

Von der Uebereinstimmung der chemischen Verwandtschaft mit allgemeiner Massenanziehung.

Von Dr. Müller-Erbach.

1. Geschichtliches über die verschiedene Auffassung der chemischen Verwandtschaft und Darlegung derselben als einer speziellen Art der Massenanziehung.

Die Ursache für die chemische Verbindung verschiedenartiger Stoffe bezeichnete man mit dem Namen der chemischen Verwandtschaft oder Affinität in einer Zeit, in welcher man die Ansicht hatte, dass Körper nur dann sich vereinigen könnten, wenn sie einen gemeinsamen Bestandtheil in ihrer Masse enthielten. Eine nähere Erklärung oder weitere Ausführung dieser Theorie ist vor dem Ende des 17. Jahrhunderts nicht versucht worden. Erst nachher, als die Chemie anfangs als Wissenschaft gepflegt zu werden,¹⁾ wandte man der Verwandtschaftslehre grösseres Interesse zu und erkannte in ihrer Ausbildung mehr und mehr die Hauptaufgabe des an die Physik angelehnten neuen Zweiges der Naturforschung. Schon im 18. Jahrhundert verbreitet Boerhave durch seine vielgelesenen Schriften über die Verwandtschaft die von ihm gewonnene abweichende Ansicht, dass dieselbe nicht nur bei unter sich ähnlichen, sondern auch bei unähnlichen Stoffen wahrgenommen würde,²⁾ und bald galt sie allgemein als die Ursache für die Vereinigung chemisch verschiedener Stoffe, wenn auch die Physiker des 18. Jahrhunderts anfangs gegen die Anerkennung einer besonderen hier wirksamen Kraft Einspruch erhoben. Wegen der veränderten Auffassung empfahlen Newton und Bergmann die Bezeichnungen Anziehung und Attraction anstatt der jetzt nicht mehr passenden Verwandtschaft und Affinität, aber dieser Vorschlag ist nur vereinzelt befolgt, und die älteren Ausdrücke sind auch heute noch vorwiegend im Gebrauch.

Was ist nun chemische Verwandtschaft? Ist die in ihrer Existenz von den Physikern des vorigen Jahrhunderts angezweifelte *vis occulta* mit anderen physikalischen Kräften identisch oder sind ihre Wirkungen derartig, dass sie von den übrigen bekannten Bewegungsursachen als spezifisch verschieden angesehen werden muss? Es sind darüber nach Kopp's Geschichte der Chemie im Ganzen fünf verschiedene Theorien aufgestellt worden.

Becher³⁾ findet in dem Vereinigungsstreben der Säuren und Basen eine Art von magnetischer Anziehung.

¹⁾ Vgl. den Ausspruch von Boyle in Kopp's Entwicklung der Chemie, p. 92.

²⁾ Kopp, Geschichte der Chemie, 2. B., p. 289.

³⁾ *Institutiones chemicae seu manufactio ad philosophiam hermeticam.* Mainz 1662.

Newton stellte in den 1701 erschienenen *Opticks* die chemische Attraction als von der allgemeinen Anziehungskraft verschieden dar. Speziell sollte die chemische Anziehung bei der Annäherung in einem stärkeren Grade zunehmen, als die Schwerkraft.

Im Gegensatz zu Newton glaubt Buffon, dass dieselbe Kraft, welche den Lauf der Himmelskörper regiert, auch die Bewegung und Lage der kleinsten Massentheilchen bestimmt. Nach seinen *Epoques de la nature* (1778) haben die kleinsten Theilchen der verschiedenen Körper verschiedene Gestalt, in Folge davon können sich die Schwerpunkte derselben nicht gleichmässig nähern, und dadurch wird die ungleiche Grösse der Anziehung oder der chemischen Verwandtschaft bedingt. Auch Bergmann, Kirwan und Guyton de Morveau erklärten sich in ihren bedeutenden und angesehenen Arbeiten über die chemische Affinität für die Uebereinstimmung derselben mit der Gravitation. Am vollständigsten aber hat Berthollet diese Theorie in's Einzelne verfolgt und an den Einzelercheinungen zu begründen versucht.

Kant¹⁾ und etwas eingehender Schelling²⁾ stellten die sogenannte dynamische Theorie für den chemischen Prozess auf, nach welcher die chemischen Veränderungen als Folgen anzusehen sind von den beiden der Materie gleichzeitig innewohnenden Kräften der Anziehung und der Abstossung. Schelling hebt hervor, dass die für den chemischen Prozess nothwendigen heterogenen Substanzen als solche angesehen werden müssen, in deren einer das umgekehrte Verhältniss der Grundkräfte vorhanden wäre, als in der anderen. Eine weitere Ausbildung hat diese Theorie nicht erfahren, obgleich in den ersten Jahren nach der Aufstellung derselben auch einige namhafte Chemiker, zum Beispiel Winterl, Ritter und Gren, zu den Anhängern derselben gehörten.

Die nach dem Vorgang von H. Davy, Ampère, Schweigger u. A. von Berzelius 1819 ausführlich entwickelte electro-chemische Theorie schreibt den Atomen aller Elemente einen positiv und einen negativ electricen Pol zu, die entgegengesetzten Electricitäten sind aber nicht in gleicher Menge an den beiden Polen vorhanden, sondern bald ist die negative, bald die positive überwiegend, und dadurch ist das chemische Verhalten des Stoffes bedingt. Die chemische Verwandtschaft ist demnach nur eine Wirkung der electricen Polarität der Atome.

Ohne auf die Schwierigkeiten näher einzugehen, welche die Durchführung der vorstehend kurz bezeichneten Theorien im Einzelnen gefunden und ohne die Widersprüche aufzuzählen, auf welche man dabei geführt ist, wollen wir uns vielmehr die Frage vorlegen, ob bestimmte, die chemischen Prozesse regelmässig begleitende Erscheinungen festzustellen sind, welche auf eine der genannten oder eine neue Hypothese sich deuten lassen. Lassen sich thatsächlich solche Gesetzmässigkeiten auffinden und einheitlich auf eine Hypothese zurückführen, so ergiebt sich dann die weitere Forderung, die Gesammtheit aller Erscheinungen des chemischen Processes als mit jener Theorie übereinstimmend nachzuweisen oder die vorerwähnten gegen sie erhobenen Widersprüche zu entkräften. Wäre dieser Beweis geführt, dann kann für die Theorie allgemeine Gültigkeit in Anspruch genommen werden.

Die Veränderungen, welche der chemische Prozess herbeiführt, sind in vereinzelt Fällen solche des Aggregatzustandes und zugleich der spezifischen Wärme, ferner der Farbe, der Härte u. s. w., allgemein sich wiederholende sind die der Wärmeverhältnisse, der Vertheilung der Massen und damit verbunden der Dichtigkeit der sich zersetzenden Stoffe. Die zuletzt genannten der Gewichtsverhältnisse und Dichtigkeiten oder was dasselbe ist, die Raumveränderungen sind

¹⁾ *Metaphysische Gründe der Naturwissenschaft*. 1786.

²⁾ *Ideen zu einer Philosophie der Natur*. 1797.

aber in hinglänglicher Zahl und Genauigkeit durch zuverlässige Beobachtungen festgestellt. Es erschien mir daher das Studium der Volumänderungen durch den Verlauf des chemischen Prozesses ein naheliegendes Mittel zu sein, um das Wesen der diesen Prozess beherrschenden Verwandtschaftskraft näher kennen zu lernen.

Eine solche Raumvergleichung habe ich nun ausgeführt für die Fälle, dass die sich zersetzenden Stoffe und die Zersetzungsproducte dem festen oder flüssigen Aggregatzustande angehören, die luftförmigen Körper mussten aus unten genannten Gründen ausgeschlossen werden. Als Resultat ergab sich aus der vergleichenden Zusammenstellung zunächst für die Bildung chemischer Verbindungen der Satz:¹⁾

Von zwei ähnlich konstituirten starren Körpern hält derjenige die Bestandtheile inniger gebunden, bei dessen Bildung die grössere Verdichtung stattfand.

In einer späteren Abhandlung²⁾ ist dann allgemein für chemische Umsetzungen der Nachweis geliefert, dass dieselben stets von einer Verringerung des Gesamtvolums der sich zersetzenden Stoffe begleitet sind.

Wenn aber der Verlauf des chemischen Prozesses regelmässig eine Contraction des wirksamen Stoffes zur Folge hat, und wenn die Lebhaftigkeit des Prozesses mit der Grösse der Contraction zunimmt, dann liegt nichts näher als die Möglichkeit der Contraction als die Ursache der chemischen Bewegung überhaupt anzusehen. Unabhängig von allen Hypothesen über die Constitution des Stoffes, kann für feste Körper nachgewiesen werden, dass in Folge der chemischen Reaction die Massen sich dergestalt gruppieren, dass ihrer gegenseitigen Anziehung mehr genügt ist als vorher. War auch ein Theil der sich zersetzenden Stoffe vorher dichter zusammengedrängt, so war dafür der andere um so weiter ausgedehnt und die durch das Gesamtgewicht aller einwirkenden Stoffe bestimmte ganze Masse ist nach der Reaction in einen engeren Raum, d. h. in gegenseitige grössere Nähe gebracht. In der einfachsten Schlussfolge kommt man so zu der Annahme, dass die chemische Anziehung nichts anders ist als allgemeine Massenanziehung. Sollte man sie einer anderen Kraft z. B. der electricischen zuschreiben, so wäre man zugleich genöthigt anzunehmen, dass die Wirkungen der letzteren in Betreff der Volume mit denen der Massenanziehung übereinstimmten, und man würde Bedenken tragen müssen, ob nicht etwas Sekundäres an die Stelle der ersten Ursache gesetzt wäre.

Zur weiteren Verdeutlichung des chemischen Prozesses nach dieser Theorie denke man sich in der gebräuchlichen Weise die Masse der verschiedenen Elemente gebildet aus Atomen, welche umgeben sind von einer elastischen Hülle. Diese Atome mit Einschluss ihrer Hülle sind an sich kugelförmig und von verschiedener Grösse. Sie berühren sich mit der äusseren Oberfläche der Hülle und ihr Gewicht nebst der Grösse der Hülle bedingt das spezifische Gewicht des Elements. Indem die verschiedenartigen Kugeln sich mischen, entsteht die chemische Verbindung, die Zwischenräume sind besser ausgefüllt, und deshalb hat die Mischung eine Contraction zur Folge. Die Stärke dieser Contraction ist abhängig vom Verhältniss der Grösse der sich mischenden Atomkugeln und bedingt die Grösse der chemischen Verwandtschaft. Durch die Vereinigung einer grösseren Masse in einem kleineren Raum wird die Massenanziehung grösser und in Folge davon wird das Volum der elastischen Hülle geringer. Besonders deutlich zeigt sich z. B. diese Abnahme bei der Vereinigung der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle mit Sauerstoff,

¹⁾ Poggendorff's Annalen. 139, p. 299.

²⁾ Pogg. Ann. 154, p. 206.

indem das Volum des Metalls durch die Zwischenlagerung von Sauerstoff anstatt zu wachsen sogar abnimmt. Wenn in die Zwischenräume der aus zwei Elementen gebildeten Verbindung eine dritte, vierte etc. Art von Kugeln trotz des stärkeren Widerstandes der zusammengedrängten Hüllen so sich einlagern kann, dass jedesmal eine Verringerung des Gesamtvolums stattfindet, so können chemische Verbindungen aus drei, vier etc. Elementen entstehen. Ist nach der Form der Verbindungen oder der Elemente eine Contraction nicht möglich, so ist die chemische Anziehungskraft Null.

Dieser Darlegung gemäss kann ich meine Auffassung über das Wesen der Affinität in den Satz zusammenfassen: Die chemische Verwandtschaft ist allgemeine Massenanziehung, beeinflusst durch die Form des Stoffes.

Der erste Theil dieses Satzes ist der unveränderte Ausdruck der Ansicht von Buffon, Bergmann und Berthollet, nur wird er hier ausgesprochen im Anschluss an die den chemischen Prozess begleitende und durch Zahlen bewiesene Contraction. Der hauptsächlichste Einwand, welchen man gegen die Durchführung der Theorie von Berthollet erhoben hat, ist bekanntlich der, dass die Unveränderlichkeit des chemischen Verbindungsgewichts weder erklärt, noch anerkannt wurde. Nach meiner Ansicht könnte über diesen schwierigen Punkt die mathematische Behandlung der Volumänderung bei der Vermischung verschieden grosser Kugeln vielleicht ein Mittel abgeben für die Erklärung der Mischungsgewichte. Meine Vermuthung darüber geht dahin, dass durch Vermischung einer bestimmten Gewichtsmenge, Zahl von Atomkugeln, zweier Stoffe ein Maximum in der Contraction erreicht wird und deshalb eine weitere Vermischung beider nach dem Principe der allgemeinen Anziehung ausgeschlossen ist. Für den Fall, dass sich zwei Stoffe nach mehr als einem Verhältnisse verbinden, liesse sich dann annehmen, dass mehrere Verdichtungsmaxima existirten. Dabei darf freilich die Schwierigkeit nicht übersehen werden, dass dieselben Mengen zweier Substanzen, welche mit einer bestimmten Menge einer dritten ein Contractionsmaximum bilden, auch unter sich wieder zu einem Maximum müssen zusammentreten können.

Wenn die Volumverhältnisse als Massstab gelten sollen für die Beurtheilung der Verwandtschaft, so ist sorgfältig darauf zu achten, ob nicht besondere Nebenumstände das Resultat der chemischen Anziehung verdecken. Ein in dieser Beziehung wichtiger Umstand ist die spezifische Wärme, welche nicht nur regelmässig bei dem Uebergang aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand mit dem Volum der Substanz sich ändert, sondern sogar in den sogenannten allotropischen Modifikationen stets eine andere ist und zwar mit zunehmender Dichte abnimmt.¹⁾ Daher dürfen nur solche Substanzen ohne Weiteres nach ihren Volumverhältnissen verglichen werden, welche durch den Umsetzungsprozess keine Veränderung der Atomwärme erleiden. Diese Voraussetzung ist nach dem Neumann'schen Gesetze allgemein erfüllt bei der Umsetzung fester Körper zu festen Zersetzungsproducten. Ihre Volumgrössen können daher ohne Rücksicht auf die spezifische Wärme geprüft werden. Wenn durch den chemischen Prozess der Aggregatzustand sich ändert, so wird dadurch an sich das Volum der Substanz in einem solchen Masse beeinflusst, dass die Wirkung des chemischen Acts allein nicht zu erkennen ist. Aber auch, bei der Umsetzung von Flüssigkeiten zu Flüssigkeiten bleibt die spezifische Wärme nicht regelmässig dieselbe, und es können daher von derartigen Prozessen nur diejenigen in Betracht kommen, bei denen keine oder unwesentliche oder wenigstens gleichmässige Veränderungen vorausgesetzt werden dürfen. Die Gasvolumen selbst sind von der Grösse der einzelnen Moleküle unabhängig, daher

¹⁾ Buff, Kopp und Zamminer, Physikalische Chemie, I, p. 195.

ist der Grad der Verdichtung bei der Bildung der letzteren an den ersteren nicht zu erkennen. Vielleicht machen es später die Versuche über die innere Reibung der Gase¹⁾ möglich, die aus ihnen abgeleiteten Verhältnisse der Molekularvolumen auf die Contraction da zu prüfen, wo bei der Umsetzung entweder keine das Volum beeinflussende Veränderung in der spezifischen Wärme der Componenten eintritt oder wenigstens eine gleichartige. Gegenwärtig sind zu einer derartigen Untersuchung die Beobachtungen noch nicht ausreichend.

