Ueber die Molekularassociation flüssiger Körper;

von

W. Vaubel.

Vor einiger Zeit hat J. Traube¹⁾ eine Zusammenstellung von allen den Methoden gegeben, welche zur Bestimmung der Molekulargrösse homogener Flüssigkeiten dienen. Von den dort erwähnten Bestimmungsarten sind wohl am brauchbarsten die capillarimetrische Methode von Eötvös, Schiff, Ramsay und Shields, die thermische Methode, die auf der Trouton'schen Regel $\frac{m\varrho}{T} = \text{const.}$ beruht, wo $m\varrho$ die molekulare Verdampfungstemperatur und T die absolute Siedetemperatur bedeuten. Es folgt die osmotische Methode, die von van't Hoff begründet wurde. Beckmann, Fuchs und Gernhardt stellten hierfür folgende Gleichung

$$\frac{n}{m} \frac{T_1 - T}{p} = 0,00096 \quad T$$

auf, wo T und T_1 die absoluten Siedetemperaturen von Lösung und Lösungsmittel, n das Molekulargewicht des gelösten Stoffes und p der Procentgehalt ist. Die Constante (0,00096) ist für associirte Stoffe meist kleiner, grösser nur dann, wenn, wie bei Ameisensäure und Essigsäure, die Molekularcomplexe unzersetzt in Dampfform übergehen. Als weitaus einfachste und zuverlässigste bezeichnet J. Traube die von ihm begründete molekularvolumetrische Methode, bei der eine einzige Bestimmung des spec. Gew. zur Bestimmung des Associationsfactors genügt.

Eine andere Art der Methode zur Bestimmung der Association aus der Verdampfungswärme lässt sich mittelst der von mir für die Dissociationswärme der Elementarmoleküle berechneten Verhältnisszahlen²⁾ aufbauen. Bei den Elementarmolekülen kommen gleichartige Bestandtheile zur Trennung. Dasselbe ist aber auch für die associirten Moleküle von zusammengesetzten Körpern der Fall.

¹⁾ Ber. 30, 265.

²⁾ Dies. Journ. [2] 55, 542.

Die zur Trennung von Cu_2 , Hg_2 und J_2 berechneten Zahlen stehen, wie ich schon früher berichtete, im Verhältniss der Atomgewichte:

$$\text{Cu}_2 : \text{Hg}_2 : \text{J}_2 = 63 : 200 : 127 = 72 : 228 : 142,5.$$

Die Zahlen für Cu_2 und Hg_2 waren aus den Differenzen der Bildungswärmen der Oxydverbindungen berechnet worden.

Die Zahl für die Dissociationswärme für J_2 war dagegen von Boltzmann¹⁾ berechnet worden. Eine gleiche Verhältnisszahl ergibt sich für die Dissociationswärme von N_2O_4 , so dass wir also folgende Werthe haben:

$$\text{Cu}_2 : \text{Hg}_2 : \text{J}_2 : \text{N}_2\text{O}_4 = 63 : 200 : 127 : 46 = 72 : 228 : 142,5 : 52,5 : 142,5 : 127 = 1,122.$$

Diese vorzügliche Uebereinstimmung lässt wohl den weiteren Schluss zu, dass bei sämmtlichen associirten Körpern die Dissociationswärme im directen Verhältnisse zum Molekulargewicht steht. Dies müsste sich aber dann speciell in der Verdampfungswärme offenbaren.

Die Verdampfungswärme setzt sich aus zwei Factoren zusammen. Einmal kommt die Arbeit in Betracht, welche zur Ueberwindung des Atmosphärendrucks geleistet werden muss, wenn der betreffende Körper in Dampfform übergeht. Der andere Theil der Verdampfungswärme dient zur Zerlegung der complexen Moleküle.

