Die Fundamentalwerte der Größen b und $\sqrt{a}$ bei verschiedenen Elementen in Verbindung mit dem periodischen System.

VI. Die Alkalimetalle.

Von J. J. VAN LAAR.¹

1. Nach der Gruppe der Edelgase, der Halogene, der Elemente der Sauerstoff- und Stickstoffgruppe, sowie denen der Kohlenstoffgruppe wollen wir aus praktischen Gründen zuerst die Gruppe der Alkalimetalle behandeln, um erst später mit vergrößerter Sicherheit die dazwischenliegende Beryllium- und Borgruppe, sowie die noch verbleibenden Nebengruppen besprechen zu können.

Stets schwieriger wird die von uns begonnene Aufgabe, mit einiger Sicherheit die Werte der kritischen Größen neben denen von b_k und $\sqrt{a_k}$ mit der gewünschten Zuverlässigkeit zu berechnen. Bei den Alkalimetallen z. B. fehlen vollständig Verbindungen, deren Siedepunkt oder kritische Temperatur bekannt sind, wodurch wir eines wertvollen Mittels zur Kontrolle verlustig gehen. Es ist fast nichts bekannt, worauf wir uns einigermaßen stützen könnten; alles muß aufs neue berechnet, geschätzt und erwogen werden. Bei so rekazitranen Elementen, wie Kohlenstoff oder Silicium, deren kritische Temperaturen ganz unzugänglich sind, kennen wir aus Verbindungen wenigstens die Werte von b_k , woraus — im Zusammenhange mit anderen Daten — die Werte von a_k , T_k und p_k mit beinahe mathematischer Sicherheit berechnet werden können.

Nicht also bei den Alkalimetallen. Hier ist über b_k von vornherein nichts bekannt, und wir müssen uns daher in den meisten Fällen mit der Angabe von Grenzen begnügen, zwischen denen die gesuchten Werte von b_k und $\sqrt{a_k}$ liegen müssen. Glücklicherweise sind die Grenzen ziemlich eng, besonders wenn der Verlauf der Dampfdruckkurve hinreichend bekannt ist, so daß die zu berechnenden Werte doch auf einen gewünschten Grad von Zuverlässigkeit Anspruch machen können.

Es wird sich zeigen, daß man bei den Alkalimetallen für die kritische Temperatur der Wahrheit sehr nahe kommt, wenn man die absolute Temperatur des Schmelzpunktes mit $5^{1/3}$ und die des Siedepunktes mit 1.7 multipliziert. So ergibt sich z. B. das Folgende.

	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{tr} =$	452.1	370.6	335.6	311.6	301.3
$T_s = \bullet$	—	1156.0	1035.3	971.1	943.1
$T_{tr} \times 5^{1/3} =$	2411	1977	1790	1652	1607
$T_s \times 1.7 =$	—	1965	1750	1651	1603
$T_{tr} \times 4^{2/3} =$	—	1729	1566	1452	1406
$T_s \times 1.5 =$	—	1734	1554	1457	1415

¹ Aus den Berichten der Akademie van Wetenschappen te Amsterdam (1917) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL (Berlin).

Und nun werden wir im folgenden sehen, daß — wenigstens bei Na, K, Rb und Cs — die wirklichen Werte von T_k zwischen denen liegen, die man mit den Faktoren $5^{1/3}$ und 1.7, und denen, die man mit den Faktoren $4^{2/3}$ und 1.5 erhält; am nächsten meist bei denen der ersten Gruppe. Aus früheren Betrachtungen wissen wir ja bereits mit Sicherheit, daß der Faktor, mit dem der absolute Siedepunkt multipliziert werden muß, damit man die absolute kritische Temperatur erhält, in der Nähe von 1.7 liegt. Der Faktor kann auch kleiner sein, fällt aber nur selten unter 1.5. Beim Lithium ist Grund zu der Annahme vorhanden, daß T_k wahrscheinlich höher liegt, als sich aus $T_r \times 5^{1/3}$ ergibt. Der Faktor ist dort mit ziemlich großer Sicherheit = 5.6.

Es ist sicherlich wohl auffallend, daß das Verhältnis $T_s : T_r$ bei den Alkalimetallen so konstant ist, nämlich ungefähr $3^{1/3}$.

2. Lithium. Der Schmelzpunkt liegt bei $179^\circ \text{C} = 452.1^\circ \text{abs.}$ Nach den obigen Ausführungen können wir die kritische Temperatur erwarten zwischen $452.1 \times 5^{1/3} = 2411$ und $452.1 \times 6 = 2713^\circ \text{abs.}$ Wir werden die untenstehenden Berechnungen für beide Werte von T_k , nämlich abgerundet 2410° und 2700° , ausführen.

Der Wert von γ folgt aus unserer Formel $2\gamma = 1 + 0.038 \sqrt{T_k}$. Diese liefert mit $\sqrt{T_k} = 49.09$ oder 51.96 die Werte 2.865 oder 2.975, d. h. $\gamma = 1.43$ oder 1.49 . Dies ist also der (reduzierte) Richtungskoeffizient der geraden Verbindungslinie zwischen D_k und $\frac{1}{2} D_0$.

Für den Faktor λ in $RT_k = \frac{8}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k}$ und $p_k = \frac{1}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k^2}$ findet man dann weiter aus der Formel $\lambda = \frac{27}{8\gamma-1} \left(\frac{\gamma}{\gamma+1} \right)^2$ mit $\frac{\gamma}{\gamma+1} = 0.589-0.598$, also mit $\left(\frac{\gamma}{\gamma+1} \right)^2 = 0.347-0.358$, sowie mit $8\gamma-1 = 10.46-10.90$ die Werte $\lambda = 0.895-0.886$. Hierdurch wird $\varphi = \frac{8}{27} \lambda : R$ mit $R = 1 : 273.1$ bzw. $= 72.44-71.67$ (der Wert $\frac{8}{27} : R$ ist $= 80.915$).