Es ergibt sich demnach, dass die vergleichende Zusammenstellung auf diejenigen chemischen Prozesse, in welchen der Aggregatzustand des Stoffes vor und nach der Umsetzung der feste ist und ausserdem auf einzelne Reihen von Flüssigkeiten zu beschränken ist.

2. Beweise aus den Volumverhältnissen der Haloidsalze und Schwefelmetalle, sowie aus den Volumänderungen bei der chemischen Umsetzung fester Stoffe.

Ueber die Reihenfolge der chemischen Verwandtschaften ist man in vielen Fällen vollständig ausser Stande, nähere und bestimmte Angaben zu machen. Kein Theil des vielfach noch ganz dunkelen Gebietes ist genauer erforscht und aufgeklärt, über keinen herrscht so allgemeine Uebereinstimmung, als über die Affinitätsverhältnisse von Chlor, Brom und Jod. Man weiss, dass durch Chlor das Brom und Jod und durch Brom das Jod aus allen Verbindungen²⁾ und oft schon bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden werden, ohne dass eine für den Process möglicher Weise wesentliche Verbindung zwischen zwei der Elemente Chlor, Brom und Jod einzutreten braucht. Man hat also nach der Affinität die Reihenfolge Chlor, Brom und Jod so bestimmt gefunden, als es überhaupt möglich gewesen ist. Betrachten wir nun daneben die folgende Tabelle, in welcher die Volume den Quotienten aus Verbindungsgewicht und spezifischem Gewicht und die Verdichtungen das Verhältniss aus dem gefundenen und dem durch Addition der Bestandtheile berechneten Volume bezeichnen. Nach den Bestimmungen von Pierre und Regnault erleidet das flüssige Brom beim Erstarren eine solche Contraction, dass sein Atomvolum dem des Jods fast genau gleich wird. Mit Rücksicht auf das ähnliche chemische Verhalten und den Isomorphismus gleichartiger Verbindungen erscheint es statthaft, für das flüssige Chlor eine ähnliche Contraction beim Erstarren anzunehmen, und es ist deshalb bei den drei Elementen Chlor, Brom und Jod das Atomvolum des Jods 25,64 für die Verdichtung in Anrechnung gebracht.³⁾

¹⁾ O. E. Meyer in Pogg. Ann. 125, p. 586 ff. und Lothar Meyer in den Annalen der Chemie und Pharmacie 1867, Suppl. V, p. 129.

²⁾ Die interessante Beobachtung von Potilizin (Deutsche Chem. Gesellschaft, Berl. 1876, p. 1025), dass in zugeschmolzenen Glasröhren unter stärkerem Partialdruck das Brom aus den Chlorverbindungen einen Theil des Chlors frei macht, ändert nichts an diesem Resultate.

³⁾ Die aus den spezifischen Gewichten des flüssigen Chlors und Broms abgeleiteten Verdichtungen sind in Klammern beigefügt.

Ver- bindung	A Spezifisches Gewicht	Beobachter	B Verbindungs- gewicht	$C = \frac{B}{A}$ Berech- netes Volum	D Gefundenes Volum	Verdichtung $E = \frac{C}{D}$	Contraction $\frac{C-D}{C} = F$
K Cl	für K = 0,865	Gay-Lussac u. Thénard	für K = 39,12		für K = 45,23		
	für Cl = 1,33 1,945	H. Davy Kopp	für Cl = 35,46 74,58	70,87	Cl = 26,67 38,34	1: 1,85 (1,88)	0,46
K Br	für Br = 2,98 2,415	Löwig Karsten	80 119,12	70,87	26,88 49,33	1: 1,44 (1,46)	0,30
	für J = 4,948 3,091	Gay-Lussac Boullay	126,88 166,0	70,87	25,64 53,70	1: 1,32	0,24
Na Cl	für Na = 0,972	Gay-Lussac u. Thénard	23		23,66		
	2,15	Kopp	58,46	49,30	27,19	1: 1,81 (1,85)	0,41
Na Br	3,079	Kremers	103	49,30	33,45	1: 1,47 (1,51)	0,32
Na J	3,45	Filhol	149,88	49,30	43,45	1: 1,11	0,12
Ba Cl ₂	Ba = 4,0	Clarke	137		34,24		
	3,86	Boullay	207,92	85,52	53,86	1: 1,59 (1,63)	0,37
Ba Br ₂	4,23	Kremers	297,0	85,52	65,48	1: 1,31 (1,34)	0,23
Ba J ₂	4,917	Filhol	391,76	85,52	79,48	1: 1,08	0,07
Pb Cl ₂	11,445	Berzelius	207		18,1		
	5,68	Karsten	278	69,38	48,96	1: 1,42 (1,46)	0,29
Pb Br ₂	6,63	Karsten	367	69,38	55,38	1: 1,25 (1,29)	0,20
Pb J ₂	6,11	Boullay	460,88	69,38	75,42	1: 0,92	— 0,09
Ag Cl	10,48	Fahrenheit	108		10,31		
	5,46	Karsten	143,46	35,95	26,28	1: 1,37 (1,41)	0,27
Ag Br	6,35	Karsten	188	35,95	29,61	1: 1,21 (1,25)	0,18 Berthelot
Ag J	5,61	Boullay	234,88	35,95	41,87	1: 0,86	— 0,17
Hg Cl ₂	13,56	Karsten	200		14,74		
	5,42	Boullay	270,92	66,02	49,98	1: 1,32 (1,36)	0,24
Hg Br ₂	5,92	Karsten	360	66,02	60,82	1: 1,09 (1,13)	0,08
Hg J ₂	6,32	Boullay	453,76	66,02	71,78	1: 0,92	— 0,09
Hg Cl	6,99	Karsten	235,46	40,38	33,64	1: 1,20 (1,24)	0,16
Hg Br	7,307	Karsten	280	40,38	38,36	1: 1,05 (1,09)	0,05
Hg J	7,64	Karsten	326,88	40,38	42,79	1: 0,95	— 0,06
Cu Cl	8,95	H. Schröder	63,5		7,1		
	3,68	Karsten	98,96	32,74	26,9	1: 1,22 (1,25)	0,18
Cu J	4,41		190,38	32,74	43,17	1: 0,76	— 0,31

In jeder von diesen sieben dreigliedrigen Gruppen sind sechs verschiedene Arten der Reihenfolge für die Verdichtungen möglich, und in jeder derselben sowie auch in der zweigliedrigen letzten nehmen die Verdichtungen genau in derselben Folge ab wie die Verwandtschaften. Dass

aber in der in Betreff der Verwandtschaft am besten gekannten Gruppe die Verdichtung der Bestandtheile der Verbindung ohne irgend eine Ausnahme mit der Affinität ab- und zunimmt, kann unmöglich als ein zufälliges Zusammentreffen angesehen werden, es ist ein schwerwiegender Grund für die Annahme, dass bei diesen Verbindungen die chemische Anziehung mit allgemeiner Massenanziehung zusammenfällt. Die Bedeutung der Verdichtungen geht aber noch weiter, über die dreigliedrigen Gruppen hinaus. Das ergibt sich sofort, wenn man zunächst die Chlorverbindungen für sich zusammenstellt.

Verbindung:	Verdichtung:
K Cl	1 : 1,85
Na Cl	1 : 1,81
Li Cl	1 : 1,76
Ba Cl ₂	1 : 1,59
Sr Cl ₂	1 : 1,52
Ca Cl ₂	1 : 1,53
Pb Cl ₂	1 : 1,42
Ag Cl	1 : 1,37
Hg Cl ₂	1 : 1,32
Fe Cl ₂	1 : 1,21

Kalium und Natrium zeigen bei ihrer Vereinigung mit Chlor die stärkste Verdichtung, das Volum des Kaliums allein ist sogar grösser als das des Chlorkaliums, und diese beiden Metalle werden auch allgemein als die mit der stärksten Affinität zu Chlor begabten Elemente angesehen, sie entziehen den meisten derselben das Chlor ohne es selbst an andere abzugeben. Vergleicht man überhaupt die vorstehende Tabelle mit den in Gmelin's Handbuch der Chemie (5. Aufl., B. I, S. 135) zusammengestellten Affinitäts-Kolumnen, so findet man, dass von den in 45 hier vorliegenden Kombinationen zu zwei verglichenen Verbindungen 41 mit jenen Kolumnen übereinstimmen. In vier Fällen: Chloreisen und Chlorblei¹⁾, Chloreisen und Chlorsilber, Chlorquecksilber und Chlorsilber finden Abweichungen statt. Doch bezeichnet Gmelin selbst die genannten Kolumnen bei der Schwierigkeit des Gegenstandes nur als „sehr ungefähre“.

Da die für das spezifische Gewicht angeführten Zahlen durch Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen sind, so kann die aus der Verdichtung abgeleitete Verwandtschaft zunächst nur auf gewöhnliche Lufttemperatur sich beziehen. Bei der Vergleichung der vorangestellten mit anderen Tabellen ist dieser Umstand ebenso zu beachten als der, dass häufig Beobachtungen zu Grunde gelegt sind, die auf nassem Wege angestellt wurden und bei denen die Anziehung der verschiedenen Körper zum Wasser mit in Betracht kommt²⁾.

Auf den geringen Unterschied in den Zahlen für Chlorcalcium und Chlorstrontium 1,52 und 1,53 darf bei der Schwierigkeit der Reindarstellung von Strontium und Calcium und in Folge davon der Bestimmung ihres spezifischen Gewichts wohl kein Gewicht gelegt werden.

¹⁾ Nach Thomsen (Chemischer Jahresbericht. 1872, p. 65) ist in der That die Bildungswärme für Pb Cl₂ grösser als für Fe Cl₂, für 2 Ag Cl ist sie dagegen geringer.

²⁾ Ueber den Verlust der Säuren an Energie, sowie die dadurch möglichen Umkehrungen der Prozesse vergl. J. Thomsen (Deutsche Ges. Ber. 1873, 710 u. 1533), (Pogg. Ann. 88, 349; 90, 261; 91, 83; 92, 34) und Berthelot (Ann. Chim. (5) 4, 5 sq.) (Gmelin-Kraut I, 609.)

Für die Verdichtungen der Bromverbindungen erhält man aus der ersten Tabelle die folgende Reihe.

Verbindung:	Verdichtung:
K Br	1 : 1,44
Na Br	1 : 1,47
Ba Br ₂	1 : 1,31
Pb Br ₂	1 : 1,25
Ag Br	1 : 1,21
Hg Br ₂	1 : 1,09

Die stärkste Volumverkleinerung zeigte sich wiederum bei den Alkalimetallen, denen allgemein die grösste Anziehungskraft dem Brom gegenüber zugeschrieben wird. Für Quecksilber und Silber ergibt sich dieselbe Reihenfolge wie bei den Chlorverbindungen.

Ganz dieselbe Uebereinstimmung zwischen den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen über die Reihenfolge in der Affinität und Verdichtung findet man für die Jodmetalle, nur steht hier das Quecksilber vor dem Silber.

Verbindung:	Verdichtung:
K J	1 : 1,32
Na J	1 : 1,11
Ba J ₂	1 : 1,08
Pb J ₂	1 : 0,92
Hg J ₂	1 : 0,92
Ag J	1 : 0,86

Obschon hiernach die Reihenfolge der Verdichtungen von der der Chlor- und Bromverbindungen nicht wesentlich abweicht, so zeigt sich auffälliger Weise bei den drei letzten Gliedern eine Vergrösserung statt einer Verringerung des Volums. Ob diese Ausnahme mit einer Vermehrung der spezifischen Wärme zusammenhängt — für Jodsilber wurde von Regnault die Molekulärwärme 14,5 statt der berechneten 12,8 gefunden — muss dahin gestellt bleiben, nur ist dabei nicht unerwähnt zu lassen, dass beim Jodsilber auch beim Erwärmen eine Abnormität beobachtet ist, indem es nach Fizeau's¹⁾ Angaben innerhalb der Temperaturgrenzen von -10° u. $+70^{\circ}$, im krystallinischen wie im amorphen Zustande, durch Vermehrung der Wärme der allgemeinen Regel entgegen sich zusammenzieht. Auch Jodquecksilber hat einen im Vergleich zu anderen Haloidsalzen sehr geringen Ausdehnungscoefficienten. Nimmt man bei den verschiedenen Jodmetallen eine ähnliche, für die Ausdehnung wirksame Ursache an, so kann doch nach der angegebenen Zusammenstellung der Unterschied in der relativen Volumvergrösserung als ein Kennzeichen der chemischen Anziehungskraft angesehen werden.

Die Zahl der starren Verbindungen, für welche bei ähnlicher Konstitution die zur Berechnung der Verdichtung nöthigen Data vorhanden sind, ist nicht gross. Ausser den angeführten lassen sich noch die Schwefelverbindungen in Betracht ziehen. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

¹⁾ Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. 64, p. 314 u. 771.