Der für die eigentliche Verdampfung zu verwendende Betrag lässt sich leicht bestimmen.²⁾ „Die Arbeit bei der Ausdehnung eines Körpers ist nämlich gegeben durch das Produkt $p \Delta v$, wo p der Druck und Δv die Zunahme des Volums ist. Für eine Gasmenge, welche einem Grammmolekulargewicht entspricht, ist der Werth des Produkts für die Volumzunahme von 0° auf 1° oder die Grösse $\alpha p_0 v_0 = 84688 \text{ Grm.-Cm.}$ in Gewichtsmaass oder zwei Calorien in Wärmemaass. Da

¹⁾ Wied. Ann. 246, 233 u. 253; 254, 509.

²⁾ Ostwald, 1, 346.

nun in der bekannten Gasgleichung $p v = R T$ die Grösse $R = \alpha p_0 v_0$ ist, so folgt, dass in Wärmemaass $p v = 2 T$ cal. zu setzen ist. Das Produkt $p v$ stellt die gesammte äussere Arbeit dar, welche verrichtet wird, wenn ein Gas aus flüssigen oder festen Stoffen, deren Volumen gegen das des Gases verschwindend klein ist, entsteht. Es ist von dem Drucke unabhängig, da nach dem Boyle'schen Gesetze das Produkt $p v$ bei gegebener Temperatur constant ist, und wächst, wie aus der Formel $p v = 2 T$ ersichtlich, proportional der absoluten Temperatur.“

„Nun ergibt sich die Wärmemenge, welche ein Molekulargewicht oder 18 Grm. Wasser verbrauchen, wenn sie bei 100° aus dem flüssigen Zustande in den gasförmigen übergehen, gleich 9650 cal. Die entsprechende äussere Arbeit $2 T$ beträgt aber, da der Siedepunkt des Wassers in absoluter Zählung bei $273 + 100 = 373^{\circ}$ liegt, nur 746 cal., also nur einen kleinen Bruchtheil davon. Daraus geht hervor, dass ausser der äusseren Arbeit bei der Verdampfung der Flüssigkeiten eine sehr bedeutende innere Arbeit zu leisten ist.“

Diese innere Arbeit kann aber, da die Cohäsion der flüssigen Körper eine sehr geringe ist, nur darin bestehen, dass bei der Verdampfung Molekularcomplexe zerlegt werden. Es entsteht nun die Frage, wird diese Zerlegung erst bei der Verdampfung selbst vor sich gehen, oder findet schon bei niederer Temperatur eine mit Erhöhung der Temperatur zunehmende, theilweise Dissociation der Molekularassociationen statt. Wir haben Ursache zu der Annahme, dass dies letztere thatsächlich der Fall ist. Boltzmann¹⁾ hat auf Grund der Molekulartheorie eine Rechnung ausgeführt, wonach etwa die Hälfte der Wärme, welche den festen Körpern zugeführt wird, innere Arbeit leistet. Nach der Annahme von Clausius folgt die wahre specifische Wärme, d. i. diejenige Wärmemenge, welche nur zur Temperaturerhöhung und nicht zur inneren oder äusseren Arbeit verbraucht wird, dem Gesetze von Dulong und Petit und ist von dem Aggregat- und Verbindungszustand unabhängig.

Hiernach liesse sich also mit Hülfe des Dulong-Petit'schen

¹⁾ Wien. Acad. 63, II. 1823.

Gesetzes berechnen, wie gross die Wärmemenge ist, welche bei Erhöhung der Temperatur zur Zerlegung von Molekülcomplexen verwendet wird. Nehmen wir auch hier wieder das Wasser zum Beispiel. Die specifische Wärme desselben ist gleich 1, die Molekularwärme beträgt daher 18. Es müssten also bei dem flüssigen Wasser ca. $\frac{2}{3}$ der zugeführten Wärme zu innerer Art verwendet werden. Für die Temperaturerhöhung von 1° auf 100° wird der gesammte für innere Arbeit zu verwendende Betrag gleich $100 \cdot 11,4 = 1140$ Grm. cal. oder gleich 11,4 mittleren Cal. Fügen wir dies zu der reducirten Zahl 89,02 hinzu, so erhalten wir 100,42, welcher Werth späterhin näher besprochen werden soll.