Wir wollen nun den Wert von b_k berechnen. Aus $b_k : b_0 = 2\gamma$ folgt mit $b_0 = v_0 = 1 : D_0$:

$$b_k = \frac{2\gamma}{D_0} \quad \text{oder} \quad = \frac{2\gamma \times A}{D_0 \times 22412},$$

wenn b_k in „normalen“ Einheiten und auf das Grammatomgewicht berechnet wird. Wir müssen also D_0 kennen. Aus der Beziehung für die ideale gerade Mittellinie (solange nämlich die Dampfdichte vernachlässigt werden kann) $D = D_0 - 2\gamma D_k \frac{T}{T_k}$ folgt mit $D_k = \frac{D_0}{2(1+\gamma)}$:

$$D = D_0 \left(1 - \frac{\gamma}{1+\gamma} \frac{T}{T_k} \right).$$

Nun ist beim Lithium die Flüssigkeitsdichte leider unbekannt. Aber bei 15°C gilt für festes Lithium $D = 0.5935$. Für flüssiges Lithium ist also D etwas kleiner als dieser Wert, vielleicht um 2%. Wir haben somit:

$$\left. \begin{aligned} < 0.5935 = D_0 \left(1 - 0.589 \times \frac{288}{2410} \right) = 0.930 D_0 \\ \text{oder} = D_0 \left(1 - 0.598 \times \frac{288}{2700} \right) = 0.936 D_0 \end{aligned} \right\},$$

so daß $D_0 < 0.638$ oder < 0.634 wird (je nachdem $T_k = 2410^\circ$ oder 2700°abs. ist).

Deshalb wird

$$\left. \begin{aligned} b_k &> \frac{2.865 \times 6.94}{0.638 \times 22412} = \frac{19.88}{14310} = 139 \cdot 10^{-5} \\ \text{oder} \quad b_k &> \frac{2.975 \times 6.94}{0.634 \times 22412} = \frac{20.64}{14210} = 145 \cdot 10^{-5} \end{aligned} \right\}.$$

Der Wert von b_k kann also höchstens 2% größer, d. h. 142—148 $\cdot 10^{-5}$ sein. Nun ist b_k bei F = 55, bei O = 70, bei N = 85, bei C = 100 $\cdot 10^{-5}$; man kann also erwarten, daß er bei B = 115, bei Be = 130 und bei Li = 145 $\cdot 10^{-5}$ wird. Ist dieser letzte Wert richtig, dann würde T_k bei Lithium zwischen 2400 und 2700 liegen, und also ungefähr 2550⁰ abs. sein.

Der Wert von a_k folgt dann aus

$$a_k = \frac{T_k \times b_k}{\varphi},$$

worin $\varphi = \frac{8}{27} \frac{\lambda}{R}$ ist (s. oben). Dies gibt:

$$\left. \begin{aligned} a_k &> \frac{2410 \times 13.9 \cdot 10^{-4}}{72.44} = \frac{33500}{72.44} \cdot 10^{-4} = 462.5 \cdot 10^{-4} \\ \text{oder} \quad a_k &> \frac{2700 \times 14.5 \cdot 10^{-4}}{71.67} = \frac{39150}{71.67} \cdot 10^{-4} = 546.3 \cdot 10^{-4} \end{aligned} \right\},$$

woraus man findet:

$$\sqrt{a_k} > 21.5 \text{ oder } > 23.4 \cdot 10^{-2}. \text{ (z. B. } \sqrt{a_k} = 21.7\text{—}23.6 \cdot 10^{-2}\text{).}$$

Für p_k folgt dann unmittelbar (da $8 : R = 8 \times 273.1 = 2185$) aus

$$p_k = \frac{T_k}{2185 \times b_k}$$

der Wert

$$\left. \begin{aligned} p_k &= \frac{2410}{2185 \times 142 \cdot 10^{-5}} = \frac{2410}{3.103} = 777 \text{ Atm.} \\ \text{oder} \quad p_k &= \frac{2700}{2185 \times 148 \cdot 10^{-5}} = \frac{2700}{3.234} = 835 \text{ „} \end{aligned} \right\},$$

woraus $\log^{10} p_k = 2.890\text{—}2.922$ folgt, was wir nötig haben würden, wenn von Lithium eine Reihe von Dampfdrucken oberhalb seines Schmelzpunktes bekannt wäre. Aber von diesem Ausnahme-Element ist buchstäblich nichts anderes bekannt als sein Schmelzpunkt und seine Dichte bei 15⁰C; sogar nicht sein Siedepunkt und die Dichte beim Schmelzpunkt, und noch weniger der Ausdehnungskoeffizient im festen oder flüssigen Zustande.

3. Natrium. Hier bekommen wir mehr festen Grund unter die Füße. Sein Schmelzpunkt liegt bei 97.5⁰C = 370.6⁰ abs. Der Siedepunkt ist nach HEYCOCK und LAMPLUGH (1912) 882.9⁰C = 1156⁰ abs. (RUFF und JOHANNSEN gaben 1905 877.5⁰C an.) Die kritische Temperatur liegt also in der Nähe von $370.6 \times 5^{1/3} = 1977^0$ bzw. $1156 \times 1.7 = 1965^0$, im Mittel 1970⁰ abs.; als niedrigste Grenze muß gelten $370.6 \times 4^{2/3} = 1729^0$ bzw. $1156 \times 1.5 = 1743^0$, im Mittel 1730⁰ abs. Wir führen die Berechnung wiederum für diese 2 Temperaturen aus.

Mit $\sqrt{T_k} = 44.38\text{—}41.59$ findet man aus unserer Formel (s. beim Lithium) $2\gamma = 2.686\text{—}2.580$, also $\gamma = 1.34\text{—}1.29$. Für $\gamma : (1 + \gamma)$ findet man dann ferner 0.573—0.563, also für $\gamma^2 : (1 + \gamma)^2$ den Wert 0.329—0.317, so daß der Faktor $\lambda = 0.910^5\text{—}0.919$ wird, und $\varphi = 73.67\text{—}74.38$.

Für die Dichte beim Schmelzpunkt -97.6° ist von VICENTINI und OMODEI (1888) gefunden 0.9287 (flüssig), so daß D_0 berechnet werden kann aus

$$\left. \begin{aligned} 0.9287 &= D_0 \left(1 - 0.573 \times \frac{370.7}{1970} \right) = 0.892 D_0 \\ \text{oder} \quad &= D_0 \left(1 - 0.563 \times \frac{370.7}{1730} \right) = 0.879 D_0 \end{aligned} \right\},$$

was $D_0 = 1.041$ — 1.056 gibt.

