitution des Moleküls abhängige Einflüsse als „konstitutive“.

Konstitutive Einflüsse auf das Molekulare volumens.

Wie bereits erwähnt wurde, ist nach Guldberg bei zahlreichen flüssigen Stoffen der Siedepunkt eine übereinstimmende Temperatur. Unter dieser Annahme würde aus den van der Waalsschen Gleichungen folgen, daß die absolute Siedetemperatur proportional dem Molekulare volumens ist. Da dieses nun, wie wir oben sahen, in großen Zügen sich additiv aus den Atomvolumina der Komponenten zusammensetzt, so ergibt sich, daß auch die absolute Siedetemperatur in erster Annäherung sich additiv aus denen der Komponenten wird berechnen lassen.

Siedepunkt.

In der Tat läßt sich in groben Zügen eine derartige additive Beziehung nicht leugnen; je leichter flüchtig die Komponenten einer Verbindung, um so leichter flüchtig ist im allgemeinen die Verbindung selbst. Indessen sind bei dem gegen

Additivität des Siedepunkts.

Beeinflussung sehr empfindlichen Siedepunkt und bei der Ungenauigkeit der gemachten Annahmen die übrigen Einflüsse von größerer Bedeutung.

Die Additivität des Siedepunktes äußert sich immerhin in qualitativ vergleichbaren Verbindungen. So z. B. sieden im allgemeinen isomere Stoffe auch bei nahen Temperaturen. Mit steigender Molekulargröße analoger Verbindungen steigt auch der Siedepunkt. Der Ersatz von schwerflüchtigen Elementen durch leichter flüchtige bedingt in Übereinstimmung mit diesen Regeln eine Steigerung der Flüchtigkeit. Einführung flüchtiger Elemente, z. B. des Wasserstoffes, kann unter Umständen trotz des vergrößerten Molekulargewichtes keine merkliche Siedepunktänderung bewirken. In homologen Reihen, deren Glieder sich je um die Gruppe CH_2 unterscheiden, bewirkt eine jedesmalige Einführung dieser Gruppen eine recht regelmäßige Siedepunktsteigerung um rund 21° .

Konstitutive
Einflüsse auf
den Siedepunkt.

Abweichungen von dieser Regel bei den anomalen Stoffen machen es in den meisten Fällen wahrscheinlich, daß die gemachten Annahmen nicht zutreffen. Wasser und Essigsäure sollten z. B. nach dieser Art der Berechnung weit niedriger siedend, als sie es in Wirklichkeit tun. Wenn man z. B. Wasser als ein um die Gruppe CH_2 ärmeres Homologes des Methylalkohols auffaßt, so sollte es um etwa 21° niedriger als Methylalkohol siedend, also bei etwa 60° . Berechnet man den Siedepunkt des Wassers aus den Siedepunkten seiner sehr flüchtigen Komponenten Wasserstoff und Sauerstoff, so sollte der Siedepunkt sogar bei etwa -200° liegen.

Verschiedene anderweitige Beobachtungen sprechen aber ebenfalls dafür, daß die Molekularformel des flüssigen Wassers nicht einfach H_2O , sondern ein Vielfaches davon ist; hierdurch lassen sich der hohe Siedepunkt und die hohe kritische Temperatur erklären. Auch bei Essigsäure ist direkt nachgewiesen, daß der Dampf zum Teil aus Doppelmolekülen $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ besteht. Hierdurch lassen sich die abnorm hohen Werte erklären.

Aber auch die Art der Bindung der Atome untereinander ist von großem Einfluß auf den Siedepunkt. Verbindungen, die unter der Wirkung kräftiger Affinitäten entstehen, bei denen auch das Molekularvolumen abnorm kleine Werte zeigte, siedend regelmäßig höher als analoge Verbindungen, deren Atome nicht so kräftig untereinander verbunden sind.

Zahlreiche andere, von der Art der Bindung, also der Konstitution abhängige Regelmäßigkeiten, die sich meist nur auf kleine Gruppen beschränken, können wir hier übergehen und wollen nur auf den Einfluß der Symmetrie kurz hinweisen: Ein Stoff bei gegebener Bruttozusammensetzung siedet um so niedriger, je „kugelförmiger“ das Molekül gebaut ist.

Schmelzpunkt.