Der neue Weg, den wir zur Bestimmung des Associationsfactors von flüssigen Körpern einschlagen, ist also darauf gegründet, dass wir die zur Trennung gleichartiger Bestandtheile zu berechnenden Werthe — was nach der vorher angeführten Weise geschieht, — mit der eigentlichen Verdampfungswärme in Connex setzen. Die Grösse der Molekularassociation lässt sich also leicht in der Weise bestimmen, dass wir mit der im directen Verhältniss zum Atom- oder Molekulargewicht stehenden Zerlegungswärme in die eigentliche Verdampfungswärme dividiren. Die so erhaltene Zahl giebt uns an, wie viel Moleküle, bez. Atome von einem anderen getrennt worden sind beim Uebergang in den Dampfzustand. Wir erhalten also die eigentliche Grösse der durchschnittlichen Anzahl der Moleküle, indem wir zu dem betreffenden Quotienten eines hinzufügen.

Ehe wir nun zu den praktischen Ergebnissen unserer Theorie übergehen, wollen wir die Frage behandeln, ob die Schmelzwärme unter denselben Gesichtspunkten etwa zur Bestimmung der Molekulargrösse fester Körper verwendbar ist. Bei den festen Körpern spielt offenbar die Cohäsionskraft eine sehr grosse Rolle, während dies bei den Flüssigkeiten ein zu vernachlässigender Factor ist. Cohäsion und Affinität sind beide Kräfte, die nur auf kleine Entfernungen wirken, wobei unter Affinität auch die zwischen den einzelnen Molekülen der Molekülcomplexe wirkende Kraft zu verstehen ist. Wie gross der für Ueberwindung der Cohäsionskraft oder für molekulare Dissociation zu verwendende Betrag der Arbeitsleistung ist, lässt sich jedoch zunächst wohl kaum

entscheiden, und kann somit die Frage nach der Molekulargrösse fester Körper von unserem Gesichtspunkte aus vorerst nicht gelöst werden.

Die aus meiner Theorie sich ergebenden Werthe sind nun in der Weise geordnet, dass zunächst die Elemente, dann die anorganischen Verbindungen und hierauf die organischen Körper besprochen werden.

Die Eintheilungen der Tabellen ergeben sich aus den Ueberschriften. In der siebenten Reihe befindet sich die Grösse, welche man bei Multiplication des Molekulargewichts mit der aus den vorher angegebenen Werthen für Cu, Hg, J und NO_2 berechneten Zahl 1,122 erhält. Die achte Reihe enthält den Quotient aus VI/VII, die neunte endlich giebt den durchschnittlichen Gehalt der betreffenden Moleküle an Atomen und zwar, wie schon vorher erwähnt wurde, für den flüssigen Zustand in der Nähe des Siedepunktes. Hinsichtlich der in der vierten Reihe angeführten molekularen Verdampfungswärmen ist noch zu bemerken, dass alle mit (Tr.) bezeichneten Zahlen nach der Trouton'schen Regel berechnet worden sind und zwar nach der Gleichung $MVW = 0,225 T$. Der Factor 0,225 wurde aus der molekularen Verdampfungswärme des Broms berechnet. In Betreff der für Phosphor, Arsen und Antimon angeführten Zahlen möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass bei diesen vielleicht der Factor 0,225 zu niedrig angenommen wurde, da sich derselbe z. B. für das achttatomige Gasmolekül des Schwefels zu 1,280 berechnet. Berücksichtigt man noch die für das einatomige Quecksilbermolekül geltende Zahl 0,17, so liegt anscheinend eine mit Erhöhung der Atomzahl stattfindende Zunahme des betreffenden Factors vor. Man könnte aus den vorliegenden Daten folgende Regel ableiten:

Für ein einatomiges Gasmolekül gilt die Gleichung:

$$a + \frac{a}{10} = 0,17 + 0,017 = 0,187 \quad \begin{array}{l} \text{Gefunden:} \\ 0,17 (\text{Hg}). \end{array}$$