Dadurch wird b_k :

$$\left. \begin{aligned} b_k &= \frac{2.686 \times 23.0}{1.041 \times 22\,412} = \frac{61.78}{23\,330} = 265 \cdot 10^{-5} \\ \text{oder} \quad b_k &= \frac{2.580 \times 23.0}{1.056 \times 22\,412} = \frac{59.34}{23\,670} = 251 \cdot 10^{-5} \end{aligned} \right\}$$

Und man findet für a_k :

$$\left. \begin{aligned} a_k &= \frac{1970 \times 26.5 \cdot 10^{-4}}{73.67} = \frac{52\,210}{73.67} \cdot 10^{-4} = 708.7 \cdot 10^{-4} \\ \text{oder} \quad a_k &= \frac{1730 \times 25.1 \cdot 10^{-4}}{74.38} = \frac{43\,420}{74.31} \cdot 10^{-4} = 583.8 \cdot 10^{-4} \end{aligned} \right\},$$

so daß $\sqrt{a_k} = 26.6$ — $24.2 \cdot 10^{-2}$ wird.

Für den kritischen Druck berechnet man:

$$\left. \begin{aligned} p_k &= \frac{1970}{2185 \times 265 \cdot 10^{-5}} = \frac{1970}{5.790} = 340 \text{ Atm.} \\ \text{oder} \quad p_k &= \frac{1730}{2185 \times 251 \cdot 10^{-5}} = \frac{1730}{5.484} = 315.5 \text{ „} \end{aligned} \right\},$$

so daß dann $\log^{10} p_k = 2.532$ — 2.499 wird.

Die gefundenen Werte von γ , nämlich 1.34—1.29, lassen sich einigermaßen kontrollieren durch die experimentell gefundenen Zahlen des Ausdehnungskoeffizienten α im flüssigen Zustande. Um α aus γ herleiten zu können, läßt sich die folgende Beziehung ableiten. Aus

$$\alpha = \frac{1}{v_1} \frac{v_2 - v_1}{t_2 - t_1}$$

folgt sogleich:

$$\alpha = D_1 \frac{\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}}{t_2 - t_1} = \frac{1}{D_1} \frac{D_1 - D_2}{t_2 - t_1},$$

so daß die Größe γ' in $D_1 - D_2 = \gamma' (t_2 - t_1)$ gefunden wird aus

$$\gamma' = \alpha \times D_1, \quad \text{oder} \quad \alpha \text{ aus } \alpha = \frac{\gamma'}{D_1}.$$

Nun ist (reduziert) $d_1 - d_2 = 2 \gamma (m_2 - m_1)$, wenn die Dampfdichten vernachlässigt werden können, und deshalb, da $d = D : D_k$ und $m = T : T_k$, auch $D_1 - D_2 = 2 \gamma \frac{D_k}{T_k} (T_2 - T_1)$, so daß

$$\gamma' = 2 \gamma \frac{D_k}{T_k},$$

wodurch

$$\alpha = 2 \gamma \frac{D_k}{D_1} \cdot \frac{1}{T_k}$$

wird. Aber $D_2 = D_0 \left(1 - \frac{\gamma}{1 + \gamma} \cdot \frac{T_2}{T_k} \right)$, während $D_k = \frac{D_0}{2(1 + \gamma)}$ ist, so daß

$$\alpha = \frac{\frac{\gamma}{1 + \gamma} \cdot \frac{1}{T_k}}{1 + \frac{\gamma}{1 + \gamma} \cdot \frac{T_2}{T_k}} = \frac{\frac{\gamma}{1 + \gamma}}{T_k - \frac{\gamma}{1 + \gamma} T_2}.$$

T_2 ist hier also die höchste der Temperaturen, zwischen denen die experimentell bestimmte Ausdehnung gilt. Wenden wir dies nun auf Natrium an, für das $278 \cdot 10^{-6}$ für α zwischen 101° und 168° C gefunden wurde (HAGEN), dann berechnen wir ($T_2 = 168^\circ + 273^\circ = 441^\circ$):

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{0.573}{1970 - 0.573 \times 441} = \frac{0.573}{1717} = 334 \cdot 10^{-6} \\ \text{oder} \quad \alpha &= \frac{0.563}{1730 - 0.563 \times 441} = \frac{0.563}{1482} = 380 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Da dicht beim Schmelzpunkt der Ausdehnungskoeffizient wahrscheinlich noch etwas zu klein sein wird (denken wir nur an Wasser, Quecksilber usw.), so ist der gefundene Wert 278 vielleicht auf 334 zu erhöhen. Wenn wir eine Wahl treffen müssen, dann scheint also in jedem Falle die höchste der zwei angenommenen Temperaturen, nämlich 1970° , der Wahrheit am nächsten zu liegen.

Nehmen wir an, daß der bestimmte Ausdehnungskoeffizient eigentlich für die Mitteltemperatur $(101 + 168) : 2 = 134.5^\circ$ C = 408° abs. gilt, dann würden wir die nur wenig niedrigeren Werte 330 — $375 \cdot 10^{-6}$ berechnet haben.

Auch aus den Dichtebestimmungen von VANSTONE (1911) können wir die Werte von γ' und demnach von α bestimmen. Dieser fand nämlich bei 110° , 184° und 237° C die Werte $D = 0.9265$, 0.9058 und 0.8891 , welche zwischen den beiden ersten Temperaturen $\gamma' = 280 \cdot 10^{-6}$, und zwischen den beiden letzten $315 \cdot 10^{-6}$ liefern; oder $295 \cdot 10^{-6}$ zwischen der ersten und der dritten. Nehmen wir an, daß dieser letzte Wert bei der Mitteltemperatur 173.5° gilt, wobei $D =$ ungefähr 0.909 , so folgt aus $\alpha = \gamma : D$ (s. oben) $\alpha = \frac{295 \cdot 10^{-6}}{0.91} = 325 \cdot 10^{-6}$, also sehr dicht bei der oben berechneten Zahl 330 . Nehmen wir nun den neueren Wert $325 \cdot 10^{-6}$ als richtiger an, als den bei etwas niedrigeren Temperaturen bestimmten viel älteren Wert 278 , dann fällt der oben aus γ berechnete Wert mit $T_k = 1970^\circ$ viel dichter an 325 , als der mit $T_k = 1730^\circ$ berechnete zu hohe Wert 380 . T_k liegt also dicht bei 1970° und (nach den Dichtebestimmungen) eher etwas höher als unter dieser Temperatur. Es ist z. B. $T_k = 2000^\circ$ (extrapoliert 1997°).

Ein zweites Mittel zur Kontrolle besitzen wir in den Dampfdruckbestimmungen. Wir verdanken HACKSPILL (1912) die folgenden Daten.