Ver- bindung	Spezifisches Gewicht	Beobachter	Ver- bindungs- gewicht	Gefundenes Volum	Berechnetes Volum	Ver- dichtung
K ₂ S	2,07 für S	Marchand u. Scheerer	32	15,46	105,92	1 : 2,05
	2,13		Filhol	110,24		
Na ₂ S	2,471	Filhol	78	31,56	62,78	1 : 1,99
Ni S	8,975	Rammelsberg	58	6,46	21,92	1 : 1,38
	5,65	Rammelsberg	90	15,90		
Fe S	4,79	Rammelsberg	88	18,4	22,64	1 : 1,23
Fe S ₂	5,0 Schwefelkies		120	24	38,1	1 : 1,59
Mn S	6,85	Bergmann	55,2	8,06	23,52	1 : 1,14
	4,03 Blende		87,2	20,6		
Cu ₂ S	5,977	Karsten	158,88	26,24	29,66	1 : 1,13
Cu S	4,16	Karsten	95,44	22,94	22,56	1 : 0,98
Pb S	7,505	Karsten	239,12	31,86	33,56	1 : 1,06
Zn S	6,92	Karsten	65	9,4	24,86	1 : 1,05
	4,07 Blende (3,92)		97,0	23,84		
Hg S	8,06	Karsten	232	28,78	30,02	1 : 1,05
Sn S	7,29	Karsten	118	15,92	31,38	1 : 1,10
	5,267		Boullay	150		
Sn S ₂	4,6	Karsten	182	40,0	46,84	1 : 1,19
Ag ₂ S	6,85	Karsten	248	35,42	36,08	1 : 1,02
Cd S	8,60	Stromeyer	112	13,02	28,48	1 : 0,97
	4,9	Breithaupt	144	29,4		
Pt S	21,16	Wollaston	197	9,30	24,76	1 : 0,96
	8,847	Böttger	229	25,88		
Sb ₂ S ₃	6,715	Marchand u. Scheerer	122	17,92	82,22	1 : 1,12
	4,63	Breithaupt	340	73,4		
As ₂ S ₃	5,76	Lavoisier	75	12,59	71,56	1 : 1,01
	3,48	Mohs	246	70,7		

Die aus dieser Tabelle zu machenden Folgerungen stimmen im Allgemeinen mit der Erfahrung überein, die von Bergmann auf trockenem Wege durch Erhitzen gewonnenen Resultate weichen nur für Nickel, das nach demselben auf Silber folgt, wesentlich ab, und ausserdem schreibt man auch dem Zink eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel zu. Auffällig könnte ferner die starke Condensation von Zweifach-Schwefeleisen und Zweifach-Schwefelzinn im Vergleich zu den Einfach-Schwefelmetallen erscheinen, während doch die beiden ersteren beim Erhitzen zersetzt werden, die letzteren nicht, indessen ist einmal die Konstitution bei diesen Körpern eine abweichende, so dass sie nicht nothwendig neben die anderen zu stellen sind, und auf der anderen Seite ist

zu beachten, dass trotz des Unterschiedes in der Konstitution das chemische Verhalten bei gewöhnlicher Temperatur der für diese bestimmten Verdichtung in sofern entspricht, als sowohl Zweifach-Schwefeleisen wie Zweifach-Schwefelzinn durch Säuren ungleich schwerer zersetzt werden.

Eine Vergleichung der Schwefelverbindungen und der Verbindungen des Chlors, Broms und Jods anzustellen dürfte schon deshalb nicht statthaft sein, weil die Atomwärme des festen Schwefels wesentlich geringer ist als die des festen Chlors, Broms und Jods. Vielleicht ist in Folge dieser geringeren spezifischen Wärme die Condensation beim Schwefel verhältnissmässig stärker.

Die Legirungen der Metalle sind nach ihren Verwandtschaftsverhältnissen zu wenig bekannt, um hier berücksichtigt zu werden, und es ergibt sich folglich das Resultat, dass alle für die Vergleichung der Affinität und des Volums brauchbaren binären Verbindungen ein übereinstimmendes Verhalten zeigen, welches ausgedrückt werden kann durch den Satz:

Von zwei ähnlich konstituirten starren Verbindungen hält diejenige die Bestandtheile fester gebunden, bei deren Bildung die grössere Verdichtung stattfand.

An den zusammengesetzteren Verbindungen war dieser Satz nicht zu prüfen, weil für keine übrigen brauchbare Reihe die Summe der Volume sämtlicher Elemente für den starren Aggregatzustand zu berechnen ist. Für die sonst gut gekannten Sauerstoffsalze fehlte es an der Kenntniss der Dichte des festen Sauerstoffes, denn die aus dem Zustand sehr hoher Spannung von Pictet¹⁾ hergeleitete Zahl für den flüssigen Sauerstoff erschien mir dazu nicht geeignet.²⁾

An den Volumverhältnissen bei der Entstehung der starren Verbindungen kann daher die fragliche Theorie nicht weiter geprüft werden, aber es ist möglich geworden, das Contractions-gesetz auf einem anderen Wege, unabhängig von jeder Voraussetzung über die Grösse der einzelnen Verwandtschaften, ausschliesslich mit Hülfe bekannter Thatsachen für den festen Aggregatzustand allgemein zu erweisen. Ist es nämlich ein wesentliches Merkmal der festeren Verbindung, die Bestandtheile dichter gruppirt zu haben, so muss bei jeder chemischen Umsetzung, die von starren Körpern ausgeht und starre Körper als Producte liefert, und welche mithin nur erfolgen kann durch die Bildung von Verbindungen grösserer Verwandtschaft, das bei derselben Temperatur bestimmte Gesamtvolum der einwirkenden Stoffe vor der Zersetzung regelmässig grösser ausfallen als nachher. Oder mit anderen Worten: das Gesamtvolum der sich zersetzenden Stoffe muss grösser sein, als das der Zersetzungsproducte. Es ist dabei unwesentlich und macht keinen Unterschied, ob ein einfacher Körper oder eine schon bestehende Verbindung mit einer anderen in Wechselwirkung treten. In beiden Fällen bleibt die Gesamtmenge der Molekular-wärmen ungeändert, denn die Veränderung derselben kann wie die Vergrösserung der Volume in dem während der Zersetzung entstehenden Zwischenstadium des flüssigen Aggregatzustandes ganz unberücksichtigt bleiben. Der flüssige oder vereinzelt auch luftförmige Aggregatzustand, welcher bei den in Betracht gezogenen Fällen zur Einleitung der chemischen Einwirkung durch Erhitzen herbeigeführt werden muss, ist nur in soweit von Bedeutung, als dadurch ein Zustand grösserer Beweglichkeit gegeben wird, aus welchem die Elemente dann so zusammentreten, dass in der angegebenen Weise der Massenanziehung am vollständigsten genügt wird. Bedingte der flüssige Zustand eine abweichende Lagerung, so würde beim Erstarren wenigstens theilweise eine Umlagerung erfolgen und dieser Umstand durch die Unvollständigkeit der Zersetzung sich

¹⁾ Archives des sciences physiques et naturelles. 61, No. 241, p. 16.

²⁾ Nach derselben bekommt man für die Verdichtungen bei der Bildung der Sulfate und demnach für die Grösse der chemischen Anziehung ihrer Bestandtheile die nachstehende Reihenfolge: K_2SO_4 (2,61), Na_2SO_4 (2,37), $SrSO_4$ (2,45), $BaSO_4$ (2,20), $CaSO_4$ (2,19), $MgSO_4$ (2,06), $PbSO_4$ (2,04), $CuSO_4$ (1,95), $ZnSO_4$ (1,89), Ag_2SO_4 (1,73).

zu erkennen geben. Wo das nicht der Fall ist, da ist die Gruppierung für die verschiedenen Aggregatzustände als gleichartig anzusehen.

Alle Umsetzungen fester Stoffe zu festen Zersetzungsproducten, die mir beim Nachschlagen in dem so reichhaltigen Handbuche von Gmelin und in den letzten Jahrgängen des Jahresberichts von Will und Naumann aufgefallen sind, habe ich ohne Ausnahme auf das Gesetz geprüft. Ich hätte die Zahl der Beispiele bedeutend vergrössern können, wenn ich allgemeine Angaben wie: das Kalium entzieht sämmtlichen Schwefelmetallen den Schwefel, hätte ausbeuten wollen. Da es jedoch mein Bestreben war, mich möglichst auf den Boden der reinen Thatsachen zu stellen, so ist nur das berücksichtigt, was als speciell versucht verzeichnet war. Die grosse Zahl der dargestellten organischen Verbindungen war leider für meine Untersuchung schon deshalb unbrauchbar, weil die in Betracht kommenden physikalischen Eigenschaften derselben nicht festgestellt sind.

A. Zersetzung von Verbindungen durch einfache Körper.

Verzeichniss der Umsetzungen und der Beobachter	Molekularvolumen der sich zersetzenden Stoffe. M_1	Molekularvolumen der Zersetzungsproducte. M_2	Verringerung des Volums durch die Umsetzung in Procenten nach M_2
$\text{Na Cl} + \text{K} = \text{K Cl} + \text{Na}$ H. Davy	$27,19 + 45,23 = 72,42$	$38,34 + 23,66 = 62,0$	16,8
$\text{Ba O} + \text{K}_2 = \text{K}_2 \text{O} + \text{Ba}$ ders.	$28,04 + 90,46 = 118,5$	$35,43 + 34,24 = 69,67$	70,0
$\text{Ba Cl}_2 + \text{K}_2 = \text{Ba} + 2 \text{K Cl}$ ders.	$53,8 + 90,46 = 144,26$	$34,24 + 76,68 = 110,92$	30,0
$\text{Sr O} + \text{K}_2 = \text{K}_2 \text{O} + \text{Sr}$ ders.	$26,34 + 90,46 = 116,8$	$35,43 + 34,52 = 69,95$	66,9
$\text{Sr Cl}_2 + \text{K}_2 = 2 \text{K Cl} + \text{Sr}$ ders.	$56,98 + 90,46 = 147,04$	$76,68 + 34,52 = 111,2$	32,4
$\text{Ca O} + \text{K}_2 = \text{K}_2 \text{O} + \text{Ca}$ ders.	$17,72 + 90,46 = 108,18$	$35,43 + 25,34 = 60,77$	80,0
$\text{Ca Cl}_2 + \text{K}_2 = 2 \text{K Cl} + \text{Ca}$ ders.	$50,1 + 90,46 = 140,56$	$76,68 + 25,34 = 102,02$	37,7
$\text{Mg O} + \text{K}_2 = \text{K}_2 \text{O} + \text{Mg}$ ders.	$12,5 + 90,46 = 102,96$	$35,43 + 13,79 = 49,22$	109,4
$\text{Al}_2 \text{O}_3 + \text{K}_6 = 3 \text{K}_2 \text{O} + \text{Al}_2$ ders.	$24,82 + 271,38 = 296,2$	$106,29 + 20,4 = 126,69$	133,8
$\text{Cr}_2 \text{O}_3 + \text{K}_6 = 3 \text{K}_2 \text{O} + \text{Cr}_2$ Gay-Lussac u. Thénard	$29,0 + 271,38 = 300,38$	$106,29 + 15,3 = 121,59$	147,0
$\text{Cr}_2 \text{O}_3 + \text{Na}_6 = 3 \text{Na}_2 \text{O} + \text{Cr}_2$ dies.	$29,0 + 141,96 = 170,96$	$66,21 + 15,3 = 81,51$	109,7
$\text{Mn}_2 \text{O}_3 + \text{K}_6 = 3 \text{K}_2 \text{O} + \text{Mn}_2$ dies.	$32,8 + 271,38 = 304,18$	$106,29 + 13,73 = 120,02$	153,3
$\text{Mn}_2 \text{O}_3 + \text{Na}_6 = 3 \text{Na}_2 \text{O} + \text{Mn}_2$ dies.	$32,8 + 141,96 = 174,76$	$66,21 + 13,73 = 79,94$	118,4
$\text{Fe}_2 \text{O}_3 + \text{K}_6 = 3 \text{K}_2 \text{O} + \text{Fe}_2$ dies.	$30,95 + 271,38 = 302,33$	$14,31 + 106,29 = 120,6$	150,7
$\text{Fe}_2 \text{O}_3 + \text{Na}_6 = 3 \text{Na}_2 \text{O} + \text{Fe}_2$ dies.	$30,95 + 141,96 = 172,91$	$14,31 + 66,21 = 80,32$	115,7
$\text{Co}_2 \text{O}_3 + \text{K}_6 = 3 \text{K}_2 \text{O} + \text{Co}_2$ nach Gmelin's Angabe	$29,6 + 271,38 = 300,98$	$13,8 + 106,29 = 120,09$	150,6
$\text{Co}_2 \text{O}_3 + \text{Na}_6 = 3 \text{Na}_2 \text{O} + \text{Co}_2$ n. dems.	$29,6 + 141,96 = 171,56$	$13,8 + 66,21 = 80,01$	113,9
$\text{Bi}_2 \text{O}_3 + \text{K}_6 = 3 \text{K}_2 \text{O} + \text{Bi}_2$ Gay-Lussac u. Thénard	$57 + 271,38 = 328,38$	$106,29 + 43,2 = 149,49$	119,7
$\text{Bi}_2 \text{O}_3 + \text{Na}_6 = 3 \text{Na}_2 \text{O} + \text{Bi}_2$ dies.	$57 + 141,96 = 198,96$	$66,21 + 43,2 = 109,41$	82,1
$\text{As}_2 \text{O}_3 + \text{K}_6 = 3 \text{K}_2 \text{O} + \text{As}_2$ G.-L. u. Th., Gehlen	$54 + 271,38 = 325,38$	$106,29 + 25,18 = 131,47$	147,5
$\text{As}_2 \text{O}_3 + \text{Na}_6 = 3 \text{Na}_2 \text{O} + \text{As}_2$ dies.	$54 + 141,96 = 195,96$	$66,21 + 25,18 = 91,39$	114,4