Für ein zweiatomiges Gasmolekül:

$$a + \frac{4a}{10} = 0,17 + 0,068 = 0,238 \quad \begin{array}{l} \text{Gefunden:} \\ 0,225 (\text{Br}). \end{array}$$

Für ein achttatomiges Gasmolekül:

$$a + \frac{64a}{10} = 0,17 + 64 \cdot 0,017 = 1,258 \quad \begin{array}{l} \text{Gefunden:} \\ 1,28 (\text{S}). \end{array}$$

Zunächst ist die Frage über die allgemeine Gültigkeit dieser Regel noch eine offene. Deshalb wurde für die vieratomigen Gasmoleküle von P, As und eventuell auch Sb vorerst der Factor 0,225 als der richtigere angenommen. Das Gleiche gilt für einatomigen Gasmoleküle der Metalle. Für Ameisensäure und Essigsäure, die als complexe Moleküle in den Dampfzustand übergehen, werden ebenfalls kleinere Werthe (0,12, 0,13) erhalten.

Wie die Tabelle zeigt, ergeben sich für Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff die Werthe 3,8; 2,43; 2,52 für die betreffenden Flüssigkeitsmoleküle beim Siedepunkt. Besonders auffallend ist der für Wasserstoff gefundene Werth 3,8. Für die Richtigkeit der betreffenden Zahlen kann ich zunächst nicht einstehe, da einmal die Allgemeingültigkeit der Trouton'sche Regel noch nicht sicher erwiesen ist, vielmehr dieselbe, wie ich vorhin zeigte, wahrscheinlich modificirt werden muss, dann aber gerade bei diesen Elementen eher Ausnahmen zu erwarten sind als bei anderen.

Vielleicht ist eine kurze Betrachtung wenn auch von rein hypothetischem Charakter über das Molekül des „flüssigen“, bzw. festen Kohlenstoffs von Interesse. Nach der Trouton'schen Regel berechnet sich unter der Annahme von 2000° als Siedepunkt:

$$MVW = 2273 \cdot 0,225 = \text{ca. } 511 \text{ K.}$$

Setzen wir weiter voraus, das Molekül des gasförmigen Kohlenstoffs sei einatomig, so ergibt sich für das Molekül des „flüssigen“ Kohlenstoffs die Zahl 39. Immerhin bestätigt dieses Resultat die auch durch andere Gründe gestützte Annahme von der beträchtlichen Molekulargrösse dieses Elementes in festem oder eventuell flüssigem Zustande.

Aehnliches gilt für Bor und Silicium.

Für das Chlor wurde durch die Bestimmungen der Dampfdichte durch E. Ludwig¹⁾, V. Meyer²⁾, J. M. Crafts³⁾ und wiederum V. Meyer⁴⁾ von 200° ab für das Gasmolekül die Formel Cl₂ gefunden; bei den höchsten Temperaturen scheinen

¹⁾ Ber. 1, 232.

²⁾ Das. 12, 1428.

³⁾ Compt. rend. 90, 183.

⁴⁾ Ber. 13, 400, 1721. Pyroch. Unters. 46 u. 54.

A) Elemente.