$t = 350$	355	365	390	397	883° C
$T = 623$	628	638	663	670	1156° abs.
$p = 0.08$	0.12	0.15	0.21	0.26	760 mm
$\log^{10} p = 0.903 (-2)$	0.079 (-1)	0.176 (-1)	0.322 (-1)	0.415 (-1)	2.881

Je nachdem nun $T_k = 1970^\circ$ oder 1730° abs. angenommen wird, finden wir $\log^{10} p_k = 2.532$ oder 2.499 (s. oben), und haben demnach, da dies in mm = 5.413 oder 5.380 ist:

$\log^{10} p_k/p = 6.509$	6.333	6.236	6.090	5.998	2.532
oder $= 6.477$	6.301	6.204	6.058	5.965	2.499
$T_k/T - 1 = 2.162$	2.137	2.088	1.971	1.940	0.7042
oder $= 1.777$	1.755	1.712	1.609	1.582	0.4965
Und so $f^{10} = 3.02$	2.96	2.99	3.09	3.09	3.60 $\rightarrow$ 4.67
oder $= 3.64$	3.59	3.62	3.76	3.77	5.03 $\rightarrow$ 4.48

Hieraus sehen wir also, daß der Dampfdruckfaktor f bei niederen Temperaturen von 350° — 400° C ziemlich konstant ist, aber beim Siedepunkt (die Ziffern der letzten Spalte rechts vom senkrechten Strich beziehen sich auf den Siedepunkt) in beiden Fällen stark zunimmt; von 3.1 bis 3.6 und von 3.8 bis 5.0. Nun ist die letzte Zunahme viel zu stark, um so mehr, da der Grenzwert bei T_k , nämlich $f_k = 8\gamma = 10.74$ oder 10.32 , also $f_k^{10} = 4.67$ oder 4.48 , im letzten Falle kleiner sein würde, als der Wert bei T_s , nämlich 5.03, was im Hinblick auf die starke Zunahme von f bei höheren Temperaturen ganz unmöglich ist.

Wir sehen aus dem Obenstehenden, wie besonders empfindlich die Methode der Dampfdrucke ist, vor allem bei höheren Temperaturen. Dies kommt daher, daß alsdann $(T_k : T) - 1$ bei einer nur geringen Abänderung des Wertes von T_k sich sehr stark ändert; in unserem Falle bei einer Verringerung von 1970° auf 1730° von 0.70 auf 0.50. Und dadurch wird auch der Wert von f in demselben Maße verändert (von 3.6 auf 5.0).

Aus den Dampfdruckmessungen am Natrium können wir also mit großer Sicherheit schließen, daß $T_k = 1730$ wohl ganz ausgeschlossen ist, und daß $T_k = 1970$ sich der Wahrheit sehr nähert.

HEYCOCK gab für die Siedetemperatur 882.9° noch an $\frac{dt}{dp} = 0.153$ (p in mm). Nun folgt aus

$$\log \frac{p_k}{p} = f \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right),$$

wenn $f' = \frac{df}{dT}$ bedeutet:

$$-\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = -\frac{f T_k}{T^2} + f' \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right);$$

demnach ist beim Siedepunkt:

$$f_s = \frac{T_s^2}{T_k} \left[\frac{1}{p_s} \left(\frac{dp}{dT} \right)_s + f' \left(\frac{T_k}{T_s} - 1 \right) \right].$$

Dies gibt also mit $T_k = 1970^\circ$, $T_s = 1156^\circ$:

$$f_s^{10} = \frac{(1156)^2}{1970} \times 0.4343 \left[\frac{1}{0.153 \times 760} + 0.704 f' \right].$$

Für f' können wir angenähert $0.51 : 486 = 0.00105$ annehmen, so daß

$$f_s^{10} = 678 \times 0.4343 (0.00860 - 0.00074) = 295 \times 0.00934 = 2.76$$

wäre. Dieser Wert ist nach der obigen Tabelle zu gering, da er noch niedriger ist als der Wert von f^{10} bei 397° , nämlich 3.09. Man konnte wohl einen Wert unter 3.60 erwarten, da dieser letzte in der Kurve $y = f(x)$ die Sehne bedeutet und 2.76 die Tangente — aber nicht einen so viel niedrigeren Wert. Der von HEYCOCK angegebene Wert $\frac{dt}{dp} = 0.153$ ist also wahr-

scheinlich zu hoch¹, oder der für f' angenommene Wert ist zu niedrig. Auch kann $T_k = 1970$ zu niedrig angenommen sein.

4. Kalium. Nach den obigen Auseinandersetzungen können wir uns jetzt kürzer fassen und einfach dieselben Berechnungen wiederholen.

Der Schmelzpunkt liegt bei $62.5^\circ \text{C} = 335.6^\circ \text{abs.}$ Der Siedepunkt ist $762.2^\circ \text{C} = 1035.3^\circ \text{abs.}$ (HEYCOCK und L.); RUFF und JOHANNSEN geben 757.5°C an. Die kritische Temperatur liegt also bei $335.6 \times 5^{1/3} = 1790^\circ$, $1035.3 \times 1.7 = 1750$, im Mittel 1770°abs. ; oder bei $335.6 \times 4^{2/3} = 1566$, $1035.3 \times 1.5 = 1554^\circ$, im Mittel 1560°abs. Wir werden sehen, daß dies die Grenzwerte sind.

Demnach wird $\sqrt{T_k} = 42.08$ oder 39.50 , also $2\gamma = 2.599 - 2.501$, $\gamma = 1.30 - 1.25$. Dies gibt für den Faktor λ den Wert $0.918 - 0.926$ und für φ den Wert $74.29 - 74.90$. Für λ wurde gebraucht $\gamma : (\gamma + 1) = 0.565$ bis 0.556 .

VICENTINI und OMODEI fanden bei $62.1^\circ \text{D} = 0.8298$ (flüssig). Hieraus folgt also:

$$\begin{aligned} 0.8298 &= D_0 \left[1 - 0.565 \frac{335.2}{1770} \right] = 0.893 D_0 \\ \text{oder} \quad &= D_0 \left[1 - 0.556 \frac{335.2}{1560} \right] = 0.881 D_0 \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} 0.8298 &= D_0 \left[1 - 0.565 \frac{335.2}{1770} \right] = 0.893 D_0 \\ &= D_0 \left[1 - 0.556 \frac{335.2}{1560} \right] = 0.881 D_0 \end{aligned}} \right\},$$

woraus $D_0 = 0.929 - 0.942$.