Verzeichniss der Umsetzungen und der Beobachter	Molekularvolumen der sich zersetzenden Stoffe. M_1	Molekularvolumen der Zersetzungsproducte. M_2	Verringerung des Volums durch die Umsetzung in Procenten nach M_2
$As_2O_3 + Zn_3 = 3 Zn O + As_2$ G.-L. u. Th., Gehlen	$54 + 28,2 = 82,2$	$43,5 + 25,18 = 68,68$	19,7
$As_2O_5 + K_{10} = 5 K_2 O + As_2$ G.-L. u. Th., Scheele, Berzelius	$61,9 + 452,3 = 514,3$	$177,1 + 25,18 = 202,28$	154,4
$As_2O_5 + Na_{10} = 5 Na_2 O + As_2$ dies.	$61,9 + 236,6 = 298,5$	$110,3 + 25,18 = 135,48$	120,3
$As_2O_5 + Cu_5 = 5 Cu O + As_2$ dies.	$61,9 + 35,5 = 97,4$	$62 + 25,18 = 87,10$	11,7
$3 As_2O_5 + Fe_{10} = 5 Fe_2O_3 + As_6$ dies.	$185,7 + 71 = 256,7$	$155 + 75,54 = 230,74$	11,3
$As_2O_5 + Zn_5 = 5 Zn O + As_2$ dies.	$61,9 + 47 = 108,9$	$72,5 + 25,18 = 97,68$	11,5
$As_2O_5 + 5 Pb = 5 Pb O + As_2$ dies.	$61,9 + 90,5 = 152,4$	$121,0 + 25,18 = 146,18$	4,3
$Sb_2O_3 + K_6 = 3 K_2 O + Sb_2$ Berzelius	$52,1 + 271,38 = 323,48$	$106,29 + 36,4 = 142,69$	126,7
$Sb_2O_3 + Na_6 = 3 Na_2 O + Sb_2$ Gay- Lussac u. Thénard	$52,1 + 141,96 = 194,06$	$66,21 + 36,4 = 102,61$	88,7
$Sb_2S_3 + K_6 = 3 K_2 S + Sb_2$ n. Gmelin	$72,76 + 271,38 = 343,1$	$155,2 + 36,4 = 191,6$	79,1
$Sb_2S_3 + Na_6 = 3 Na_2 S + Sb_2$ n. dem.	$72,76 + 141,96 = 214,72$	$94,6 + 36,4 = 131$	62,4
$Sb_2S_3 + Fe_3 = 3 Fe S + Sb_2$ n. dems.	$72,76 + 21,46 = 94,22$	$55,2 + 36,4 = 91,6$	2,8
$As_2S_3 + Fe_3 = 3 Fe S + As_2$ n. dems.	$71,5 + 21,46 = 92,96$	$55,2 + 25,18 = 80,38$	15,7
$As_2S_3 + Ag_6 = 3 Ag_2 S + As_2$ n. dems.	$71,5 + 61,86 = 133,36$	$108 + 25,18 = 133,18$	0,2
$W O_3 + K_6 = 3 K_2 O + W$ Gay- Lussac u. Thénard	$32,5 + 271,38 = 303,88$	$106,29 + 10,5 = 116,79$	160,2
$W O_3 + Na_6 = 3 Na_2 O + W$ dies.	$32,5 + 141,96 = 174,46$	$66,21 + 10,5 = 76,71$	127,4
$Mo O_3 + K_6 = 3 K_2 O + Mo$ Berzelius	$41,6 + 271,38 = 312,98$	$106,29 + 11,2 = 117,49$	166,4
$Mo O_3 + Na_6 = 3 Na_2 O + Mo$ ders.	$41,6 + 141,96 = 183,56$	$66,21 + 11,2 = 77,41$	137,1
$Mo O_2 + K_4 = 2 K_2 O + Mo$ ders.	$22,5 + 180,92 = 203,42$	$70,86 + 11,2 = 82,06$	148,0
$Si O_2 + K_4 = 2 K_2 O + Si$ ders.	$23,3 + 180,92 = 204,22$	$70,86 + 12,7 = 83,56$	144,1
$Sn O_2 + K_4 = 2 K_2 O + Sn$ Despretz, Gmelin	$21,74 + 180,92 = 202,66$	$70,86 + 15,92 = 86,78$	133,5
$Sn O_2 + Na_4 = 2 Na_2 O + Sn$ dies.	$21,74 + 94,64 = 116,38$	$44,14 + 15,92 = 60,06$	93,7
$Sn O + K_2 = K_2 O + Sn$ Gmelin	$20 + 90,46 = 110,46$	$35,43 + 15,92 = 51,35$	114,8
$Zn O + K_2 = K_2 O + Zn$ ders.	$14,5 + 90,46 = 104,96$	$35,43 + 9,4 = 44,83$	134,1
$Zn O + Na_2 = Na_2 O + Zn$ Gay- Lussac u. Thénard	$14,5 + 47,32 = 61,82$	$22,07 + 9,4 = 31,5$	96,2
$Ni O + K_2 + K_2 O + Ni$ dies.	$11,2 + 90,46 = 101,66$	$35,43 + 6,6 = 42,03$	141,9
$Ni O + Na_2 = Na_2 O + Ni$ dies.	$11,2 + 47,32 = 58,52$	$22,07 + 6,6 = 28,67$	104,5
$Pb O + K_2 = K_2 O + Pb$ Liebig	$24,2 + 90,46 = 114,66$	$35,43 + 18,1 = 53,53$	114,2
$Pb O + Na_2 = Na_2 O + Pb$ ders.	$24,2 + 47,32 = 71,52$	$22,07 + 18,1 = 40,17$	77,9
$3 Pb O + Sb_2 = Sb_2 O_3 + Pb_3$ ders.	$72,6 + 36,4 = 109$	$52,1 + 54,3 = 106,4$	2,5
$Pb S + Fe = Fe S + Pb$ Berthier	$31,86 + 7,15 = 39,01$	$18,4 + 18,1 = 36,5$	6,9
$Cu O + K_2 = K_2 O + Cu$ n. Gmelin	$12,4 + 90,46 = 102,86$	$35,43 + 7,1 = 42,53$	141,9
$Cu O + Na_2 = Na_2 O + Cu$ n. dems.	$12,4 + 47,32 = 59,72$	$22,07 + 7,1 = 29,17$	105,1
$Cu_2 O + K_2 = K_2 O + Cu_2$ n. dems.	$21,2 + 90,46 = 111,66$	$35,43 + 14,2 = 49,63$	125,0

Verzeichniss der Umsetzungen und der Beobachter	Molekularvolumen der sich zersetzenden Stoffe. M_1	Molekularvolumen der Zersetzungsproducte. M_2	Verringerung des Volumens durch die Umsetzung in Procenten nach M_2
$\text{Hg}_2\text{O} + \text{K}_2 = \text{K}_2\text{O} + \text{Hg}_2$ Gay-Lussac u. Thénard	$46,4 + 90,46 = 136,86$	$35,43 + 28 = 63,43$	116,5
$\text{Hg}_2\text{O} + \text{Na}_2 = \text{Na}_2\text{O} + \text{Hg}_2$ dies.	$46,4 + 47,32 = 93,72$	$22,07 + 28 = 50,07$	87,4
$\text{Hg O} + \text{K}_2 = \text{K}_2\text{O} + \text{Hg}$ dies.	$19,4 + 90,46 = 109,86$	$35,43 + 14 = 49,43$	122,4
$\text{Hg O} + \text{Na}_2 = \text{Na}_2\text{O} + \text{Hg}$ dies.	$19,4 + 47,32 = 66,72$	$22,07 + 14 = 36,07$	85,2
$\text{Hg O} + \text{Zn} = \text{Zn O} + \text{Hg}$ dies.	$19,4 + 9,4 = 28,8$	$14,5 + 14 = 28,5$	1,0
$\text{Hg S} + \text{Fe} = \text{Fe S} + \text{Hg}$ n. Gmelin	$28,78 + 7,14 = 35,92$	$18,4 + 14 = 32,4$	10,9
$3\text{Hg S} + \text{Sb}_2 = \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Hg}_3$ n. dems.	$86,34 + 36,4 = 122,74$	$72,76 + 42 = 114,76$	7,0
$2\text{Hg Cl} + \text{S} = \text{Hg Cl}_2 + \text{Hg S}$ n. dems.	$66,2 + 15,5 = 81,7$	$50 + 28,7 = 78,7$	3,8
$\text{Hg Cl}_2 + \text{Ag} = \text{Ag Cl} + \text{Hg Cl}$ Fischer	$50 + 10,31 = 60,31$	$26,28 + 33,1 = 59,38$	1,7
$\text{Hg Cl}_2 + \text{Pb} = \text{Pb Cl}_2 + \text{Hg}$ n. Gmelin	$50 + 18,1 = 68,1$	$49,96 + 14 = 63,96$	9,5
$\text{Ag}_2\text{S} + \text{Fe} = \text{Fe S} + \text{Ag}_2$ n. dems.	$35,4 + 7,15 = 42,55$	$18,4 + 20,62 = 39,02$	9,0
$\text{Ag}_2\text{S} + \text{Pb} = \text{Pb S} + \text{Ag}_2$ n. dems.	$35,4 + 18,1 = 53,5$	$31,8 + 20,62 = 52,42$	2,1
$\text{Pt S}_2 + \text{K}_4 = 2\text{K}_2\text{S} + \text{Pt}$ Böttger	$36,2 + 180,9 = 217,1$	$103,5 + 9,3 = 112,8$	92,3
$\text{Pt S}_2 + \text{Na}_4 = 2\text{Na}_2\text{S} + \text{Pt}$ ders.	$36,2 + 94,64 = 130,84$	$63,12 + 9,3 = 72,42$	81,1
$\text{Pt S}_2 + \text{Zn}_2 = 2\text{Zn S} + \text{Pt}$ E. Davy	$74,6 + 18,8 = 93,4$	$47,6 + 9,3 = 56,9$	64,0
$\text{Pt S} + \text{Zn} = \text{Zn S} + \text{Pt}$ ders.	$25,8 + 9,4 = 35,2$	$23,8 + 9,3 = 33,1$	6,4
$\text{Hg J}_2 + \text{K}_2 = 2\text{K J} + \text{Hg}$ Rammelsberg	$71,78 + 90,46 = 162,24$	$107,4 + 14 = 121,4$	33,7
$\text{Pb S} + \text{K}_2 = \text{K}_2\text{S} + \text{Pb}$ eig. Versuch	$31,86 + 90,46 = 122,32$	$51,76 + 18,1 = 69,86$	75,0
$\text{Pb S} + \text{Na}_2 = \text{Na}_2\text{S} + \text{Pb}$ e. Versuch	$31,86 + 47,32 = 79,18$	$31,56 + 18,1 = 49,66$	59,4
$\text{Ca CO}_3 + \text{Na}_6 = 3\text{Na}_2\text{O} + \text{C} + \text{Ca}$ Gay-Lussac u. Thénard, eig. Vers.	$37 + 141,96 = 178,96$	$25,34 + 7,9 + 66,21 = 99,45$	80,3
$\text{Mg CO}_3 + \text{Na}_6 = 3\text{Na}_2\text{O} + \text{C} + \text{Mg}$ wie vorher	$27,6 + 141,96 = 169,56$	$13,8 + 7,9 + 66,21 = 87,9$	92,5
B. Gegenseitige Zersetzung von zwei Verbindungen.			
$\text{Ba SO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{Ba CO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ Klapproth	$52 + 61 = 113$	$45,81 + 65,4 = 111,21$	n. Kremers negativ
$\text{Sr SO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{Sr CO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ H. Rose	$46,7 + 61 = 107,7$	$41 + 65,4 = 106,4$	1,2
$\text{Sn S} + \text{K Cy} = \text{K Cy S} + \text{Sn}$ Liebig	$30,54 + 42,8 = 73,34$	$51 + 15,92 = 66,92$	9,5
$\text{Pb O} + \text{K Cy} = \text{K Cy O} + \text{Pb}$ ders.	$24,2 + 42,8 = 67$	$40,0 + 18,1 = 58,1$	15,3
$3\text{Pb O} + \text{K Cl O}_3 = \text{K Cl} + 3\text{Pb O}_2$ Göbel, Liebig u. Wöhler	$72,6 + 52,2 = 124,8$	$38,34 + 79,8 = 118,14$	5,6
$\text{Pb S} + \text{K Cy} = \text{K Cy S} + \text{Pb}$ H. Rose	$31,86 + 42,8 = 74,66$	$51 + 18,1 = 69,1$	8,0
$\text{Cu O} + \text{K Cy} = \text{K Cy O} + \text{Cu}$ Liebig	$12,4 + 42,8 = 55,2$	$7,1 + 40 = 47,1$	17,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{K Cy} = 3\text{K Cy O} + \text{Fe}_2$ Fresenius qual. Anal.	$30,95 + 128,4 = 159,34$	$120 + 14,13 = 134,13$	18,8

Verzeichniss der Umsetzungen und der Beobachter	Molekularvolumen der sich zersetzenden Stoffe. M_1	Molekularvolumen der Zersetzungsproducte. M_2	Verringerung des Volums durch die Umsetzung in Procenten nach M_2
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{K Cy} = 3 \text{K Cy O} + \text{Bi}_2$ H. Rose	$57 + 128,4 = 185,4$	$120 + 43,2 = 163,2$	14,2
$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{K Cy} = 3 \text{K Cy S} + \text{Sb}_2$ ders.	$72,76 + 128,4 = 201,16$	$153 + 36,4 = 189,4$	6,2
$\text{K J} + \text{K Cl O}_3 = \text{K J O}_3\text{K} + \text{Cl}$ Henry	$53,7 + 52,2 = 105,9$	$53,5 + 38,34 = 91,84$	16,3
$\text{K Br} + \text{K Cl O}_3 = \text{K Br O}_3 + \text{K Cl}$ ders.	$49,33 + 52,2 = 101,53$	$50,6 + 38,31 = 88,94$	14,0
$\text{Ba SO}_4 + \text{Ca Cl}_2 = \text{Ba Cl}_2 + \text{Ca SO}_4$ nach Gmelin	$52 + 50,1 = 102,1$	$48 + 53,8 = 101,8$	0,3
$\text{Ca Fl}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = 2 \text{K Fl} + \text{Ca CO}_3$ Berzelius	$24,6 + 61 = 85,6$	$47,7 + 27,6 = 75,3$	13,7
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3 \text{K Cy} = 3 \text{K Cy S} + \text{Bi}_2$ H. Rose	$73,1 + 128,4 = 201,5$	$153 + 43,2 = 196,2$	2,7
$\text{A}_2\text{S}_3 + 3 \text{K Cy} = 3 \text{K Cy S} + \text{A}_2$ Fresenius u. v. Babo	$71,5 + 128,4 = 199,9$	$153 + 25,18 = 178,18$	12,2

In dieser Tabelle ist der allgemeinen Voraussetzung entgegen auch das flüssige Quecksilber aufgeführt, das Volum desselben ist nach dem spezifischen Gewicht des festen Quecksilbers berechnet. In Wirklichkeit ist es zwar nach beendigtem Prozesse flüssig, aber das Plus an spezifischer Wärme, welches dadurch aufgenommen wird, ist so gering, dass trotz dieses Umstandes das allgemeine Gesetz kenntlich bleibt.

Einige Beispiele, die neben den angegebenen sich verzeichnet fanden, waren deshalb unbrauchbar, weil die genaue Angabe der Zersetzungsproducte fehlte. So ist für die Zersetzung von Schwefelantimon Sb_2S_3 durch Zinn nicht angegeben, ob sich Einfach-, Anderthalb- oder Zweifach-Schwefelzinn bildet; der letzte Fall wäre dem Gesetz entsprechend der erste nicht, der zweite ist unbestimmt, weil das spezifische Gewicht von Sn_2S_3 nicht ermittelt ist. Ähnlich liegt es mit der Zersetzung von Quecksilberchlorid durch Blei, es ist nicht gesagt, ob das letztere zu Kalomel oder zu Metall reducirt wird. Weil indessen hier für jeden der möglichen Fälle eine Contraction eintritt, so ist einer derselben aufgeführt, für den anderen beträgt die Raumverminderung 2,94.

Für die von Gay-Lussac und Thénard ausgeführte Zerlegung des kohlensauren Kalks und der Magnesia mit Natrium ist nicht angegeben, ob nachher Calcium und Magnesium im metallischen Zustand abgeschieden sind. Ich habe deshalb den Versuch mit Kalium und mit Natrium wiederholt, in beiden Fällen erhielt ich eine durch Kohle geschwärzte Schmelze und unter derselben in den benutzten Porzellantiegel eingeschmolzen eine metallische Masse, die in Wasser geworfen unter demselben längere Zeit eine lebhaft aber nicht stürmische Gasentwicklung erkennen liess. Diese Stoffe waren also entweder die unverbundenen Metalle oder Legirungen derselben mit überschüssigem Alkalimetall. Die Legirung der Metalle mit anderen hat aber nach den Untersuchungen von Matthiessen geringen Einfluss auf die Grösse ihres Volums, entweder bleibt dasselbe unverändert oder es erfährt eine geringe Verminderung. Höchstens

könnte demnach das oben hingestellte Resultat der Contraction in der Wirklichkeit noch etwas grösser ausfallen.

Die Zahlen für die Molekularvolumen sind erhalten durch Division der meistens früher angegebenen spezifischen Gewichte in die Verbindungsgewichte. Die letzte Reihe entspricht nicht den Contractionen im gewöhnlichen Sinne, sondern sie bezeichnet die Ausdehnungen, welche die Zersetzungsproducte erfahren mussten, um den Raum der Componenten vor der Zersetzung auszufüllen.