I. Formel für Dampfzustand	II. Molekular- gewicht	III. Siedepunkt	IV. Molekulare Ver- dampfungs- wärme	V. Abzug für äußere Arbeit	VI. Restbetrag für innere Arbeit	VII. Molekular- gewicht $\times 1,122$	VIII. Quotient aus VI/VII	IX. Durchschnitt- liche Anzahl der Atome
H ₂	2	-243,5°	6,75 (Tr.)	0,6	6,15	2,24	2,8	3,8
O ₂	32	ca. -200°	16,43 (Tr.)	1,46	14,97	35,90	0,43	2,43
N ₂	28	-193°	18,00 (Tr.)	1,60	16,40	31,42	0,52	2,52
Cl ₂	71	-33,6°	54,00 (Tr.)	4,78	49,22	79,66	0,62	2,62
Br ₂	160	60°	72,96	6,66	66,3	179,52	0,37	2,37
J ₂	254	über 200°	61,21	11,56	49,75	285	0,19	2,19
S ₈	256	448°	926,72	14,40	912,32	287,32	3,18	11,18
P ₄	125	287°	64,58 (Tr.)	11,20	53,38	140,25	0,38	4,38
As ₄	300	ca. 564°	188,3 (Tr.)	16,74	161,56	336,60	0,48	4,48
Sb ₄	480	ca. 1437°	384,7 (Tr.)	34,20	350,50	538,56	0,65	4,65
Na	23	ca. 861°	254,2 (Tr.)	22,68	231,52	25,81	8,96	9,96
Hg	200	357°	124	12,60	111,4	224,4	0,496	1,496
Zn	65	929,6°	270,6 (Tr.)	24,10	246,50	72,93	3,35	4,35
Mg	24	1100°	308,9 (Tr.)	27,46	281,44	26,98	10,45	11,45
Pb	206,5	ca. 1450°	387,7 (Tr.)	34,46	353,24	231,69	1,52	2,52
Su	117,5	ca. 1450°	387,7 (Tr.)	34,46	353,24	131,84	2,68	3,68
Bi	208	ca. 1700°	443,9 (Tr.)	39,46	404,48	233,38	1,73	2,73

sich allmählich einatomige Moleküle zu bilden. Bei niederer Temperatur wird die Dichte in Folge der Abweichungen des Chlors von den Gasgesetzen stetig grösser. Die von mir für das flüssige Chlor berechnete Molekulargrösse $\text{Cl}_{2,62}$ dürfte mit den bis jetzt bekannten Thatsachen, wozu auch die Analogie mit Brom und Jod zu rechnen ist, in guter Uebereinstimmung sein.

Für Brom hat H. Jahn¹⁾ die Dampfdichte bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

Temp.	102,6°	131,9°	175,6°	210,3°	227,9°.
Luft = 1	5,728	5,640	5,604	5,546	5,524.
Sauerstoff = 32	165,7	163,2	162,2	160,5	159,7.

Da das doppelte Atomgewicht für das Brom 159,93 beträgt, so spricht diese Bestimmung dafür, dass wie event. beim Chlor bei der niederen Temperatur noch einige Moleküle von mehr als 2 Atomen vorhanden sind. Bei höherer Temperatur sinkt diese Zahl, erreicht bei 227,9° den für Br_2 stimmenden Werth und fällt nach Versuchen von V. Meyer und H. Züblin²⁾ sowie V. Meyer und C. Langer³⁾ bis auf 100,7 bei Weissgluth (1400°—1500°).

Nach den Bestimmungen von Aston und Ramsay⁴⁾ aus der molekularen Oberflächenenergie ergab sich für das Brom bis zu 46° das Molekulargewicht zu 202,8 statt 160, also $\text{Br}_{2,231}$, während die nach meiner Theorie für die Siedetemperatur berechnete Zahl in naher Uebereinstimmung damit $\text{Br}_{2,37}$ ergibt.

Für das Jod wurde nach den Bestimmungen der Dampfdichte von V. Meyer⁵⁾, Crafts und V. Meyer⁶⁾ beobachtet, dass das Molekül bei niederer Temperatur aus 2 Atomen besteht, bei höherer aber (von 700° an), sowie bei Verminderung des Drucks⁷⁾ in einatomige Moleküle übergeht, so dass bei ca. 1400° nur einatomige Moleküle bestehen.

Die Molekulargewichtsbestimmungen des Jods in Lösung

¹⁾ Wien. Mon. 1832. 176.

²⁾ Ber. 13, 405. 1880.

³⁾ Das. S. 394. 1880.

⁴⁾ Chem. News 69, 57—58.

⁵⁾ Pyroch. Untersuchung. 24.

⁶⁾ Ber. 13, 851. 1880; Compt. rend. 92, 39. 1881.