Es ergibt sich also für b_k :

$$\begin{aligned} b_k &= \frac{2.599 \times 39.1}{0.929 \times 22412} = \frac{101.6}{20825} = 488 \cdot 10^{-5} \\ \text{oder} \quad b_k &= \frac{2.501 \times 39.1}{0.942 \times 22412} = \frac{97.79}{21120} = 463 \cdot 10^{-5} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} b_k &= \frac{2.599 \times 39.1}{0.929 \times 22412} = \frac{101.6}{20825} = 488 \cdot 10^{-5} \\ &= \frac{2.501 \times 39.1}{0.942 \times 22412} = \frac{97.79}{21120} = 463 \cdot 10^{-5} \end{aligned}} \right\}.$$

Und weiter für a_k :

$$\begin{aligned} a_k &= \frac{1770 \times 48.8 \cdot 10^{-4}}{74.29} = \frac{86380}{74.29} \cdot 10^{-4} = 1163 \cdot 10^{-4} \\ \text{oder} \quad a_k &= \frac{1560 \times 46.3 \cdot 10^{-4}}{74.90} = \frac{72230}{74.90} \cdot 10^{-4} = 964.4 \cdot 10^{-4} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} a_k &= \frac{1770 \times 48.8 \cdot 10^{-4}}{74.29} = \frac{86380}{74.29} \cdot 10^{-4} = 1163 \cdot 10^{-4} \\ &= \frac{1560 \times 46.3 \cdot 10^{-4}}{74.90} = \frac{72230}{74.90} \cdot 10^{-4} = 964.4 \cdot 10^{-4} \end{aligned}} \right\}.$$

dies liefert $\sqrt{a_k} = 34.1 - 31.1 \cdot 10^{-2}$.

Für p_k findet man dann:

$$\begin{aligned} p_k &= \frac{1770}{2185 \times 488 \cdot 10^{-5}} = \frac{1770}{10.66} = 166 \text{ Atm.} \\ \text{oder} \quad p_k &= \frac{1560}{2185 \times 463 \cdot 10^{-5}} = \frac{1560}{10.12} = 154 \text{ „} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} p_k &= \frac{1770}{2185 \times 488 \cdot 10^{-5}} = \frac{1770}{10.66} = 166 \text{ Atm.} \\ &= \frac{1560}{2185 \times 463 \cdot 10^{-5}} = \frac{1560}{10.12} = 154 \text{ „} \end{aligned}} \right\};$$

hiernach wird $\log^{10} p_k = 2.220 - 2.188$.

Aus der oben beim Natrium abgeleiteten Formel zur Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten α aus γ findet man:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{0.565}{1770 - 0.565 \times 363} = \frac{0.565}{1565} = 361 \cdot 10^{-6} \\ \text{oder} \quad \alpha &= \frac{0.556}{1560 - 0.556 \times 363} = \frac{0.556}{1358} = 409 \cdot 10^{-6} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \alpha &= \frac{0.565}{1770 - 0.565 \times 363} = \frac{0.565}{1565} = 361 \cdot 10^{-6} \\ &= \frac{0.556}{1560 - 0.556 \times 363} = \frac{0.556}{1358} = 409 \cdot 10^{-6} \end{aligned}} \right\}.$$

¹ Ob vielleicht infolge eines Druckfehlers 0.153 in 0.135 abzuändern ist? Siehe die Tables Annuelles von 1912, die voller Druckfehler sind. Dann würde 860 zu 975 werden und 0.00934 zu 0.0105, wodurch f_s^{10} von 2.76 auf 3.09 steigt. Dieser Wert ist sehr wohl möglich und würde — wie die Ausdehnbarkeit — auf einen Wert von T_k deuten, der etwas höher als 1970° liegt, z.B. 2000°abs.

Da HAGEN experimentell zwischen 70° und 110° C (Mitteltemperatur 90° C = 363° abs.) $\alpha = 299 \cdot 10^{-6}$ fand, so folgt daraus, daß der aus γ mit $T = 1770^\circ$ berechnete Wert der Wahrheit näher liegt, als der mit $T_k = 1560^\circ$ berechnete. (Ebenso wie beim Natrium, wird die Ausdehnung bei 90° C wohl niedriger sein, als der normale Wert bei höherer Temperatur, so daß 299 zu klein ist. Freilich scheinen die Werte von HAGEN alle zu klein zu sein. Beim Natrium mußte 278 nach den späteren Bestimmungen von VANSTONE auf 325 erhöht werden.)

Und nun die Dampfdrucke. HACKSPILL hat gefunden:

t	264	316	331	340	350	360	365	762° C
T	537	589	604	613	623	633	638	1035° abs.
p	0.1	0.75	1.15	1.35	1.75	2.13	2.3	760 mm
$\log^{10} p$	-1	0.875 (-1)	0.061	0.130	0.243	0.328	0.362	2.881

Aus den oben erhaltenen Werten von $\log^{10} p_k$ finden wir in mm $\log^{10} p = 5.101$ und 5.069 , so daß wir haben:

$\log^{10} p_k/p$	6.101	5.226	5.040	4.971	4.858	4.723	4.739	2.220
oder	6.069	5.194	5.008	4.938	4.826	4.740	4.707	2.188
$T_k/T - 1$	2.296	2.005	1.932	1.887	1.841	1.796	1.774	0.7097
oder	1.905	1.648	1.584	1.544	1.504	1.466	1.445	0.5067
dies gibt f^{10}	2.66	2.61	2.61	2.63	2.64	2.66	2.67	3.13 $\rightarrow$ 4.52
oder	3.19	3.15	3.16	3.20	3.21	3.23	3.26	4.32 $\rightarrow$ 4.34

Aus denselben Gründen wie beim Natrium folgt also auch hier wieder deutlich, daß die obere Wertereihe besser ist als die untere, und daß deshalb $T_k = 1770^\circ$ dem Wert 1560° vorzuziehen ist. Die Grenzwerte von f bei T_k sind nämlich $f_k = 8 \gamma = 10.40-10.00$ oder $f_k^{10} = 4.52-4.34$. Vielleicht liegt der richtige Wert von T_k etwas unter 1770° abs.

Für $\frac{dt}{dp}$ gab HEYCOCK 0.135 an. Nehmen wir $f' = 0.46 : 397 = 0.00116$, so folgt aus der bei Natrium abgeleiteten Formel für f_s^{10} mit $T_k = 1770^\circ$, $T_s = 1035^\circ$:

$$f_s^{10} = \frac{(1035)^2}{1770} \times 0.4343 \left[\frac{1}{0.135 \times 760} + 0.710 \times 0.00116 \right] \\ = 606 \times 0.4343 (0.00975 + 0.00082) = 263 \times 0.0106 = 2.78.$$

Dieser Wert kann richtig sein. Er ist größer als 2.67 und doch kleiner als 3.13 (Tangente und Sehne, s. bei Natrium). Vielleicht liegt der richtige Wert von T_k etwas unter 1770° abs.

