Über Atom- und Molvolume beim absoluten Nullpunkte.

Von RICHARD LORENZ und W. HERZ.

Die Beziehung des Molvolums kristallisierter Körper zu den Volumen der Komponenten ist in neuester Zeit durch die BORNschen Betrachtungen der energetischen Verhältnisse der Raumgitter von wesentlicher Bedeutung geworden. Schon die Begründer der Lehre des Molvolums, H. KOPF und SCHROEDER, konnten bei festen Stoffen auf gewisse additive Zusammenhänge mit Bestimmtheit hinweisen; aber ebenso sicher ergab sich, daß die Atomvolume nicht als unveränderliche Größen in die Verbindungen eingehen, wenn man erstere im Sinne ihrer gewöhnlichen Definition, nämlich als Gesamtvolum¹⁾ im freien Zustande auffaßt, wie dies beispielsweise in der Atomvolumkurve geschieht. Diese Erscheinung ist von I. TRAUBE²⁾ und RICHARDS³⁾ (von diesem in Verbindung mit seiner Theorie der kompressiblen Atome) mehrfach behandelt worden.⁴⁾ Die neuesten Betrachtungen über die Volume kristallisierter Körper beziehen sich hauptsächlich auf die Alkalihaloide, weil bei diesen die Berechnungen der Raumgitter am leichtesten zugänglich sind. In erster Reihe wurden dabei die Molvolume der kristallisierten Salze mit den durch Berechnung feststellbaren Volumen der Bestandteile in gebundener Form verglichen,⁵⁾ und vom rein chemischen Standpunkte ist dabei eine besonders einfache Regel hervorzuheben, die vor kurzem W. BILTZ⁶⁾ angegeben hat. Im Gegensatz dazu interessierte uns hier die Frage, wie sich die Molvolume kristallisierter Verbindungen zu den Atomvolumen der freien in ihnen enthaltenen Elemente verhalten. Um diesen Vergleich aber

¹⁾ „Raumbeanspruchung“ nach W. BILTZ, *Zeitschr. anorg. u. allg. Chem.* 115 (1921) 241.

²⁾ *Zeitschr. anorg. Chem.* 40 (1904), 372.

³⁾ *Zeitschr. phys. Chem.* 40 (1902), 169, 597; 42 (1903), 129; 49 (1904) 15.

⁴⁾ Vgl. auch BRAGG, *Phil. Mag.* [6] 40 (1920), 169; RANKINE, ebenda 516.

⁵⁾ BORN, *Zeitschr. f. Physik* 1 (1920), 45, 221; HEYDWEILLER, ebenda 393; LORENZ, ebenda 2 (1920), 175; FAJANS und GRIMM, ebenda 299; FAJANS und HERZFELD, ebenda 309.

⁶⁾ *Zeitschr. anorg. u. allg. Chem.* 115. (1921), 241.

korrekt durchzuführen, ist es notwendig, daß die Volume nicht bei zufälligen und wechselnden Temperaturen betrachtet werden, sondern daß eine charakteristische Temperatur festgelegt wird. Es ist das ein Punkt, der bei allen bisherigen Untersuchungen über Atom- und Molvolume keine genügende Berücksichtigung gefunden hat (wenn wir von den Regelmäßigkeiten der Molvolume von Flüssigkeiten absehen, die hier nicht direkt in Betracht kommen). Schon vor einiger Zeit hatte der eine von uns (HERZ) in einer Abhandlung über die Nullpunktsdichten einiger Elemente¹⁾ darauf hingewiesen, daß die seit LOTHAR MEYER berühmte Kurve der Atomvolume und Atomgewichte erst dann als wirklich prinzipiell definiert angesehen werden kann, wenn es sich um charakteristische Temperaturen handelt, bei denen die zur Berechnung der Atomvolume benutzten Dichten bestimmt worden sind. Es ist vielleicht nicht ganz ohne Interesse, an einem extremen Beispiele zu zeigen, wie groß die Differenzen in den Atomvolumen bei verschiedenen Temperaturen sein können. Beim Argon ist die Dichte beim Siedepunkte zu 1,212 und die kritische Dichte zu 0,509 bestimmt; die Dichte beim absoluten Nullpunkte ist in der zitierten Abhandlung von HERZ zu 1,709 berechnet worden, und daraus folgen:

die Atomvolume beim absoluten Nullpunkte . .	23,34
beim Siedepunkte	32,90
bei der kritischen Temperatur	78,35

Die Werte schwanken um mehr als das Dreifache, und man kann nicht sagen, daß eine dieser Zahlen die Eigenschaften des Argons am besten wiedergibt. Bei völliger Freiheit der Auswahl würden bei Verwendung dieser Zahlen Ungenauigkeiten entstehen.²⁾ Wenn nun auch bei sehr vielen Elementen, insbesondere den bei gewöhnlicher Temperatur festen, derartige Schwankungen des Atomvolums vielleicht praktisch nicht berücksichtigt zu werden brauchen, so muß doch grundsätzlich zugegeben werden, daß die Einführung vergleichbarer Verhältnisse bei derartigen Berechnungen jedenfalls nützlich sein könnten.