Die ganze Reihe der angeführten Beispiele stimmt in dem Resultate überein, 92 ohne irgend eine Auswahl gesammelte Beispiele zeigen ohne Ausnahme, dass in Folge des chemischen Processes eine Contraction der einwirkenden Massen erfolgt. Man hat deshalb bei aller Vorsicht in der Verallgemeinerung hier keine Veranlassung dazu, eine bei dem analogen Vorgang so oft wiederholte Erscheinung als ohne Zusammenhang neben derselben stehend anzusehen, ohne Bedenken wird man zu dem Schluss geführt, dass unter den bezeichneten Umständen mit der chemischen Zersetzung stets und regelmässig eine Verringerung des Volums der sich zersetzenden Stoffe verbunden ist. Zugleich giebt sich ohne Weiteres zu erkennen, dass Reactionen, bei denen die Contraction eine sehr erhebliche ist, wie die Reduction der Oxyde von Zinn, Blei oder Kupfer durch Kalium, vor anderen lebhaft erscheinen, während der geringeren Contraction z. B. des Bariumsulfats und des Kaliumcarbonats der langsame Verlauf und die Schwierigkeit der völligen Beendigung der gegenseitigen Zersetzung entspricht.

Es erscheint unstatthaft, das Gesetz von der Contraction ohne Weiteres umzukehren und zu behaupten, überall, wo durch Umsetzung der Elemente eine Contraction möglich ist, lässt sich auch thatsächlich die Umsetzung bewirken, und zwar deshalb unstatthaft, weil durch andere Umstände das nothwendige Eindringen der einen Masse in die Wirkungssphäre der anderen gehindert sein kann. Trotzdem kann das ausgesprochene Gesetz dadurch noch eine weitere Stütze erhalten, dass das Misslingen einzelner Versuche nach demselben seine Erklärung findet. Leider finden sich die so nützlichen Notizen über nicht gelungene Zersetzungen nur sehr einzeln, und ich kann nur zwei passende Beispiele hier anführen. Berthier¹⁾ brachte kohlen-sauren Baryt mit Kochsalz zum Schmelzen, aber es erfolgte keine Umsetzung, Trommsdorff²⁾ machte dieselbe Erfahrung mit schwefelsaurem Kalk und Kochsalz. Beide Umsetzungen sind nach der obigen Theorie unmöglich, indem sie nicht eine Verminderung, sondern eine Vergrösserung des Volums von 100,2 auf 107,45 von 102,4 auf 103,7 herbeiführen würden.

3. Beweise aus den Volumveränderungen bei der Bildung und Umsetzung der Flüssigkeiten.

Obschon nach der herrschenden Ansicht in den Flüssigkeiten die Moleküle nicht fest an einander haften, so sind sie doch durch innere in der Masse selbst wirksame Anziehungskräfte zu einem konstanten Volum zusammengehalten, und da sie innerhalb der Sphäre der molekularen Anziehung sich befinden, so erschien es wahrscheinlich, dass die nach meiner Ansicht die Grösse der Contraction bedingende Form der Moleküle³⁾ auch bei den Flüssigkeiten sich geltend machen

¹⁾ Annales de chimie et de physique. 43, p. 302.

²⁾ Gmelin. 5. Aufl. II, p. 185.

³⁾ Pogg. Ann. 154, p. 207.

müsste, wenn sie nicht durch andere Umstände verdeckt würde. Um diese Frage zu entscheiden, wurden die Volumverhältnisse untersucht: A. der Verbindungen fester Körper mit Wasser zu wässrigen Lösungen, B. der Verbindungen von Flüssigkeiten mit Wasser, C. bei der gegenseitigen Zersetzung wässriger Lösungen.

Auf Grund der Versuche von Pfaundler¹⁾ und von Favre und Valson²⁾, sowie der merkwürdigen Beobachtung H. Rose's über das verschiedene Verhalten gelöster amorpher und krystallinischer arseniger Säure ist überall das Fortbestehen der Molekülverbindungen in der Lösung angenommen und demgemäss die Volumveränderung berechnet.

Die Untersuchungen von Bussy und Buignet³⁾, von Winkelmann⁴⁾, C. Marignac⁵⁾, von Pfaundler⁶⁾, Schüller⁷⁾ haben übereinstimmend ergeben, dass bei Vereinigungen von Flüssigkeiten nicht die bei starren Verbindungen festgestellte Unveränderlichkeit in der Molekulärwärme der Bestandtheile sich zeigt. Will man deshalb aus den Volumänderungen der Flüssigkeiten einen Rückschluss machen auf die Grösse der dabei wirkenden chemischen Kräfte, so müsste derjenige Betrag der Volumänderung, welcher auf Rechnung der veränderten Wärmecapacität zu setzen ist, unberücksichtigt bleiben. Das könnte nun annähernd dadurch geschehen, dass man nur Flüssigkeiten mit gleich veränderter Wärmecapacität vergleiche, es fehlt jedoch dazu wieder vielfach an Bestimmungen jener Capacität für die Lösungen überhaupt oder für verschiedene concentrirte Lösungen, und so habe ich, um jenen Fehler möglichst zu vermeiden, zu dem Mittel gegriffen, gleich konstituirte und gleich concentrirte Lösungen zu vergleichen. Dadurch konnte ich zugleich erwarten, den nicht näher bekannten aber wahrscheinlich vorhandenen und für die vorliegende Raumvergleichung nachtheiligen Einfluss der bei der Lösung erfolgenden Dissociation zu beseitigen.

Da die wässrigen Lösungen in keiner Beziehung, auch nicht beim Sättigungspunkt eine Verbindung nach einfachem Verhältnisse der Verbindungsgewichte erkennen lassen, so lag keine Veranlassung vor, für die Contraction bei der Auflösung eine Vergleichung der Lösungen mit einem nach den Verbindungsgewichten bestimmten Procentgehalt anzustellen. Es führt das den Uebelstand herbei, dass Lösungen von sehr ungleichem Gehalt zusammengestellt werden, und dass auch noch dadurch die Contractions, abgesehen von der später besprochenen spezifischen Zusammendrückbarkeit der Lösung an sich, von sehr verschiedenem Werthe werden. Denn die Contractions werden allgemein mit zunehmendem Salzgehalt geringer und dem entsprechend ergaben auch die Versuche von Grassi über die Zusammendrückung, dass der Coefficient derselben mit steigendem Salzgehalte abnimmt. Daher sind zur Vergleichung der Lösungscontractions gleich concentrirte Lösungen mit 10 Gewichtstheilen der gelösten Substanz auf 100 Gewichtstheile Wasser zusammengestellt. Bei den Umsetzungen wässriger Lösungen muss natürlich den Verbindungsgewichten Rechnung getragen werden, und so sind dort die nach denselben concentrirten Lösungen in Betracht zu ziehen.

¹⁾ Wien. Akad. Ber. (2) 64, p. 240.

²⁾ Compt. rend. 73, p. 1144.

³⁾ Compt. rend. 64, p. 330.

⁴⁾ Pogg. Ann. 150, 592.

⁵⁾ N. Arch. ph. nat. 39, p. 217.

⁶⁾ Deutsche Chem. Ges. Ber. 1870, p. 798.

⁷⁾ Pogg. Ergb. 5, p. 116.

A. Verbindungen von festen Körpern mit Wasser zu wässrigen Lösungen.

Soweit die bisherigen Erfahrungen¹⁾ reichen, entsteht bei der Auflösung sämtlicher festen Stoffe mit Ausnahme des Salmiaks unter den wasserfreien, des sechsfach gewässerten Chlorcalciums und wahrscheinlich des sechsfach gewässerten Chlormagnesiums eine Lösung, deren Volum kleiner ist als das Gesamtvolum ihrer Bestandtheile. Bei der sehr grossen Zahl der nach dieser Richtung untersuchten Stoffe können die drei Ausnahmen die Regel nicht umstossen, sie dürfen unbedenklich als durch besondere Umstände bedingt angesehen werden. Auch verschwindet die Ausnahme für das gewässerte Chlorcalcium, wenn man sein Volum im flüssigen Zustand in Rechnung bringt, weil es sich beim Schmelzen um 10 Procent ausdehnt, und ähnlich verhalten sich die anderen beim Schmelzen untersuchten wasserhaltigen Salze, also wahrscheinlich auch das Chlormagnesium. Bei den in Wasser aufgelösten Ammoniaksalzen dagegen liegt es nahe, in der beträchtlichen Dissociation derselben²⁾ die Ursache der stärkeren Ausdehnung zu suchen.

Obschon die wässrigen Lösungen sich nicht nach dem Gesetze der festen Verbindungsgewichte bilden, so sind doch die Componenten in Bezug auf spezifisches Gewicht, Spannkraft, Aggregatzustand derartig verändert, wie es ausserdem nur durch den chemischen Prozess geschieht, und man kann deshalb auch nur in chemischen Kräften die Ursache für diese Veränderung suchen. Demnach liegt hier ebenso wie bei der chemischen Umsetzung fester Körper eine Contraction vor, welche den chemischen Prozess der Bildung wässriger Lösungen begleitet.

Unter den vorhandenen Mitteln, die chemische Anziehung zwischen der gelösten Substanz und dem Lösungswasser zu beurtheilen, scheint mir der Grad der Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfs noch das geeignetste zu sein, ich habe dasselbe vorzugsweise benutzt. Nach den Angaben von Babo u. Wüllner³⁾ nimmt die Spannkraft des Wasserdampfs in einer Lösung ab proportional mit der Menge des gelösten Salzes. Andererseits wächst bei den Lösungen ganz allgemein die Contraction, das Verhältniss der Volumverminderung zum Gesamtvolum der Componenten, mit steigendem Gehalt an Salz. Demnach ist bei derselben Lösung die chemische Anziehung um so stärker, je grösser die Contraction ist, welche bei ihrer Bildung stattfand.

Bei verschiedenen Lösungen kann schon wegen der Verschiedenartigkeit der Dissociation, die ganz abweichend konstituirte Lösungen hervorruft, eine Vergleichung nach der Dampfspannung ohne Weiteres nicht zugelassen werden. Annähernd habe ich geglaubt brauchbare Resultate erwarten zu dürfen durch Zusammenstellung der Contractions und Dampfspannungen von Lösungen, welche chemisch ähnliche, derselben Gruppe angehörige Stoffe enthalten. Für dieselben fehlte es indessen in den meisten Fällen an den nöthigen Angaben über die Dampfspannung. Um diese durch leicht anstellbare Versuche für gleich concentrirte Lösungen bei gleicher Temperatur zu erhalten, habe ich mich des Psychrometers bedient und mit demselben für den vorliegenden Zweck, wo es sich zunächst nur um Feststellung des Unterschiedes der Verwandtschaft, also der grösseren oder geringeren Verminderung der Dampfspannung handelte, vollständig ausreichende Resultate erhalten. Bezeichnet t die Temperatur des trockenen Thermometers, t_1 die des durch Wasser feucht gehaltenen und t_2 des mit Salzlösung befeuchteten, s die Dampfspannung des reinen Wassers, a die Spannung des in der Luft vorhandenen Dampfes

¹⁾ Siehe unter And. Kremers in Pogg. Ann. 96, p. 45, Gmelin-Kraut I, 45, Favre u. Valson in den Compt. rend. von den Jahren 1872 u. 1873.

²⁾ Fittig, Ann. Chem. u. Pharm. 128, 189 u. Dibbits, Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1872, 820.

³⁾ Wüllner, Lehrb. der Experimentalphysik. 1871. III, p. 559.

und h die zu a zu addirende Verminderung in der Spannung der Lösung, aus welcher nur Wasserdampf entweichen darf, so erhält man aus der bekannten Gleichung für die Verdunstung des Wassers am Psychrometer $wc (s - a) : b = e (t - t_1)$ für die Verdunstung der Salzlösung $wc (s - a - h) : b = e (t - t_2)$ und aus beiden

$$\frac{s - a}{s - a - h} = \frac{t - t_1}{t - t_2},$$

$$h = \frac{(s - a) (t_2 - t_1)}{t - t_1}.$$

Weil hier der nach Regnault¹⁾ für die verschiedene Aufstellung und Art der Psychrometer in weiten Grenzen schwankende Coefficient e ganz fortfällt, wenn a anderweitig gefunden ist oder bei der Bestimmung von a mit dem Psychrometer selbst in gleicher Weise auf die Temperaturen t , und t_2 , seinen Einfluss ausübt, so waren die Resultate von ausreichender Uebereinstimmung. Sie wurden meistens erhalten, indem an zwei neben einander stehenden und vorher verglichenen Psychrometern t , und t_2 , abgelesen wurde. Man findet auf diese Weise die Verminderung in der Dampfspannung für die Temperatur t_2 , und das Verhältniss zu der Dampfspannung des reinen Wassers, indem man h durch die Spannung bei t_2 , dividirt.

Die Bestimmungen Wüllner's über die Verminderung der Dampfspannung waren für die vorliegende Untersuchung sehr werthvoll, aber sie konnten nur theilweise benutzt werden, weil die dort verwandten Lösungen meist nicht als gleich konstituirte anzusehen sind. Es waren nämlich Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium, der Nitate von Kalium, Natrium und Calcium, der Sulfate von Kalium, Natrium und Nickel, von phosphorsaurem Natron, von Aetzkali, Aetznatron und von Rohrzucker. Unter den wasserfreien Salzen zeigt eine Lösung von 10 Gewichtstheilen Salz auf 100 Wasser für Chlornatrium eine Verminderung des Gesamtvolums von 1,4 Raumtheilen oder die Contraction 0,0137, für Chlorkalium von 1,14 Raumtheilen oder die Contraction 0,0109. Der grösseren Contraction entsprechend beträgt für dieselbe Chlornatriumlösung bei 30,8° die Verminderung der Spannkraft 2,88 mm, während sie bei der höheren Temperatur von 31,5° beim Chlorkalium nur 1,19 mm ausmacht, obgleich die Verminderung mit der Temperatur wächst. Beim Kali- und Natronsalpeter, deren Lösung ebenfalls nach den Bestimmungen von de Coppet²⁾ über die Gefrierpunktserniedrigungen für gleich konstituirt gilt, ist bei derselben Concentration der Lösungen 10 auf 100 die Volumverminderung 0,87 und 0,73, dagegen ist die Verminderung der Dampfspannung beim letzteren für 23,1° 0,50 mm, während man für den ersteren durch Interpolation nur nahezu 0,30 mm findet. Eigene Versuche über das Verdampfen beider Lösungen brachten kein abweichendes Resultat. In einem gegen die äussere Luft abgeschlossenen Raum verlor eine 10,4 procentige Lösung von Kalisalpeter an eine neben ihr stehende, fast genau gleich concentrirte von Natronsalpeter in einigen Wochen 19 Milligramm, und so muss das Verhalten beider als der Contractionstheorie widersprechend angesehen werden. Bei dem geringeren Unterschied in der Contraction könnte man zur Erklärung dieser Ausnahme in Betreff der unten weiter erörterten Zusammendrückbarkeit annehmen, dass dieselbe für Natriumnitrat geringer wäre und dass deshalb trotz der geringeren Zusammenziehung eine grössere Arbeit geleistet wäre. Das grössere spezifische Gewicht der Natriumlösung sowie ihre nach Thomsen³⁾ grössere spezifische Wärme lassen sich beide in diesem Sinne deuten.