5. Rubidium. Für die absolute Schmelztemperatur wurde gefunden $38.5^\circ + 273.1^\circ = 311.6^\circ$ abs. Diese Zahl $\times 5^{1/3}$ gibt $T_k = 1662^\circ$. Für den Siedepunkt fanden RUFF und JOHANNSEN (1905) 698° C = 971.1° abs. $971.1^\circ \times 1.7 = 1651^\circ$. Also im Mittel rund 1660° . An der anderen Grenze ist $311.6^\circ \times 4^{2/3} = 1452^\circ$ und $971.1^\circ \times 1.5 = 1457^\circ$, im Mittel rund 1450° .

Es wird also $\sqrt{T_k} = 40.74-38.08$, somit $2\gamma = 2.548-2.447$, $\gamma = 1.27-1.22$. Für $\gamma : (1 + \gamma)$ findet man also $0.560-0.550$, und weiter nach unseren Formeln $\lambda = 0.922-0.930$ und $\varphi = 74.60-75.25$. Dadurch wird

$$\left. \begin{aligned} b_k &= \frac{2.548 \times 85.45}{1.648 \times 22412} = \frac{217.7}{36930} = 590 \cdot 10^{-5} \\ \text{oder} \quad b_k &= \frac{2.446 \times 85.45}{1.673 \times 22412} = \frac{209.0}{37500} = 557 \cdot 10^{-5} \end{aligned} \right\},$$

da $D_0 = 1.648$ — 1.673 ist. Ist doch nach HACKSPILL bei $38.5^\circ D = 1.475$ (flüssig), und demnach aus den von uns abgeleiteten Formeln:

$$\left. \begin{aligned} 1.475 &= D_0 \left(1 - 0.560 \frac{311.6}{1660} \right) = 0.895 D_0 \\ \text{oder} \quad &= D_0 \left(1 - 0.550 \frac{311.6}{1450} \right) = 0.882 D_0 \end{aligned} \right\}.$$

Für a_k finden wir dann weiter:

$$\left. \begin{aligned} a_k &= \frac{1660 \times 59.0 \cdot 10^{-4}}{74.60} = \frac{97940}{74.60} \cdot 10^{-4} = 1313 \cdot 10^{-4} \\ \text{oder} \quad a_k &= \frac{1450 \times 55.7 \cdot 10^{-4}}{75.25} = \frac{80770}{75.25} \cdot 10^{-4} = 1073 \cdot 10^{-4} \end{aligned} \right\},$$

und hieraus $\sqrt{a_k} = 36.2$ — $32.8 \cdot 10^{-2}$.

Für p_k findet man:

$$\left. \begin{aligned} p_k &= \frac{1660}{2185 \times 590 \cdot 10^{-6}} = \frac{1660}{12.89} = 129 \text{ Atm.} \\ \text{oder} \quad p_k &= \frac{1450}{2185 \times 557 \cdot 10^{-6}} = \frac{1450}{12.17} = 119 \text{ Atm.} \end{aligned} \right\},$$

wonach $\log^{10} p_k = 2.110$ — 2.076 wird.

Aus den oben gefundenen Werten von γ erhält man auch den Ausdehnungskoeffizienten α , und zwar mit $T_k = 1660^\circ$ und 1450° abs.:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{0.560}{1660 - 0.560 \times 363} = \frac{0.560}{1457} = 384 \cdot 10^{-6} \\ \text{oder} \quad \alpha &= \frac{0.550}{1450 - 0.550 \times 363} = \frac{0.550}{1250} = 440 \cdot 10^{-6} \end{aligned} \right\},$$

während von HACKSPILL zwischen 40° und 140°C (Mitteltemperatur $90^\circ \text{C} = 363^\circ \text{abs.}$) angegeben wurde $339 \cdot 10^{-6}$. Auch hier liegt der erste Wert $38 \cdot 10^{-5}$ näher bei dem Experimentalwert $34 \cdot 10^{-5}$ (der wohl noch etwas erhöht werden muß, s. bei K und Na), als der zweite $44 \cdot 10^{-5}$.

Für die Dampfspannungen von Rubidium gibt HACKSPILL an:

$t=250$	292	305	330	333	340	346	350	353	356	365	367	698°C
$T=523$	565	578	603	606	613	619	623	626	629	638	640	971°a
$p=0.06$	0.98	1.46	2.66	2.95	3.29	3.67	4.0	4.25	4.57	5.51	6.14	760 m
$\log^{10} p = 0.778(-2)$	$0.991(-1)$	0.164	0.425	0.470	0.517	0.565	0.602	0.628	0.660	0.741	0.788	2.881

Da $\log^{10} p_k$ in Atm. = 2.110 — 2.076 , so ist dies in mm 4.991 — 4.957 , und wir finden weiter:

$\log^{10} p_k/p$	6.213	5.000	4.826	4.566	4.521	4.474	4.426	4.389	4.362	4.331	4.250	4.203	2.110
oder $= 6.179$	4.966	4.792	4.532	4.487	4.440	4.392	4.355	4.328	4.297	4.216	4.169	2.076	
$T_k/T - 1 = 2.174$	1.938	1.872	1.753	1.739	1.708	1.682	1.664	1.652	1.639	1.602	1.594	0.7096	
oder $= 1.772$	1.566	1.509	1.405	1.392	1.365	1.343	1.327	1.317	1.305	1.273	1.266	0.4933	
demnach $f^{10} = (2.86)$	2.58	2.58	2.60	2.60	2.62	2.63	2.64	2.64	2.64	2.65	2.64	2.97	$\rightarrow 4$
oder $= (3.49)$	3.17	3.18	3.22	3.22	3.25	3.27	3.28	3.29	3.29	3.31	3.29	4.21	$\rightarrow 4$

Auch hier ergibt sich die erste Wertereihe näher bei der Wahrheit liegend als die zweite. Da f bei T_s noch stark zunimmt, können die Werte jenseits 4.21 unmöglich unter dem Grenzwerte 4.25 (bei T_k) bleiben. Dieser Grenzwert ist nämlich $f_k = 8\gamma = 10.19$ — 9.79 , d. h. $f_k^{10} = 4.43$ oder 4.25 . Vielleicht liegt T_k etwas unter 1660°abs.