Allgemeine Regelmäßigkeiten beim Schmelzpunkt lassen sich schon aus dem einfachen Grunde nicht erwarten, weil die verschiedenen festen Kristallformen, die ein und derselbe Stoff haben kann, verschiedene Schmelzpunkte zeigen. Immerhin läßt sich auch beim Schmelzpunkt nicht verkennen, daß die Theorie der übereinstimmenden Zustände wertvolle Fingerzeige gibt. In der Annahme, daß der Druck von 1 Atm. ein übereinstimmender Druck ist, werden

wir erwarten dürfen, daß die Schmelzpunkte um so höher liegen, je höher die kritische Temperatur ist. Wir werden also ein Parallelgehen zwischen Molekularvolumen, Siedepunkt und Schmelzpunkt erwarten dürfen, in dem Sinne, daß, je komplizierter eine Verbindung ist, um so höher ihr Schmelzpunkt liegt, daß Verbindungen aus flüchtigen Elementen tiefere Schmelzpunkte haben als aus nichtflüchtigen, daß aber gerade hier sich außerordentlich zahlreiche Abweichungen von diesem allgemeinen additiven Schema herausstellen werden, und werden finden, daß die Erfahrung in groben Zügen unsere Erwartungen bestätigt.

Wenn man wiederum die Siedetemperaturen als „übereinstimmende“ Temperaturen auffaßt, so ergibt eine Analyse der van der Waalsschen Zustandsgleichung eine Beziehung, welche rein experimentell schon früher als Desprez-Verdampfungs-
wärme.
Desprez-Trou-
tonsche Regel. Troutonsche Regel bekannt war. Es ergibt sich nämlich, daß die molekulare Verdampfungswärme, d. h. die Wärmemenge in Grammkalorien, welche zum Verdampfen eines Molekulargewichtes erforderlich ist, rund das 20fache der absoluten Siedetemperatur bei Atmosphärendruck ist. Da die Siedetemperatur, wie wir sahen, ebenso wie das Molekulargewicht additive Größen sind, so läßt sich auch die molekulare Verdampfungswärme durch Addition einzelner Glieder, die den einzelnen Atomen entsprechen, berechnen.

Wie immer zeigen wieder Flüssigkeiten mit anomalem Molekulargewicht Abweichungen von dieser Regel, und die Abweichungen lassen umgekehrt auf ein anomales Molekulargewicht schließen.

Die kinetische Gastheorie in Verbindung mit der van der Waalsschen Theorie läßt auch die Oberflächenspannung in gesetzmäßige Beziehung zu Oberflächen-
spannung. der Verdampfungswärme und zu den kritischen Größen treten.

Denn auf Grund molekulartheoretischer Überlegungen ist anzunehmen, daß die Arbeit, welche erforderlich ist, um ein Molekül unter Überwindung der Oberflächenspannung aus dem Inneren der Flüssigkeit in die Oberfläche zu bringen, die Hälfte der Arbeit beträgt, die erforderlich ist, um das Molekül aus dem Inneren in den Dampfraum zu schaffen, also zu verdampfen. Letztere Arbeit steht aber in naher Beziehung zu der Verdampfungswärme. Wir werden daher erwarten dürfen, daß zwischen beiden Größen nahe Beziehungen bestehen. In der Tat läßt sich auch die Oberflächenspannung, oder vielmehr eine von ihr abgeleitete Größe, die „gehobene Molekularzahl“, nach dem additiven Schema berechnen, wobei wiederum konstitutive Einflüsse sich geltend machen (Schiff 1884). Auch bezüglich des Einflusses der Temperatur verhalten sich Verdampfungswärme und Oberflächenspannung ähnlich: beide nehmen mit steigender Temperatur ab, um im kritischen Punkt, wo der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf verschwindet, ebenfalls gleich Null zu werden. Es läßt sich ferner ableiten, daß diese Abnahme der Oberflächenspannung mit der Temperatur bei allen normalen Flüssigkeiten in gleicher Weise vom Molekulargewicht abhängt, eine Beziehung, die wieder für die anomalen Flüssigkeiten keine Gültigkeit hat. Da die Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur leicht zu messen ist, so haben wir in diesem von Eötvös (1886)

angegebenen Verfahren ein bequemes Mittel, das Molekulargewicht von Flüssigkeiten festzustellen.

Kompressibilität, Lösevermögen.

In innerem Zusammenhang mit der Oberflächenspannung steht die Kompressibilität, und diese ist wieder mit dem Lösevermögen verknüpft: je größer die Oberflächenspannung, um so geringer Kompressibilität und Lösevermögen. Das Lösevermögen einer Flüssigkeit hat nun aber ein erhebliches chemisches Interesse. Wenn man indifferente Gase oder sonst möglichst indifferente Stoffe in verschiedenen Flüssigkeiten löst, so wird man in groben Zügen finden, daß die eine Flüssigkeit sämtliche Stoffe leichter löst als die andere. Es besteht nicht strenge Proportionalität, sondern nur ein Parallelgehen, eine Symbasie.