¹⁾ Ann. chim. phys. (3) XV, 129.

²⁾ Ann. chim. phys. (4) 23, 366 ff.

³⁾ Pogg. Ann. 142, p. 337.

Die wasserhaltigen Verbindungen Kali und Natron sind nach Wüllner nicht nach der Formel KHO und NaHO in der Lösung wirksam anzunehmen, sondern in Form der Verbindungen K_2O , $5\text{H}_2\text{O}$ und Na_2O , $4\text{H}_2\text{O}$. Die Lösungen sind demnach in ihrer Konstitution wohl ähnlich aber nicht gleich. Die Contractionen weichen jedoch so bedeutend von einander ab, dass sich erwarten liess, dass trotz der verschiedenartigen näheren Gruppierung mit den ersten Wassermolekülen jene Verschiedenheit in dem Zusammendrängen der Gesamtmasse in der Dampfspannung des Lösungswassers sich geltend machen müsste: Diese Vermuthung findet in den Bestimmungen von Wüllner ihre volle Bestätigung. Die Volumverminderung beträgt nach den von Tünnermann gefundenen spezifischen Gewichten der Laugen für 100 Gewichtstheile und Raumtheile Wasser und 10 Gewichtstheile oder 4,76 Raumtheile Aetzkali 3,9 Raumtheile, beim Aetznatron $105 - 97,7 = 7,3$ Raumtheile. Berechnet man es für die wasserfreien Oxyde, so findet man bei K_2O $3,8 + 100 - 101,1 = 2,7$, bei Na_2O $3,6 + 100 - 97,1 = 6,5$ Raumtheile. In jedem Falle erhält man für die Natronlösung eine viel grössere Contraction. Die Verminderung der Dampfspannung bei gleich concentrirten Lösungen von 10 Hydrat auf 100 Wasser wurde bei derselben Temperatur von $35,7^\circ \text{C}$. für Kali = 2,09 mm, für Natron = 3,43 mm gefunden.

Die Volumverkleinerung beträgt für eine 10procentige Lösung des wasserfreien Chlorcalciums nach den verschiedenen Bestimmungen 2,3 bis 2,53 Raumtheile auf 100 Raumtheile Lösungswasser. Sie wird von der des Natriumoxyds (6,5) wie der des Natronhydrats (7,3) in einem solchen Masse übertroffen, dass nach dem vorher ausgesprochenen Grundsätze erwartet werden konnte, dass trotz der Verschiedenheit der Konstitution der Unterschied der Contraction in der geringeren Verminderung der Spannkraft beim Lösungswasser von Chlorcalcium sich müsste erkennen lassen. Nach Wüllner's Angabe berechnet sich aber für 15 Procent Natriumoxyd bei $25,1^\circ$ die Verminderung auf mehr als 4 mm, während sie bei der Chlorcalciumlösung selbst in der höheren Temperatur von $26,10$ nur 2,23 mm ausmacht. Auch bei der Berechnung des Procentgehalts nach Natronhydrat erhält man entsprechende Resultate, und es erscheint mir von besonderer Wichtigkeit, dass die überaus starke Contraction des Natrons überall zusammentrifft mit einer stärkeren Verminderung der Spannkraft. Die 13 ganz verschiedenartig constituirten Lösungen, welche Wüllner untersucht hat, bestätigen das ohne Ausnahme. Unter allen ist die Contraction und die Verminderung der Spannkraft beim Natron am grössten.

Weil man Chlorcalcium, Kali und Natron vielfach zum Trocknen der Gase benutzt, so bot die Vergleichung der Contraction der gesättigten Lösungen dieser drei Stoffe ein besonderes Interesse. Entweder bildet nämlich ein Theil dieser Substanzen bei einer zur völligen Auflösung nicht ausreichenden Wassermenge mit dem vorhandenen Wasser eine gesättigte Lösung, oder es bilden sich zunächst feste Körper von grösserem Gehalt an gebundenem Wasser. In beiden Fällen war es wichtig, die etwa vorhandene Dampfspannung des Endproductes festzustellen. Wegen der grossen Löslichkeit der drei Stoffe und ihrer Veränderlichkeit mit der Temperatur gehen die Angaben über den Grad derselben zum Theil weit auseinander, und deshalb können die Volumveränderungen gleichfalls nur annähernd angegeben werden. Nach Dalton hat die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Natronlauge ein spezifisches Gewicht von 1,5 und enthält 37 Procent Natriumoxyd. Von 100 Gewichtstheilen Wasser sind demnach 58,7 Natron gelöst und diese $100 + 21,1$ Raumtheile sind nach der Auflösung auf 105,8 Raumtheile zusammengedrängt oder um 15,3 vermindert. Der Procentgehalt der gesättigten Kalilösung berechnet sich nach Lowitz auf 56 Kaliumoxyd und das spezifische Gewicht dieser Lösung ist nach H. Schiff 1,75. Für 100 Gewichtstheile und Raumtheile Wasser erhält man daher eine Raumverringerng von $100 + 48,26 - 129,7 = 18,5$ Raumtheilen. Die Contraction ist für beide Lösungen fast genau

dieselbe: 0,126 und 0,125. Die Abweichung in dem Resultat von dem der 10procentigen Lösung ist einmal bedingt durch die grössere Löslichkeit des Kalis, dann aber auch wesentlich durch die mit wachsender Contraction ungleich geringere Zunahme in der Contraction beim Natron im Vergleich zum Kali. Um das Rechnungsergebnis experimentell zu prüfen, suchte ich zunächst festzustellen, ob etwa bei geringeren Mengen durch die festen Alkalien gebundenen Wassers ein Unterschied in der Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur sich würde erkennen lassen. Zu diesem Zweck bediente ich mich einer 12 mm weiten und 20 cm langen knieförmig gebogenen und an einer Seite zugeschmolzenen Glasröhre, welche in dem zugeschmolzenen Schenkel einige Stückchen von käuflichem wasserhaltigem Aetzkali enthielt. In das offene Ende der Röhre brachte ich dann eine zweite nach der ersten hin gleichfalls offene 6 mm weite und 6 cm lange Glasröhre mit festem Aetznatron und sperrte dann beide durch Eintauchen in eine einige Centimeter hoch mit Quecksilber gefüllte Porzellanschale gegen die Luft ab. Nach 40 Tagen zeigte sich das Gewicht beider Röhren unverändert, ein Beweis, dass ein Unterschied in der Spannkraft des beiderseits gebundenen Wassers für die Durchschnittstemperatur von 16° nicht vorhanden war. Der Versuch spricht demnach für die gleich feste Bindung des Wassers, doch ist dieselbe keineswegs damit unbedingt bewiesen, denn nimmt man die Dampfspannung in beiden Körpern gleich Null an, so bleibt die Möglichkeit, dass die Null bei dem einen früher erreicht wurde als bei dem andern. Bei einem zweiten Versuche wurde in gleicher Weise wie vorher festes Aetzkali und überschüssiges festes Natron enthaltende gesättigte Natronlösung in denselben durch Quecksilber von der Luft abgesperrten Raum gebracht. Jetzt war nach 52 Tagen das Gewicht des Aetznatrons um 16 Milligramm verringert, das des Kalis um den gleichen Betrag vergrößert. Wurde hingegen gesättigte Kalilösung mit festem fast wasserfreiem Aetznatron abgesperrt, so verlor die erstere von ihrem Wasser an das Natron, ja ein solcher Verlust konnte selbst dann noch konstatiert werden, als das in Wasser gebrachte und gelöste erwärmte Kali nachträglich bei der Abkühlung erstarrte. In 22 Tagen hatte nämlich dieses Kali unter ähnlichen Verhältnissen wie beim ersten Versuche 11 Milligramm von seinem Gewicht an das Natron verloren. Nach der Menge des gebundenen Wassers findet demnach auch für festes Alkali noch ein Unterschied in der Spannkraft des Wasserdampfs statt, der jedoch wegen mangelnder Angaben für die spezifischen Gewichte mit dem Verhältnisse der Contractionen nicht vergleichbar ist. Eine gesättigte Lösung von Natron, mit einer gleichfalls gesättigten Kalilösung unter Abschluss der äusseren Luft in Verbindung gebracht, entzog derselben bei 17° in 7 Tagen $1\frac{1}{2}$ Milligramm Wasser, während sie aus der gesättigten Chlorcalciumlösung unter ähnlichen Umständen in derselben Zeit 30 Milligramm wegnahm. Die Spannungen beider Lösungen sind demnach wie die Contractionen fast gleich, und es bieten diese Lösungen in ihrem ganzen Verhalten ein ausgezeichnetes Beispiel für den Beweis des Zusammenhangs zwischen Volumänderung und chemischer Anziehung, insofern bei derselben das Zusammentreffen der für ganz verschiedene Mengen von Lösungswasser bestimmten Contractionen mit der Verminderung der Spannkraft des Lösungswassers sich deutlich zu erkennen giebt.

Eine bei 16° gesättigte Lösung von Chlorcalcium¹⁾ enthält auf 1 Theil krystallisirten Salzes $\frac{1}{4}$ Theil Wasser, das sind auf 100 Wasser 67 wasserfreies Chlorcalcium. Nach Gerlach beträgt das spezifische Gewicht dieser Lösung 1,40, die Raumverminderung ist also bei 100 Theilen Wasser $100 + 30,49 - 119,3 = 11,2$ Raumtheilen und die Contraction = 0,086. Dieselbe ist so beträchtlich geringer als beim Kali und Natron, dass trotz des Unterschiedes in der Konstitution

¹⁾ Gmelin, 5. Aufl., II, 191.

die Dampfspannung beim Chlorealcium grösser erwartet werden konnte als bei den beiden Alkalien. Diese Erwartung ist durch das Experiment bestätigt worden. In zwei Versuchen wurden gesättigte Lösungen von Aetzkali und Aetznatron mit ebenfalls gesättigten Chlorealciumlösungen in denselben Raum abgesperrt, und schon nach einigen Tagen waren den Contractionsverhältnissen gemäss erhebliche Mengen von Wasser vom Chlorealcium abgegeben, nämlich an das Kali in 6 Tagen 8 Milligramm und an Natron bei etwas grösseren Röhren in 7 Tagen 30 Milligramm. Auch festes Chlorealcium mit 39 Procent gebundenen Wassers verlor bei einer Durchschnittswärme von 18° an festes Aetzkali in einem durch Quecksilber abgesperrten Raume in 10 Wochen 24 Milligramm, an Aetznatron in 11 Wochen und bei annähernd gleichen Dimensionen des Apparats 31 Milligramm. Die Gewichtsverluste waren der Zeit proportional, wie sich bei unveränderter Dampfspannung in der das Chlorealcium umgebenden Atmosphäre erwarten liess. Als schliessliches Resultat dieser Versuche sei hier nur hervorgehoben, dass 2 Liter durch Chlorealcium von 28 Procent Wassergehalt bei 18° getrockneter Luft an Aetznatron durchschnittlich $1\frac{1}{2}$ Milligramm Wasserdampf abgaben, der Rückstand an letzterem hatte demnach noch eine Spannkraft von 0,75 mm.

Kleinere Mengen von Wasser, vielleicht bis zu 2 Molekülen auf 1 Molekül Chlorealcium, sind fester gebunden, sie wurden bei gewöhnlicher Temperatur durch grössere Spannkraft nicht an das Natron übertragen. Ganz wasserfreies Chlorealcium entzieht sogar der Atmosphäre von gesättigter Natronlösung deutlich bestimmbare Mengen von Wasserdampf, und es zeigt sich hier ein ganz ähnliches Verhalten der beiden Körper wie es vorher für Kali und Natron beschrieben ist. Auch für diese Verbindungen sind die spezifischen Gewichte nicht ermittelt und deshalb die Contractionen nicht zu bestimmen. Jedenfalls darf man sie nicht ansehen als Gemenge von wassergesättigten und von wasserfreien Partikeln.

Die Lösung des Rohrzuckers zeigt ein der des Natrons ganz entgegengesetztes Verhalten. Die Verminderung der Dampfspannung ist bei derselben so bedeutend geringer als bei den 12 anderen von Wüller unter suchten Stoffen, dass ich trotz der Verschiedenheit in der Konstitution veranlasst wurde, die Contraction dieser Lösung mit der der übrigen zu vergleichen. Nimmt man unter den von verschiedenen Beobachtern gefundenen Zahlen diejenigen, welche die grösste Raumverminderung ergeben, nämlich 1,606 für das spezifische Gewicht des Rohrzuckers und 1,038 für das der 10procentigen Lösung, so erhält man auf das Gesamtvolum 106,23 die Verminderung 0,26, d. h. eine Contraction, welche nur etwa $\frac{1}{3}$ derjenigen ausmacht, die unter den übrigen ¹⁾ die geringste ist (des Natronsalpeters). Geringere Contraction und geringere Abschwächung der Dampfspannung fallen demnach hier wieder vollständig zusammen und zwar ohne Ausnahme für alle möglichen Combinationen.

Gegen die Zulässigkeit der vorstehend ausgeführten Vergleichung der Contractionen verschiedener Salzlösungen spricht allerdings der Umstand, dass wir die Volumänderungen der Salze beim Schmelzen allgemein nicht kennen, für dieselbe aber andererseits die grössere Wahrscheinlichkeit der gleichartigen Veränderung bei ähnlich konstituirten Körpern. Für die Vergleichung der Contractionen derselben Lösung für verschiedene Concentrationen ist der hervorgehobene Umstand kein Hinderniss.

¹⁾ Wenn die nicht bestimmte Contraction des Nickelsulfats auch nur annähernd der des Zinksulfats 2,8 oder Kupfersulfats 2,3 gleich kommt.

B. Verbindungen von Flüssigkeiten mit Wasser.

Beim Vermischen verschiedener sich vereinigender Flüssigkeiten gilt es als eine von allen Beobachtern festgestellte und bereits oben erwähnte allgemeine Thatsache, dass die Verdünnung von Lösungen stets von einer Contraction begleitet ist.¹⁾

Da über die Dampfspannung von mit Wasser vermischten Flüssigkeiten für die vorliegende Frage geeignete Beobachtungen nicht vorliegen, so habe ich selbst mit dem Psychrometer den Unterschied in der Dampfspannung einiger Mischungen festgestellt. Um den Einfluss der Veränderung der spezifischen Wärme, sowie den der Dissociation möglichst unschädlich zu machen, habe ich wie bei den Salzen auch hier nur gleich concentrirte und chemisch sich ähnliche Mischungen verglichen, nämlich 10procentige Lösungen (auf 100 Wasser) des Chlorwasserstoffs, der Salpetersäure, der Schwefelsäure und der Phosphorsäure. Ich würde gleichartiger konstituirtten Flüssigkeiten den Vorzug gegeben haben, wenn für dieselben die Data zur Berechnung der Volumveränderungen vorgelegen hätten. Das war aber nicht der Fall und deshalb musste ich abwarten, wie weit die verschiedene Flüssigkeit der Säuren und der Unterschied in ihren Eigenschaften überhaupt sich würde bemerklich machen. Die Beobachtungen am Psychrometer sind bei der angegebenen Concentration für alle zulässig, denn in der mit dem Dampf von 10procentiger Salzsäure und 10procentiger Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Atmosphäre liess blaues Lackmuspapier nach mehr als halbstündiger Einwirkung noch gar keine Farbveränderung erkennen, und ein Glasstab mit Ammoniakwasser in eine mit jener Salzsäure theilweise gefüllte Flasche gebracht, ruft die Salmiaknebel nur in unmittelbarer Nähe der flüssigen Säure hervor. Die neben dem Wasser verdunstende Säure braucht deshalb nicht berücksichtigt zu werden. Die Raumveränderungen der Säuren bei ihrer Verbindung mit Wasser ergeben sich aus der folgenden Zusammenstellung.