6. Cäsium. Schließlich das letzte Glied der Gruppe. Hier liegt der Tripelpunkt bei $28.25^\circ \text{C} = 301.3^\circ \text{abs.}$; der Siedepunkt bei $670^\circ \text{C} = 943.1^\circ \text{abs.}$ (RUFF und JOHANNSEN). Es muß also T_k liegen zwischen $301.3 \times 5^{1/3} = 1607$, $943.1 \times 1.7 = 1603$, im Mittel 1605°abs. ; und $301.3 \times 4^{2/3} = 1406$, $943.1 \times 1.5 = 1415$, im Mittel und abgerundet 1410°abs.

Für $\sqrt{T_k}$ findet man somit $40.06\text{—}37.55$; dies liefert $2\gamma = 2.522\text{—}2.427$, $\gamma = 1.26\text{—}1.21$. Der Wert von $\gamma : (1 + \gamma)$ wird $0.558\text{—}0.548$, so daß $\lambda = 0.924\text{—}0.931$ wird und $\varphi = 74.77\text{—}75.36$. Und für b_k finden wir:

$$\left. \begin{aligned} b_k &= \frac{2.522 \times 132.81}{2.061 \times 22412} = \frac{334.9}{46190} = 725 \cdot 10^{-5} \\ \text{oder} \quad b_k &= \frac{2.427 \times 132.81}{2.090 \times 22412} = \frac{322.3}{46840} = 688 \cdot 10^{-5} \end{aligned} \right\},$$

da $D_0 = 2.061\text{—}2.090$ ist. Für die Dichte beim Schmelzpunkt 28.25° gibt HACKSPILL nämlich an $D = 1.845$, so daß

$$\left. \begin{aligned} 1.845 &= D_0 \left(1 - 0.558 \frac{301.3}{1605} \right) = 0.895 D_0 \\ \text{oder} \quad &= D_0 \left(1 - 0.548 \frac{301.3}{1410} \right) = 0.883 D_0 \end{aligned} \right\}.$$

Für a_k finden wir:

$$\left. \begin{aligned} a_k &= \frac{1605 \times 72.5 \cdot 10^{-4}}{74.77} = \frac{116360}{74.77} \cdot 10^{-4} = 1556 \cdot 10^{-4} \\ \text{oder} \quad a_k &= \frac{1410 \times 68.8 \cdot 10^{-4}}{75.36} = \frac{97010}{75.36} \cdot 10^{-4} = 1287 \cdot 10^{-4} \end{aligned} \right\},$$

und hieraus $\sqrt{a_k} = 39.4\text{—}35.9 \cdot 10^{-2}$.

Für p_k berechnen wir:

$$\left. \begin{aligned} p_k &= \frac{1605}{2185 \times 725 \cdot 10^{-5}} = \frac{1605}{15.84} = 101 \text{ Atm.} \\ \text{oder} \quad p_k &= \frac{1410}{2185 \times 688 \cdot 10^{-5}} = \frac{1410}{15.08} = 94 \text{ Atm.} \end{aligned} \right\},$$

folglich $\log^{10} p_k = 2.01\text{—}1.97$.

Der Ausdehnungskoeffizient läßt sich berechnen aus

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{0.558}{1605 - 0.558 \times 337} = \frac{0.558}{1417} = 394 \cdot 10^{-6} \\ \text{oder} \quad \alpha &= \frac{0.548}{1410 - 0.548 \times 337} = \frac{0.548}{1225} = 447 \cdot 10^{-6} \end{aligned} \right\}.$$

Gefunden wurde zwischen 17° und 110°C (im Mittel $63.5^\circ \text{C} = 337^\circ \text{abs.}$) von ECKARD und GRÄFE (1900) der Wert $39 \cdot 10^{-6}$. Da diese experimentell gefundenen Werte beinahe überall etwas erhöht werden müssen, um in Übereinstimmung mit der normalen Ausdehnung bei höheren Temperaturen zu kommen, die durch γ gegeben ist (die älteren Werte von HAGEN für Cäsium liegen noch tiefer, nämlich im Mittel bei $345 \cdot 10^{-6}$), so ist es möglich, daß die kritische Temperatur von Cäsium zwischen 1605° und 1410°abs. liegt.

Ziehen wir deswegen die Dampfspannungen zu Rate. HACKSPILL hat gefunden:

$t=230$	244	272	308	315	330	333	350	362	397	670° C
$T=503$	517	545	581	588	603	606	623	638	670	943° abs.
$p=0.2$	0.29	0.99	2.58	3.18	4.27	4.45	6.72	9.01	15.88	760 mm
$\log^{10} p=0.301(-1)$	0.462 (-1)	0.996 (-1)	0.412	0.502	0.630	0.648	0.827	0.955	1.201	2.881

Für $\log^{10} p_k$ in mm finden wir 4.886—4.853, und es ist ferner:

$\log^{10} p_k/p=5.585$	5.424	4.891	4.475	4.384	4.256	4.238	4.059	3.923	3.686	2.006
oder =5.552	5.391	4.857	4.441	4.351	4.223	4.205	4.026	3.898	3.652	1.972
$T_k/T-1=2.191$	2.104	1.945	1.762	1.730	1.662	1.649	1.576	1.516	1.396	0.702
oder =1.803	1.727	1.587	1.427	1.398	1.338	1.327	1.263	1.210	1.104	0.495
also $f^{10}=2.55$	2.58	2.51	2.54	2.53	2.56	2.57	2.58	2.59	2.64	2.86 → 4.38
oder =3.08	3.12	3.06	3.11	3.11	3.16	3.17	3.19	3.22	3.31	3.98 → 4.22

Auch aus diesen Werten von f ergibt sich deutlich, daß die wahre kritische Temperatur zwischen 1605° und 1410° liegt. Die Grenzwerte von f bei T_k sind $f_k = 8 \gamma = 10.09-9.71$, also $f_k^{10} = 4.38-4.22$. Der Wert $f_s^{10} = 2.86$ liegt etwas zu weit von 4.38 ab; der Wert 3.98 liegt zu dicht dabei.