Von dieser Regel werden sehr zahlreiche Ausnahmen vorhanden sein, die aber in den allermeisten Fällen auf eine chemische Beteiligung des Lösungsmittels beim Akt des Lösens oder auf eine Veränderung des gelösten Stoffes sich zurückführen lassen. Ob nun etwas Derartiges eintritt, hängt im allgemeinen von einer weiteren Eigenschaft der Flüssigkeit ab: deren Dielektrizitätskonstante, die ihrerseits wieder mit den kritischen Größen verknüpft ist.

Dielektrizitätskonstante und Raumerfüllung.

Die Dielektrizitätskonstante ist ein Maß für die Aufnahmefähigkeit eines Stoffes für elektrische Energie und steht gleichzeitig im engen Zusammenhang mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von elektrischer und von Lichtwellen in diesem Medium. Auf diese Angelegenheit wird näher im Abschnitt Photochemie eingegangen.

Nach einer Theorie von Clausius (1866) und Mossotti (1862) kann die Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten verschiedener Flüssigkeiten dadurch erklärt werden, daß man die Flüssigkeit sich aus elektrisch leitenden Molekülen bestehend vorstellt, die in ein Vakuum, dessen Dielektrizitätskonstante = 1 gesetzt wird, eingebettet sind. Die Dielektrizitätskonstante würde nach dieser Vorstellung im wesentlichen durch den von den Molekülen selbst eingenommenen relativen Raum bedingt sein, also in naher Beziehung zu der van der Waalsschen Konstante b stehen.

In der Tat läßt sich die Dielektrizitätskonstante auf diesem Wege aus kritischen Größen wenigstens bei normalen Flüssigkeiten angenähert berechnen. Die anomalen Flüssigkeiten ergeben gegenüber den so berechneten viel zu große Werte. (Gouy 1894.)

Dielektrizitätskonstante und dissoziierende Kraft.

In chemischer Hinsicht beansprucht die Dielektrizitätskonstante insofern besonderes Interesse, als sie in nahem Zusammenhang mit der „dissoziierenden Kraft“ einer Flüssigkeit steht (Nernst 1894), d. h. der Tendenz, chemische Bindungen gelöster Stoffe zu lösen und Verbindungen aufzuspalten. Wenn man die chemische Bindung in Übereinstimmung mit allen Erfahrungen als elektrischer Natur auffaßt, so ergibt sich diese Tendenz auf Grund der Gesetze der Elektrik. Chemisch tritt diese Tendenz dadurch zutage, daß Flüssigkeiten mit großer Dielektrizitätskonstante die komplexen Moleküle der in ihnen gelösten anomalen Stoffe aufspalten. Während die normalen Flüssigkeiten mit kleiner Dielektrizitätskonstante die Doppelmoleküle, z. B. der Essigsäure, zum großen Teil auch als Doppelmoleküle gelöst enthalten, werden sie von Wasser,

Methylalkohol und anderen ähnlichen anomalen Flüssigkeiten mit großer Dielektrizitätskonstante in Einzelmoleküle gespalten. Mehr als grobe Annäherungsbeziehungen können hier kaum gegeben werden, denn es ist unzweifelhaft, daß in derartigen Lösungen die rein chemischen Vorgänge, die zur Bildung neuer Moleküle führen, die einfachen Beziehungen weitgehend verwischen können. Von besonderer Wichtigkeit ist die Spaltung von gelösten Elektrolyten, d. h. Salzen, Basen und Säuren, in ihre elektrisch geladenen Komponenten — die Ionen — durch Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante und großer dissoziierender Kraft, in erster Linie Wasser.

Sonstige Eigenschaften reiner Stoffe, die im Zusammenhang mit der Theorie der übereinstimmenden Zustände oder dem periodischen System der Elemente besprochen werden könnten (Zähigkeit, spezifische Wärme, spezifische Energie, Ausdehnung, Lichtbrechung usw.), sind teils von geringerem Interesse, teils werden sie an anderer Stelle näher berücksichtigt.