Als besonders zweckmäßig könnten die Verhältnisse beim absoluten Nullpunkt hierzu erscheinen. Alle Stoffe würden dann bei derselben Temperatur betrachtet werden und unter vergleichbaren

¹⁾ *Zeitschr. anorg. u. allg. Chem.* 105 (1919), 171.

²⁾ Eine weitere Schwierigkeit ist die Verschiedenheit der Dichte bei den verschiedenen allotropen Modifikationen der Elemente.

Zustandsbedingungen stehen. Die wahren Volume sind nun aber beim absoluten Nullpunkt unbekannt. Es liegt jedoch nahe an Stelle des wirklichen Nullpunktes den absoluten Nullpunkt im Sinne der Regeln der übereinstimmenden Zustände einzuführen, die uns zwar nicht die wirklichen Verhältnisse, wohl aber eine Annäherung an diese im Sinne von Mittelwerten aus einer sehr großen Zahl von Stoffen ergeben.¹⁾

Die Berechnung der Nullpunktsdichten in dem vorher erwähnten Sinne bietet bei Herbeischaffung genügenden Materials keine Schwierigkeiten, wenn man die Beziehungen berücksichtigt, die LORENZ²⁾ zwischen der Dichte beim „absoluten Nullpunkt“ und den Dichten in anderen Zuständen zusammengefaßt hat.

In der zitierten Abhandlung von HERZ sind die Atomvolume und Dichten einiger Elemente beim absoluten Nullpunkt angegeben worden, und vor kurzem haben wir³⁾ die Dichten einiger Salze beim absoluten Nullpunkt in eben demselben Sinne berechnet, woraus ohne Weiteres die Molvolume bei dieser Temperatur folgen. Man kann nun diese Molvolume (MV_0) mit der Summe der Nullpunktsatomvolume der die Salze zusammensetzenden Atome ($\sum AV_0$) vergleichen, und die Tabelle zeigt das Ergebnis:

	MV_0	$\sum AV_0$	„Kontraktion“
Natriumfluorid	17,76	33,66	15,90 = 47,3%
Natriumchlorid	31,12	37,41	6,29 = 16,8%
Natriumjodid	45,24	45,53	0,29 = 0,6%
Kaliumfluorid	25,16	51,36	26,20 = 51,1%
Kaliumchlorid	40,30	55,11	14,81 = 26,8%
Kaliumjodid	55,97	62,23	7,26 = 11,5%
Cäsiumfluorid	34,48	86,57	52,09 = 60,0%
Cäsiumchlorid	49,81	90,32	40,51 = 44,9%
Cäsiumjodid	67,08	98,44	31,36 = 31,9%
Natriumnitrat	36,78	64,16	27,38 = 42,5%
Kaliumnitrat	44,72	81,36	36,64 = 45,1%
Cäsiumnitrat	57,80	117,07	59,77 = 50,7%
Natriumsulfat	56,71	97,91	41,20 = 42,1%
Kaliumsulfat	76,16	133,31	57,15 = 42,7%
Cäsiumsulfat	97,99	203,73	105,74 = 51,9%

¹⁾ Vgl. hierüber die Ausführungen über den „idealen physikochemischen Stoff“ von R. LORENZ, *Zeitschr. anorg. u. allg. Chem.* **94** (1916), 240; 103 (1918), 243.

²⁾ *Zeitschr. anorg. u. allg. Chem.* **94** (1916) 240.

³⁾ *Zeitschr. anorg. u. allg. Chem.* **117** (1921), 103.

In allen Fällen ist das Molvolum kleiner als die Summe der Komponenten. Wir haben das Verkleinerungsverhältnis in Prozenten in der letzten Spalte der Einfachheit halber als „Kontraktion“ bezeichnet, wie dies vielfach in der Literatur üblich ist. Es muß jedoch ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Auffassung dieser Verkleinerungen im Sinne einer Kontraktion oder wenigstens ausschließlich einer solchen nicht berechtigt sein dürfte und auch in diesem Sinne hier nicht untersucht werden soll. Vergleichen wir analoge Natrium-, Kalium- und Cäsiumverbindungen, so ist immer die „Kontraktion“ beim Cäsium am größten und beim Natrium am kleinsten; das Kalium steht in der Mitte. Vergleichen wir die Halogensalze eines Alkalimetalls, so ist die Kontraktion beim Fluor am größten und beim Jod am kleinsten. Da das Cäsium das stärkste Alkalimetall und das Fluor das stärkste Halogen ist, während das Natrium das schwächste der hier benutzten Alkalimetalle und das Jod das schwächste Halogen ist, so kann man sagen, daß die Verkleinerung der Atomvolume zum Molvolum der Verbindung um so größer ist, je aktiver die reagierenden Elemente sind.

Wenn auch diese Ergebnisse im einzelnen nicht neu sein mögen¹⁾, so ist doch hervorzuheben, daß hier zum ersten Male alle Volumangaben bei dem gleichen übereinstimmenden Zustande festgestellt worden sind und der Vergleich der Mol- und Atomvolume damit einwandfrei durchgeführt ist.

¹⁾ Vgl. auch EPHRAIM und MICHEL, *Helv. chim. Acta* 2 (1919), 266.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität und des physikalischen Vereins.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, 29. März 1921.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1921.