7. Rekapitulation dieser Gruppe. Nehmen wir nach dem Verlauf der Dampfspannungsfaktoren f die kritische Temperatur von Natrium zu 2000° abs. an, d. h. um $1/9$ des Unterschiedes zwischen 1970° und 1730° höher als der erste dieser Werte; ferner die von Kalium zu 1710°, d. h. um $2/7$ des Unterschiedes zwischen 1770° und 1560° abs. niedriger als 1770°; die von Rubidium zu 1590°, d. h. um $1/3$ des Unterschiedes zwischen 1660° und 1450° tiefer als 1660°; die von Cäsium zu 1510°, d. h. um $1/2$ des Unterschiedes zwischen 1605° und 1410° niedriger als der erste Wert; endlich die von Lithium auf Grund des Wertes von b_k (den wir zu $145 \cdot 10^{-5}$ annehmen) in der Mitte zwischen 2410° und 2700°, d. h. zu 2550°, so erhalten wir die folgende Übersicht.

	T_{tr}	T_s	T_k	$\frac{T_k}{T_r}$	$\frac{T_k}{T_s}$	γ	$b_k \times 10^5$	$V_{a_k} \times 10^3$	p_k (Atm.)	f Tr.-Sp.	f_k^{10}
Lithium	452	1450?	2550	5.6	1.76?	1.46	145	22.6	806	—	5.1
Natrium	371	1156	2000	5.4	1.73	1.35	266	26.9	343	2.9—3.5	4.7
Kalium	336	1035	1710	5.1	1.65	1.29	481	33.2	163	2.8—3.4	4.5
Rubidium	312	971	1590	5.1	1.64	1.25	579	35.1	126	2.8—3.4	4.4
Cäsium	301	943	1510	5.0	1.60	1.24	707	37.7	98	2.8—3.4	4.3

Dies sind die wahrscheinlichsten Werte, die aus den uns zur Verfügung stehenden Daten mit ziemlich großer Sicherheit sich ergeben. Die Unsicherheit wird höchstens 1—2% betragen.

Über die Werte von b_k bemerken wir hier nur, daß sie sich ungefähr verhalten wie 1 : 2 : 4 : 5 : 6. Es ist nl. $145 : 1 = 145$, $266 : 2 = 133$, $481 : 4 = 120$, $579 : 5 = 116$, $707 : 6 = 118$.

Aus den vor kurzer Zeit von K. ONNES bestimmten Werten von T_k und p_k beim Wasserstoff würde für b_k der Wert $59 \cdot 10^{-5}$ (für das Gramm-atom) folgen, d. h. gerade die Hälfte des Mittelwertes 118 bei K : 4, Rb : 5

und Cs: 6. Es wird also das Verhältnis der b -Werte von Wasserstoff bis Cäsium $1/2 : 1 1/4 : 2 1/8 : 4 : 5 : 6$.

Vielleicht werden die Verhältniszahlen bei Lithium und Natrium später bei genauerer Kenntnis einiger Daten auf 1 und 2 abgerundet werden müssen.

Und aus den Werten von $\sqrt{a_k}$, für die man abgerundet schreiben kann 23, 27, 33, 35, 37.5, ergibt sich wieder, daß alle diese Metalle als Atome mit den sehr erhöhten Valenzanziehungen auftreten. Wären sie zu Li_2 , Na_2 usw. verbunden, dann würden sich nur die „Rest“-Anziehungen (für das Grammatom) 3, 5, 7, 9, 11 gezeigt haben. Beim Lithium ist es möglich, daß noch undissoziierte Molekeln bei T_k vorhanden sind, worauf der anormal niedrige Wert von 23 hinweist; aber es ist auch möglich, daß dies nicht der Fall ist. Alle diese Fragen müssen vorläufig unbeantwortet bleiben, bis das ganze periodische System untersucht ist.

In folgenden Abhandlungen werden die Nebengruppe Cu-Ag-Au, sowie Mangan und die Eisen-Platingruppe behandelt werden.

Fontanivent sur Clarens (Schweiz), Juni 1917.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1917.

Nachschrift.

Die vorliegende Abhandlungsreihe ist im Zeitraum 1914–1917 abgefaßt, und wird später fortgesetzt werden, wenn erst einige nähere Auskunft über die Abhängigkeit von a und b von Temperatur und Volumen erhalten ist.

Viele wichtige Schlußfolgerungen sind nl. von dieser Veränderlichkeit abhängig. Bis jetzt ist noch sehr wenig davon bekannt, und ich habe mir deshalb die Aufgabe gestellt, die genannte Abhängigkeit möglicherweise zu erforschen. Schon 4 Berichte sind über diesen Gegenstand erschienen, aber die Sache ist äußerst schwierig, zumal es sich um die simultane Änderung von zwei Größen (a und b) handelt, so daß aus dem experimentellen Material fast nichts mit einiger Sicherheit über die Veränderlichkeit dieser beiden Größen jede für sich zu schließen ist.

Obgleich einige kleine oder größere Abänderungen am Inhalt der hier abgedruckten Abhandlungen vielleicht wünschenswert gewesen wären, so habe ich dennoch alles fast ungeändert gelassen, weil der Gegenstand sich noch zu viel im „Statu nascendi“ befindet. Es kommt mir vor, es sei besser erst später, nach Abschluß der Untersuchungen über diesen Gegenstand, eine ganz neue Redaktion (in Buchform z. B.) zu veranstalten.

Darum habe ich nur ganz kleine Änderungen vorgenommen; nur da, wo es unbedingt notwendig war. So mußten in der zweiten (grundlegenden) Abhandlung (S. 66ff.), welche zuerst im *Journal de Chimie physique* 14 (1916) erschienen ist, die verschiedenen Daten für H_2 und Ne gänzlich umgerechnet werden, weil die kritischen Temperaturen und Drucke dieser zwei Stoffe erst vor kurzem (von KAMERLINGH ONNES und seinen Mitarbeitern) definitiv bestimmt worden sind. Auch bei den Aminen sind viele Änderungen im Zahlenmaterial vorgenommen worden infolge der neueren Versuchen von BERTHOUD aus Neuchâtel, wodurch die Ab-

weichungen zwischen Theorie und Versuch, welche gerade bei diesen Körpern noch bestehen geblieben waren, jetzt zum größten Teil verschwunden sind.

Zum Schluß will ich ferner Herrn Prof. KOPPEL meinen aufrichtigen Dank abstaten für die recht gute Übersetzung der ursprünglich in Holländischer Sprache erschienenen Abhandlungen, welche die Redaktion der Zeitschrift für anorg. u. allg. Chemie freundlichst in ihrer Zeitschrift aufgenommen hat.

La Tour de Peitz près Vevey (Schweiz), 26. Juli 1918.