Lösungen. Ähnliche Beziehungen wie bei den reinen Flüssigkeiten haben sich auch in großen Zügen bei den Lösungen ergeben. Wie wiederholt betont worden ist, besteht eine weitgehende Analogie zwischen dem Zustand gelöster Stoffe und dem der Gase. Wie die Gase den ganzen Raum gleichförmig einzunehmen bestrebt sind, also ein Verbreitungsbestreben haben, so ist dies bei den gelösten Stoffen der Fall, die ebenfalls den ganzen Raum, d. h. das Lösungsmittel gleichförmig zu erfüllen streben. Bei einem einzelnen Gase wird dieses Ausdehnungsbestreben durch den Druck, bei einem Gase in einem Gasgemenge durch den sog. Partialdruck gemessen. Das Ausdehnungsbestreben gelöster Stoffe wird dagegen durch den „osmotischen“ Druck gemessen. Van't Hoff (1885) wies darauf hin, daß dieser osmotische Druck in mannigfacher Weise (durch Änderung des Gefrier- und Siedepunktes, sowie des Dampfdruckes des Lösungsmittels) experimentell bestimmt werden kann, und daß er vollkommen den Gasgesetzen folgt, so daß sich der einfache Satz ergibt: Gleiche molekulare Mengen verschiedener Stoffe, in dem gleichen Volumen gelöst, ergeben bei gleicher Temperatur den gleichen osmotischen Druck, und zwar ist der osmotische Druck gleich dem Gasdruck, welcher derselben Anzahl Moleküle in dem gleichen Volumen entsprechen würde. Wir haben hier also wiederum eine Beziehung zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die negativer Natur ist, insofern als sie, wie die Gasgesetze, unabhängig von der speziellen chemischen Natur des gelösten Stoffes ist. Eine scheinbare Ausnahme machen natürlich Stoffe, die auch in Lösung ein vielfaches Molekulargewicht haben, also assoziiert sind, — dies sind in erster Linie Stoffe, die in der Theorie der übereinstimmenden Zustände Ausnahmen bilden, und ferner die Stoffe, die in Lösung gespalten sind, folglich mehr und kleinere Moleküle bilden, als der einfachen Molekularformel entspricht.

Eine sehr wichtige Klasse der Stoffe, die in Lösung gespalten sind, sind die Elektrolyte, d. h. Salze, Säuren und Basen, die in ihre elektrisch geladenen Ionen gespalten sind (Arrhenius). Die Lösungen dieser Stoffe leiten elektrolitisch, und die Art der Leitung ist im Kapitel Elektrochemie besprochen

Osmotischer
Druck.
Van't Hoff.

Elektrolytische
Dissoziation.

(S. 356). Wie schon erwähnt, steht die Fähigkeit des Lösungsmittels, Stoffe elektrolytisch zu lösen, wie es scheint in nahem Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante und durch sie mit den übrigen Zustandseigenschaften des Lösungsmittels. Je größer die Dielektrizitätskonstante ist, um so stärker ist *cet. par.* der Grad der elektrolytischen Dissoziation (Nernst). Im übrigen aber hängt der Grad der elektrolytischen Dissoziation weitgehend von der chemischen Natur des gelösten Stoffes ab (Ostwald 1889).

Während die Salze meist recht weitgehend in ihre elektrisch geladenen Bestandteile, die Ionen, gespalten sind, und nur die Wertigkeit des positiven Ions und negativen Ions eine sekundäre Rolle spielt insofern, als die Ionenspaltung um so geringer ist, je größer die Wertigkeit der beiden Bestandteile ist, spielt bei Säuren und Basen dagegen die spezielle Natur des Säureions resp. Basenions eine vorwiegende Rolle. Von chemischem Interesse ist diese Angelegenheit insofern, als die typischen Säure- und Baseneigenschaften in naher Beziehung zum Grade der elektrolytischen Dissoziation stehen.

In der anorganischen Chemie haben sich allgemeine Regelmäßigkeiten nicht so klar herausgestellt, wie in der organischen Chemie, wo das Vergleichsmaterial unverhältnismäßig reichhaltiger ist. Es hat sich in allgemeinen Zügen herausgestellt, daß die Häufung von negativen Gruppen im Säureion, wie Chlor, Brom, Jod, NO_2 (= Nitrogruppe), Sauerstoff, den Säurecharakter verstärkt, d. h. den Dissoziationsgrad vergrößert, daß dagegen der Eintritt von positiven Gruppen, in erster Linie der Amidogruppe NH_2 , den Säurecharakter schwächt, d. h. die Dissoziation verringert.

Diffusion.

Der Akt der Verbreitung eines gelösten Stoffes in dem ihm zur Verfügung stehenden Lösungsmittel erfolgt durch die Diffusion, die man sich als ein Durchdringen der Moleküle des gelösten Stoffes zwischen den Molekülen des Lösungsmittels vorstellen kann. Für die Geschwindigkeit dieses Durchdringens, bezogen auf gleiche treibende Kraft, d. h. gleiches Gefälle des osmotischen Druckes, haben sich einige allgemeine Beziehungen ergeben, die wiederum aber nur angenäherten Charakter haben. Die Geschwindigkeit ist um so größer, je weniger zäh das Lösungsmittel ist; sie ist der Zähigkeit des Lösungsmittels, die ihrerseits mit den kritischen Größen in Beziehung steht (Kammerlingh Onnes 1894), wie es scheint, direkt umgekehrt proportional. Sie ist andererseits um so größer, je kleiner das Molekulargewicht des diffundierenden Stoffes ist. Als erste Annäherung ist gefunden worden, daß sie in „normalen Lösungen“ proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht ist (Thovert 1902).