Säuren	Spezifisches Gewicht	Beobachter	v Berechnetes Volum von 10 G. Säure und 100 Gew. Wasser	v_1 Beobachtetes Volum nach dem spec. G.	Beobachter	Volum- ver- ringerung	Con- traction $\frac{v-v_1}{v}$
Salzsäure	1,27 (des flüss. HCl)	nach Gmelin- Kraut	107,87	105,36	Ure	2,51	0,023
Salpetersäure	1,55	Millon	106,45	104,56	Ure	1,89	0,018
Schwefelsäure	1,84	Bineau	105,43	103,68	Bineau	1,75	0,017
Phosphorsäure	1,88	H. Schiff	105,30	104,76	H. Schiff	0,54	0,005

Um nun durch psychrometrische Beobachtungen die hier wesentliche Reihenfolge, nach welcher die 10procentigen Säuren eine Verminderung der Dampfspannung zeigen, mit dem nöthigen Grad der Zuverlässigkeit festzustellen, habe ich dieselbe an zwei ganz verschiedenen Apparaten beobachtet. Da beide in jener Reihenfolge übereinstimmten, so halte ich dieselbe dadurch ausreichend constatirt. Weil durch Verdunsten die Flüssigkeit an der Oberfläche des nassen Thermometers sich concentrirte, so wurde aus einem höher stehenden Glase durch einen heberartig wirkenden Bindfaden in dem Masse Säure zugeleitet, dass sie langsam abtropfte. Die auf diese Weise im Laufe eines Tages unter der Thermometerkugel gesammelte Flüssigkeit war nur einige Procent reicher an Säure. Die Temperatur des feuchten Thermometers wurde bei einer solchen

¹⁾ Gmelin-Kraut I, p. 453.

Zuleitung nicht merklich höher gefunden, auch würde eine geringe Veränderung das Versuchsergebnis nur wenig beeinflusst haben, weil dem neben dem ersten für die Bestimmung der Luftfeuchtigkeit aufgestellten zweiten Psychrometer das destillierte Wasser ebenso zugeführt wurde. Einige der von mir gefundenen Zahlen sind nachstehend mitgeteilt.

Angewandte Säure	Spezifisches Gewicht	Temperaturen am Psychrometer	Verminderung der Spannkraft für 1 % Säure	Benutztes Psychrometer
Salzsäure	1,046	t = 7,4 ° R t ₁ = 5,5 ° R t ₂ = 6,0 ° R	0,0094	Erstes Psychrometer
Salzsäure	1,046	t = 14,5 ° C t ₁ = 11,0 ° C t ₂ = 11,7 ° C	0,0091	Zweites Psychrometer
Salpetersäure	1,055	t = 12,4 ° R t ₁ = 9,0 ° R t ₂ = 9,35 ° R	0,0058	Erstes Psychrometer
Schwefelsäure	1,062	t = 10,2 ° R t ₁ = 7,5 ° R t ₂ = 7,8 ° R	0,0051	Erstes Psychrometer
Phosphorsäure	1,128	t = 7,4 ° R t ₁ = 5,5 ° R t ₂ = 5,75 ° R	0,0017	Erstes Psychrometer

Der Durchschnitt aus allen Beobachtungen mit beiden Psychrometern war für Salzsäure 0,0101, für Salpetersäure 0,0055, für Schwefelsäure 0,0046 und für Phosphorsäure 0,0019. Die Reihenfolge ist demnach durch die Versuche bestimmt bezeichnet, und höchstens könnte man dieselbe in Betreff der Salpetersäure und Schwefelsäure wegen des geringen Unterschiedes in den Zahlen nicht für entschieden ansehen. Andererseits aber entspricht der geringe Unterschied in der Spannungsverminderung beider Säuren ihrer fast übereinstimmenden Contraction, und es darf behauptet werden, dass so vollständig, als es nur erwartet werden konnte, in allen Combinationen die grössere Contraction und die grössere Verminderung der Spannkraft auf derselben Seite gefunden wird. Unter den 24 überhaupt möglichen verschiedenen Anordnungen nach der Dampfspannung erkennt man thatsächlich gerade diejenige, welche der Contractionsfolge gemäss ist. Das Volum des condensirten flüssigen Chlorwasserstoffs ist nach einer Angabe von Gmelin-Kraut berechnet, die ich anderwärts nicht gefunden habe. H. Davy giebt nur an, dass diese Flüssigkeit schwerer ist als Wasser, doch würde auch beim spezifischen Gewicht bis 1,37 die Reihenfolge der Contraktionen noch nicht geändert, und selbst bei einer geringeren Volumabnahme wäre der Contractionswerth für Chlorwasserstoff wegen seiner bedeutend grösseren Spannkraft bis zu einer gewissen Grenze unzweifelhaft dem der anderen Säuren gegenüber für grösser zu halten. Die relativ grosse Verwandtschaft des Chlorwasserstoffs und der Salpetersäure zum Wasser in Verbindung mit starker Verdichtung giebt sich unabhängig von dem Vorhergehenden auch durch einen Vergleich z. B. mit der das Wasser ungleich weniger verdichtenden

Essigsäure zu erkennen. Für die letztere ist der Contractioncoefficient 0,007, ihr Siedepunkt ist bei 118°, während der der Salpetersäure bei 86° liegt und der verdichtete Chlorwasserstoff schon bei 10° eine Spannung von 40 Atmosphären besitzt, und trotzdem wird von den beiden letztgenannten Säuren in einer Lösung von 10 Procent so wenig dampfförmig, dass, wie oben angegeben wurde, in der über derselben befindlichen Atmosphäre blaues Lackmuspapier länger als eine halbe Stunde seine Farbe behält, während über einer dreimal schwächeren Essigsäurelösung das Lackmuspapier in wenig Minuten sich vollständig roth färbt. Die Salzsäure und die Salpetersäure haben durch die Verbindung mit Wasser ungleich mehr von ihren Eigenschaften verloren, sie sind inniger gebunden. Nach den vorliegenden Beobachtungen steht demnach das Verhalten von den Verbindungen der vier flüssigen Säuren mit Wasser ohne Ausnahme mit der Theorie in Uebereinstimmung. Dieses Resultat erscheint mir wieder wegen des bedeutenden Unterschiedes in der Konstitution der Säuren von grösserer Wichtigkeit, es ist ein neuer Beweis dafür, wie entscheidend die Contraction die chemische Vereinigung charakterisirt.

C. Gegenseitige Zersetzung wässriger Lösungen.

Die Raumveränderungen bei der gegenseitigen Zersetzung gelöster Salze sind von Mitscherlich und später von Kremers untersucht. Kremers¹⁾ giebt die von ihm gefundenen Zahlen an für die bei der Umsetzung von sechs verschiedenen Alkalisalzen und theilweise in verschiedenen concentrirten Lösungen, im Ganzen in 11 Combinationen, beobachteten Volumänderungen und hebt später als allgemeines Resultat hervor: So weit die bisherigen Versuche reichen, findet eine Contraction überall da statt, wo gelöste Salzatome sich zersetzen und die neu entstandenen Salzatome von dem lösenden Wasser gegen die früheren ausgetauscht werden.

Bei der Ausscheidung fester Körper in Folge der Umsetzung erfolgt in vielen Fällen eine Vergrößerung des Gesamtvolums, weil jetzt für den ausgeschiedenen Bestandtheil die Lösungscontraction fortfällt. Vereinigt derselbe bei seiner Ausscheidung mit sich einen Theil des vorhandenen Wassers als Krystallwasser, so kann er durch die engere Verbindung mit weniger Wasser in den Stand gesetzt werden, jenen Ausfall in der Contraction auszugleichen, und es findet dann auch hier eine Verminderung des Gesamtvolums statt.

Es ist bekannt, dass bei der Neutralisation von in Wasser aufgelöstem Kali und Natron durch gleich concentrirte Lösungen von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure unter Zunahme der Molekularwärme eine Ausdehnung stattfindet, während man hier nach der Contractionstheorie eine besonders starke Volumabnahme erwartet hätte. Diese Thatsache scheint auf den ersten Blick mit jener Theorie absolut unvereinbar. Und doch gelingt es auch hier, den chemischen Prozess auf Massenverdichtung zurückzuführen, nur sind die begleitenden Umstände derart, dass sie jene Verdichtung nicht sichtbar werden lassen. Addirt man die Molekularvolumen des Schwefelsäureanhydrits und des Kaliumoxyds, so erhält man die Zahl 75,9, während das Molekularvolumen des Kaliumsulfats 65,4 beträgt. Mithin erfährt der von beiden Componenten ausgefüllte Raum durch ihre chemische Verbindung eine sehr beträchtliche Verminderung. Nimmt man statt des Anhydrits die Schwefelsäure, so ist das Rechnungsergebnis ein ähnliches. Durch das Eintreten von Wasser in diesen Prozess werden die Verhältnisse wesentlich geändert. Die von Thomsen nachgewiesene Vermehrung der spezifischen Wärme ist nach Analogie anderer Körper nicht ausreichend, um als Hauptursache für das abweichende Verhalten der neutralisirten Lösungen hingestellt werden

¹⁾ Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie. 98, p. 37.

zu können. Dasselbe wird hauptsächlich veranlasst durch die im Vergleich mit dem neutralen Salze ungleich stärkere Contraction des Alkali und der Säure mit Wasser. Eine Zusammenstellung der betreffenden äquivalenten Mengen lässt jenen Unterschied ohne Weiteres erkennen. 10 Gewichtstheile Schwefelsäure und 100 Gewichtstheile Wasser mit einer Volumverminderung von 1,75 neutralisiren 11,4 Gewichtstheile Kalihydrat. Letztere waren bei gleicher Concentration unter einer Volumabnahme von 3,92 in 114 Gewichtstheilen Wasser gelöst, und die Raumverminderung beträgt für Säure und Basis zusammen 5,67 Raumtheile, während die Auflösung der gebildeten 17,8 Gewichtstheile Kaliumsulfat in 217,6 Gewichtstheilen Wasser nur eine Volumverminderung von 3,3 Raumtheilen herbeiführt. An der Dampfspannung lässt sich die auf das Lösungswasser ausgeübte Anziehung genau verfolgen. Neutralisirt man 10procentige Kalilauge mit 10procentiger Schwefelsäure und vergleicht dann die Dampfspannung der beiden ursprünglichen Lösungen mit der der neutralen Flüssigkeit, so stellt sich heraus, dass die Verminderung in der Spannung der letzteren nicht nur die für die Mischung berechnete mittlere nicht erreicht, sondern sogar weniger beträgt als bei dem am stärksten verdunstenden Bestandtheil der Schwefelsäure. Dieses Verhalten giebt deutlich zu erkennen, dass die Schwefelsäure und das Kali im Augenblick ihrer Vereinigung sich aus der festeren Verbindung mit Wasser loslösen und als Sulfat in eine losere eintreten. Dabei bewirkt die grössere Verbindungsenergie der Schwefelsäure und des Kalis, dass trotz des zur partiellen Loslösung von Wasser nöthigen Aufwandes von Arbeit noch Wärme frei wird. Unter den concurrirenden Verwandtschaften des Kali und der Schwefelsäure einerseits und derjenigen des Wassers zu sämmtlichen Componenten andererseits giebt die nach festen Verbindungsgewichten und nach der Contractionstheorie wirksame erstere als die stärkste den Ausschlag, während die sich anschliessende Umsetzung des leichter auszudehnenden Wassers das Volum vergrössert.

Fassen wir die gefundenen Resultate zusammen, so ergibt sich, dass unter den allein über 100 zählenden Fällen, in denen die Auflösung fester und flüssiger Körper in Wasser beobachtet wurde, nur einer sich findet, bei welchem ein wasserfreier Stoff nicht unter Contraction sich mit Wasser verbindet. Ferner ist unter einer grossen Zahl von vergleichend zusammengestellten chemischen Prozessen, die der Bildung oder Umsetzung flüssiger Körper angehören und von denen vorstehend 52 speciell aufgeführt sind, abgesehen von dem näher besprochenen Fall der Neutralisation von Kali und Natron, nur ein Beispiel von geringer Abweichung aufgefunden, in welchem bei gleichartig konstituirten Substanzen nicht die grössere Intensität des chemischen Acts an einer grösseren Contraction der Componenten nachgewiesen werden konnte. Aus dem übereinstimmenden Verhalten ganz verschiedenartiger Stoffe in wässriger Lösung schliesse ich auf das gleiche Verhalten zu anderen Auflösungsmitteln und weiter auf das gleiche Verhalten für den flüssigen Aggregatzustand überhaupt. Der letztere Schluss basirt nicht allein auf der Analogie der Lösungen, sondern auch darauf, dass der Satz von der Massenverdichtung durch den chemischen Prozess im flüssigen Zustand dem früher aufgestellten und nachgewiesenen von der Massenverdichtung bei der Bildung fester Umsetzungsproducte zur nothwendigen Voraussetzung dient, weil die Gruppierung der letzteren in einem vorausgehenden flüssigen oder hier nicht in Betracht kommenden luftförmigen Zustande sich vollzog. Daher glaube ich auch für den flüssigen Aggregatzustand hinreichende Beweismittel beigebracht zu haben für die Behauptung, dass der chemische Prozess regelmässig eine Massenverdichtung zur Folge hat. Es findet also die Ansicht von der Identität der chemischen und der allgemeinen Massenanziehung in den Volumänderungen der Stoffe im Flüssigkeitszustande eine neue Bestätigung.

4. Ueber den Grad der Zuverlässigkeit der für die Beweise benutzten Zahlen und über das Mass der Verwandtschaftsgrösse.

Der Werth der für die Contractionstheorie geführten Beweise steigt und sinkt mit der Zuverlässigkeit der die Volumverhältnisse bestimmenden Zahlen. Es sind das einerseits die Verbindungsgewichte und andererseits die spezifischen Gewichte. Die Verbindungsgewichte der hier in Betracht kommenden bekannteren Elemente sind so genau ermittelt, dass die Fehlergrenzen kaum in einem einzigen Falle das Resultat der Volumvergleichen zweifelhaft machen dürfen. Anders steht es bei den spezifischen Gewichten. Von verschiedenen Beobachtern, G. Rose,¹⁾ Karsten, Favre und Valson sind die bedeutenden Differenzen in den Angaben der spezifischen Gewichte von festen Stoffen hervorgehoben, und es muss nach denselben angenommen werden, dass namentlich die Dichte der Verbindungen — wahrscheinlich nach der Art der Darstellung derselben — innerhalb gewisser Grenzen schwankt. Jedenfalls sind entweder aus diesem Grunde oder aus Versuchsfehlern bei der Bestimmung oder aus beiden zugleich die thatsächlichen Angaben über die Volumgewichte vielfach abweichend. Solche Schwankungen können aber auf die Volumverhältnisse den grössten Einfluss ausüben und es erschien mir deshalb eine Nothwendigkeit, möglichst genau festzustellen, wie weit dadurch die oben mitgetheilten Rechnungsergebnisse beanstandet werden könnten. Deshalb habe ich die in dem Gmelin'schen Handbuche verzeichneten niedrigsten und höchsten Angaben über die spezifischen Gewichte zusammengestellt und die durchschnittlichen Abweichungen nach Procenten der niedrigsten berechnet. Für 33 Haloidsalze fand ich so eine Abweichung von 2,6 Procent, für 5 salpetersaure Salze 1,7 Procent, für 14 Metalloxyde 5,3 Procent, dagegen für 14 unverbundene Metalle nur 1,2 Procent. Nimmt man unter diesen Zahlen die grösste, so erhält man für die wahrscheinliche mittlere Abweichung 2,6 Procent, und lässt man von den oben angegebenen 92 Fällen diejenigen fort, bei welchen die Volumverminderung nicht mehr als 2,6 Procent beträgt, so bleibt doch die beträchtliche Zahl von 84 übrig, welche für die Contractionstheorie spricht. 80 Fälle bleiben auch noch, wenn man diejenigen ausschliesst, bei welchen die Volumabnahme 5,3 Procent und weniger ausmacht, und man hat, soweit es mir bekannt geworden, von keiner Seite gegen die Beweiskraft der gegebenen Zahlen Bedenken erhoben.²⁾ Für die Flüssigkeiten stimmen die neueren Bestimmungen der Volumgewichte bis in die zweite Decimale meistens vollständig überein, und da ich nun für meine Berechnungen nur die Angaben bis zur zweiten Decimalstelle benutzt habe, so bleiben alle Resultate gültig.

Wollte man die Volumverringerng, welche für die chemische Umsetzung fester und flüssiger Körper nachgewiesen wurde, als ein genaues Mass benutzen für die Grösse der bei der Umsetzung wirksamen chemischen Kräfte, so wäre es nöthig, das Volum der Componenten vor und nach dem Prozesse und gleichzeitig die Zusammendrückbarkeit derselben zu kennen. Die Ermittlung jener Volume würde aber für die festen Körper ausser der bestimmteren Angabe der Volumgewichte eine genauere Kenntniss der Umsetzungstemperaturen als wir sie besitzen, sowie die Kenntniss der Ausdehnungscoefficienten und ihrer Veränderungen beim Schmelzpunkt zur Voraussetzung haben. Für die allgemein unbekanntete Zusammendrückbarkeit das kalorische Aequivalent derselben zu setzen, scheint nach den vorliegenden Beobachtungen nicht einmal zulässig. Für feste Körper hat H. Buff³⁾ im Anschluss an die Versuche von Wertheim⁴⁾ gefolgert, dass

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 68, p. 159.

²⁾ Siehe u. A. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. 1875, p. 18.

³⁾ Poggendorff's Annal. 145, p. 626.

⁴⁾ Jahresbericht von Liebig und Kopp. 1847/48, p. 127.

die für die Ausdehnungsarbeit verbrauchte Wärmemenge nur einen kleinen Bruchtheil des gesammten Wärmehaufwandes ausmacht. Aber auch für Flüssigkeiten — speziell wässrige Auflösungen — ist die Anwendung eines solchen Aequivalentes unstatthaft. Favre und Valson¹⁾ haben die Volumänderung von 1 Liter Wasser durch Auflösung verschiedener Salze auf das Wasser allein bezogen und die eine gleich starke Contraction desselben herbeiführende Zahl von Wärmeeinheiten ermittelt, während doch nicht reines Wasser contrahirt wird und die verschiedenen Salzlösungen nach ihrem spezifischen Gewicht, ihrer spezifischen Wärme und ihrer Ausdehnbarkeit für eine gleich starke Ausdehnung des in ihnen enthaltenen Lösungswassers ganz verschiedene Wärmemengen verlangen. Grassi,²⁾ sowie später Amaury und Descamps³⁾ haben die Zusammendrückbarkeit einiger Flüssigkeiten durch Versuche ermittelt. Berechnet man nach denselben die für eine bestimmte Zusammendrückung des Wassers erforderliche Arbeit und vergleicht sie mit der beim Erwärmen zu einer entsprechenden Volumvergrößerung verbrauchten Wärme, so findet man bekanntlich den mechanischen Kraftwerth der letzteren vielmal grösser, ein Beweis, dass hier gleichfalls wie bei den festen Körpern nur ein geringer Theil der aufgewandten Wärme für die Ausdehnung verbraucht wird. Ebenso ist die Zusammendrückbarkeit verschieden konzentrirter gleichartiger Lösungen den zu gleichwerthiger Ausdehnung nöthigen Wärmemengen nicht proportional. Nach Marignac⁴⁾ beträgt der Ausdehnungscoefficient der Säuren $\text{SO}_3 + 5 \text{H}_2 \text{O}$ und $\text{SO}_3 + 10 \text{H}_2 \text{O}$ bei 20° 0,00056 und 0,00058, ist also bei beiden fast gleich gross. Die spezifische Wärme ist bei den Volumgewichten 1,472 und 1,287, nach Thomsen⁵⁾ 0,545 und 0,700, demnach erfordert für die gleiche Ausdehnung die Volumeinheit der Säure $\text{SO}_3 + 5 \text{H}_2 \text{O}$ 0,802 Wärmeeinheiten, die der anderen 0,901, während nach Grassi die Coefficienten der Zusammendrückung für dieselben Volume das Verhältniss haben von 279 : 315, so dass also die Säure $\text{SO}_3 + 10 \text{H}_2 \text{O}$ durch Druck leichter, durch Abkühlung schwieriger comprimierbar ist als die Säure $\text{SO}_3 + 5 \text{H}_2 \text{O}$. Es ist dieser Erscheinung ganz entsprechend und beweist gleichfalls die nicht ausschliessliche Abhängigkeit der Volumänderung von der Wärme, dass bei der Schwefelsäure und Salzsäure bei zunehmendem Volumgewicht in gewissen Grenzen der Ausdehnungscoefficient stark zunimmt, während die Wärmecapazität der gleichen Volume sogar kleiner wird. So beträgt nach Thomsen die spezifische Wärme von $\text{HCl} + 50 \text{H}_2 \text{O}$, $\text{HCl} + 25 \text{H}_2 \text{O}$ und $\text{HCl} + 12,5 \text{H}_2 \text{O}$ 0,93, 0,87 und 0,78, die spezifischen Gewichte sind 1,018, 1,035 und 1,067, folglich kommen auf die Einheit der Volume die Wärmecapacitäten 0,95, 0,90 und 0,83, während die Ausdehnungscoefficienten nach Marignac 0,0002394, 0,0002799 und 0,0003460 betragen, also gerade in entgegengesetzter Richtung wachsen. Ein ganz ähnliches Resultat erhält man für die Schwefelsäuren $\text{H}_2 \text{SO}_4 + 50 \text{H}_2 \text{O}$ und $\text{H}_2 \text{SO}_4 + 25 \text{H}_2 \text{O}$.

Obschon es hiernach bis jetzt an Mitteln fehlt, den Kraftwerth der Contraction näher zu bestimmen, so konnte doch bei festen und flüssigen Körpern der Verlauf des chemischen Processes als der Contraction der Componenten gemäss nachgewiesen werden. Dass trotz der verschiedenartigen Zusammendrückbarkeit dieses Resultat allgemein zu erkennen ist, hat jedenfalls hauptsächlich darin seinen Grund, dass die Contraction in Folge der chemischen Zersetzung in den meisten Fällen sehr bedeutend ist. Wenn erst in hinreichender Zahl Bestimmungen über

¹⁾ Compt. rend. 77, p. 802.

²⁾ Ann. chim. phys. 31, p. 437.

³⁾ Compt. rend. 68, p. 1564.

⁴⁾ N. Arch. ph. nat. 39, p. 273.

⁵⁾ Pogg. 142, p. 337.

die Wärmemengen vorliegen, welche durch die chemischen Verbindungen an sich — abgesehen von allen Veränderungen des Aggregatzustandes — frei werden, so wird man diese als den sichersten Massstab für die Grösse der Verwandtschaft benutzen können.

5. Der Kreislauf der chemischen Umsetzungen und die in demselben auftretenden Wärmemengen.

Wollte man auch eine andere Kraft als die allgemeine Massenanziehung für die Ursache der chemischen Verwandtschaft ansehen, so wird man doch nach den für den festen und flüssigen Aggregatzustand ausgeführten Beweisen jedenfalls jene Kraft als eine solche ansehen müssen, welche eine Verdichtung der Masse veranlasst. Durch die Verdichtung der Masse wird Wärme erzeugt und man wird deshalb durch die Contractionstheorie auf den bekannten Satz geführt, dass der ohne von aussen wirksame Kräfte sich vollziehende chemische Prozess regelmässig eine Wärmeentwicklung zur Folge haben muss. Dieser Satz ist eine nothwendige Consequenz der dargelegten Ansicht von der Verwandtschaft, er findet in derselben seine Erklärung und zugleich die nähere Bestimmung und weitere Ausführung, insofern die Möglichkeit der Wärmeentbindung auf die Dichtigkeit und die Gewichtsverhältnisse der einwirkenden Stoffe zurückgeführt wird. Aus der Volumverminderung wäre demnach in der gebräuchlichen Weise die Grösse des Wärmeeffects bei einem chemischen Prozesse zu berechnen, wenn die Ausdehnungscoefficienten hinreichend genau bekannt wären, und wenn bei den Componenten keine Veränderung des Aggregatzustandes stattfindet. Nehmen wir als Beispiel die Verbindung des Schwefels mit dem Blei zu Schwefelblei. Es erfolgt einerseits eine Disgregationsverminderung der Gesamtmasse, andererseits eine Anordnungsänderung durch Vertheilung des Schwefels durch die Bleimasse und Entwicklung von Wärme. Wenn es nun mit Rücksicht auf den bei der Reaction herrschenden beweglichen Aggregatzustand statthaft ist, die Arbeit der Anordnungsänderung im Vergleich zu der in der Form von Wärme auftretenden verschwindend klein anzusehen, so muss die Disgregationsverminderung innerhalb der im vorigen Abschnitt bezeichneten Grenzen äquivalent sein mit der durch den Prozess entwickelten Wärme. Berechnet man daher mit Hilfe des für gewöhnliche Temperatur ermittelten Ausdehnungscoefficienten der Substanz — allerdings unter der nie vollständig erfüllten Voraussetzung der Unveränderlichkeit desselben für höhere Temperatur — die Wärmemenge, welche erforderlich sein würde, die verbundene und auf einen kleineren Raum zusammengedrückte Masse wieder auf das ursprüngliche Volum auszudehnen, so hätte man damit die Wärmemenge gefunden, welche in Folge des chemischen Processes frei wird.

Es verbinden sich nun 207 Kilogramm oder 18,1 Kubikdecimeter Blei mit 32 Kilogramm oder 15,46 Kubikdecimeter Schwefel zu 239 Kilogramm oder 31,54 Kubikdecimeter Schwefelblei. Die räumliche Ausdehnung des Schwefelbleis beträgt 0,00006 für jeden Centesimalgrad, und wir erhalten unter Anwendung der einfachsten Gleichung für die Berechnung der Ausdehnung $33,56 = 31,54 (1 + 0,00006 t)$. Hieraus ergibt sich $t = 1063^{\circ}$. Die Molekularwärme des Schwefelbleis zu 12 gerechnet findet man 12756 Kalorien für die Verbindung von einem Verbindungsgewicht Blei mit einem Verbindungsgewicht Schwefel. Die zur Erzeugung des durch den chemischen Prozess bedingten beweglichen Aggregatzustandes nöthige Wärmemenge, welche schliesslich beim Erstarren der Verbindung wieder frei wird und welche zu dem eigentlichen chemischen Act in keiner Beziehung steht, ist hier unberücksichtigt. Berthelot¹⁾ hat die

¹⁾ Compt. rend. 78, p. 1175 ff.

Vereinigungswärme von 1 Molekül festen Bleioxyds mit 1 Molekül in Wasser gelösten Schwefelwasserstoffs zu 26600 Kalorien bestimmt. Bei dieser Umsetzung wird der Wärmeeffect der Verbindung von Schwefel und Blei einerseits verringert durch die Trennung des Bleis und Sauerstoffs um 50300 Kal., des Wasserstoffs und Schwefels um 4510 Kal., andererseits vermehrt durch die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff um 68360 Kal., im Ganzen vermehrt um 13550 Kal., so dass für die Verbindung von Schwefel und Blei 13050 Kal. übrig bleiben. Dabei ist die frei werdende Flüssigkeitswärme des Schwefels und die latent werdende des Sauerstoffs nicht berücksichtigt. Für einige Chlorverbindungen ergab eine ähnliche Rechnung bald grössere bald kleinere Resultate als durch den Versuch gefunden sind. Es machen sich dabei die Abweichungen der Ausdehnungscoefficienten und die von der experimentell bestimmten Verbindungswärme nicht in Abrechnung gebrachte Verdampfungswärme des Chlors geltend.

Der Kreislauf der chemischen Umsetzungen wäre nach der dargelegten Theorie folgendermassen aufzufassen. Durch die auf einander folgenden chemischen Prozesse nimmt das Volum der einwirkenden Massen mehr und mehr ab, es wird Dampfwärme frei, Schmelzwärme und Wärme herrührend von der Verminderung der Disgregation, bis schliesslich durch Aufwendung einer der vorher frei gewordenen gleichen Wärmemenge an sich (beim Quecksilberoxyd z. B.) oder durch gleichzeitige Verwendung eines zersetzenden Stoffes der ursprüngliche Stand der Disgregation wiederhergestellt wird. Erfolgt die Zerlegung der Verbindung und die Wiederherstellung der früheren Disgregation durch andere Mittel, z. B. den galvanischen Strom, so ist die von diesem geleistete Arbeit eine gleichwerthige. Weil die Massenumlagerung derartig erfolgt, dass schliesslich das Maximum von Wärme frei werden muss, wie es von Berthelot für viele Umsetzungen thatsächlich nachgewiesen ist, so vollziehen sich demnach die chemischen Prozesse nach dem Princip der grössten Arbeit.