Elektrolytische
Beweglichkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit von gelösten Elektrolyten hängt nun, wie im Kapitel Elektrochemie auseinandergesetzt ist, sowohl von der Anzahl der freien Ionen, d. h. von der Gesamtkonzentration und dem Dissoziationsgrad ab wie auch von der spezifischen Beweglichkeit der Ionen. Man dürfte erwarten, daß diese spezifische Beweglichkeit ebenso wie bei Nichtelektrolyten in einfacher Beziehung zu dem Molekulargewicht der einzelnen Ionengattungen steht. In der Tat ist die Beweglichkeit der leichtesten Ionen, des Wasserstoffions und des Hydroxylions, die bei weitem größte. Für die übrigen Ionen aber

gilt diese Beziehung so gut wie gar nicht mehr, und man hat hieraus sowie aus einer ganzen Anzahl anderer Erscheinungen geschlossen, daß die Ionen wenigstens in wäßrigen Lösungen weitgehend mit Wassermolekülen zu größeren Komplexen mit entsprechend größerem Molekulargewicht verbunden sind.

Es würde zu weit führen, alle Beziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften der gelösten Stoffe hier zu besprechen, um so mehr, als zwar viele Andeutungen von Beziehungen, aber nur wenige ganz klare allgemeine Sätze sich ergeben haben. Das allgemeine Schema dieser Beziehungen ist immer wieder in erster Annäherung ein additives, über das sich aber meist in sehr erheblichem Maße die „konstitutiven“ chemischen Einflüsse lagern.

Auch in der Kolloidchemie haben sich bisher nur wenige allgemeingültige Beziehungen finden lassen. Es sei daher nur auf eine einzige hingewiesen. Die gelösten — richtiger suspendierten — Kolloide lassen sich je nach ihrem Verhalten gegenüber dem elektrischen Strom in positive und negative einteilen. Durch zugesetzte Elektrolyte werden die kolloidalen Lösungen ausgeflockt: das Kolloid fällt aus; und zwar wirken bei negativen Kolloiden in erster Linie positive Ionen, bei positiven Kolloiden negative Ionen ausflockend. Von chemischem Interesse ist hierbei, daß die ausflockende Kraft der Ionen in engem Zusammenhang mit ihrer Wertigkeit — einer chemischen Eigenschaft — steht: Je höher die Wertigkeit, um so geringere Ionenkonzentrationen bewirken die Ausflockung.

Fällung von
Kolloiden.

Zukünftige Wege. Überblicken wir das ganze im obigen in flüchtigen Zügen skizzierte Gebiet der Wechselbeziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften, so zeigt sich, daß nur wenige dieser Beziehungen streng und allgemein gültig sind und so den Namen von Naturgesetzen verdienen. In den meisten anderen Fällen handelt es sich um mehr qualitative, oder höchstens angenähert quantitative Beziehungen, von beschränktem Anwendungsgebiet, deren zahlreiche Ausnahmen in den meisten Fällen noch nicht aufgeklärt, d. h. in ein System gebracht sind. Wir sind also zurzeit noch weit davon entfernt, eine allgemeine Theorie dieser Wechselbeziehungen zu haben.

Es ist nahezu gewiß, daß die neueren Forschungen auf dem Gebiete der Radioaktivität, Elektrik und Strahlungserscheinungen weitgehend neues Material zur Klärung und Ordnung des hier besprochenen Gebietes beibringen werden, da sie uns Einblicke in den Bau und die Natur der Moleküle und Atome versprechen. Nicht unmöglich ist es aber, daß dann manches heute als streng und allgemein geltendes „Gesetz“ dieses Charakters entkleidet werden wird.

Literatur.

Zum näheren Studium sei auf folgende Lehrbücher hingewiesen, in denen sich weitgehende Angaben der Originalliteratur finden. VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie (speziell Heft 2). — W. OSTWALD, Grundriß der allgemeinen Chemie, und Ausführliches Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. I. — NERNST, Theoretische Chemie. — Bezüglich Oberflächenspannung, Kompressibilität und Kolloidchemie: FREUNDLICH, Kapillarchemie.