⁷⁾ Troost u. Deville.

durch Messung des Gefrierpunktes und der Dampfspannung hatten zu verschiedenen Werthen geführt. Aus den Beobachtungen von Paternò und Nasini, von Loeb und von Gauthier und Charpy schien hervorzugehen, dass die Molekulargrösse des Jods in den verschieden gefärbten Lösungen thatsächlich in den Grenzen J_4 — J_2 schwankt, während die Untersuchungen von Beckmann, Hertz und Nernst für die Constanz der Molekulargrösse J_2 sprechen. Diese Untersuchungen wurden von G. Krüss und E. Thiele¹⁾ mit grosser Sorgfalt sowohl nach der Siedepunkts- als auch der Gefrierpunktsbestimmungsmethode wiederholt, indem sie als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Aether, Alkohol und Eisessig wählten und die Versuche bis zu den möglichst starken Concentrationen fortsetzten. Im Allgemeinen wurden stets Werthe erhalten, die für J_2 sprachen. Eisessiglösungen zeigten Abweichungen, dieselben erklären sich jedoch aus der geringen Löslichkeit des Jods in diesem Lösungsmittel. In Benzollösung wurden bei stärkerer Concentration mittelst der Gefriermethode Werthe gefunden, die annähernd J_3 entsprachen; dasselbe hatten Paternò und Nasini beobachtet, was wahrscheinlich nicht auf dem Vorhandensein grösserer Molekül-complexe, sondern auf der Bildung „fester Lösung“ beruht. Auch wurden nach der Siedemethode Werthe gefunden, die für J_2 sprechen. Nach weiteren Untersuchungen und Betrachtungen über die Beziehungen zwischen den Farben der Jodlösungen und dem Brechungsvermögen des Lösungsmittels, der Farbenänderung der Jodlösungen durch Aenderung der Temperatur sowie über das Verhalten von Molekularverbindungen im Allgemeinen in Bezug auf den Gefrierpunkt und Siedepunkt ihrer Lösungen kommen Krüss und Thiele zu dem Schlusse, dass die violetten Lösungen nur Moleküle J_2 enthalten, die braunen aber complicirtere $(J_2)_2$. Ein solcher Molekülcomplex wird nach dem Verfahren der Gefrier- und der Siedemethode einen Werth ergeben, welcher dem einfachen Molekül entspricht, während er combinirt auf die Farbe der Lösung wirkt. Beispiele hierfür sind noch die Pikrinsäureverbindungen, welche bezüglich des osmotischen Drucks sich

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 7, 52—81. 1894. (Siehe auch Literatur.)

in Lösung wie getrennte Moleküle verhalten, bezüglich der Absorptionsspectren aber wie mindestens zum Theil ungetrennte Complexe. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der von Behrend entdeckten Doppelverbindung von Nitrobenzylisobenzaldoxim und Benzylisonitrobenzaldoxim sowie bei conc. Jodkadmiumlösungen, welche nach Hittorf grössere Molekular-complexe dieses Salzes enthalten, bei Gefrierpunktsbestimmungen jedoch Werthe für CdJ_2 ergeben. Die Auffassung von J_2 -Complexen wird noch gestützt durch die Beobachtung, dass in den Jodadditionsprodukten der Jodide quaternäre Basen stets Moleküle J_2 und nie einfache Atome oder Moleküle mit einer ungeraden Zahl von Jodatomen als Componenten enthalten sind.

Wie die Tabelle zeigt, ergibt sich aus meinen Berechnungen als Associationsfactor beim Siedepunkt die Zahl 2,19, was mit den vorher erwähnten Ausführungen nicht in Widerspruch steht.

Für den Schwefel sind im Gaszustande nach Untersuchungen von Dumas¹⁾, von Mitscherlich²⁾, von Bineau, von Deville und Troost, V. Meyer³⁾, H. Biltz⁴⁾ und H. Biltz und V. Meyer⁵⁾ bei niedriger Temperatur (468°) Moleküle S_7 — S_8 anzunehmen, während bei höherer Temperatur ein allmählicher Zerfall bis zu S_2 bei 1719° stattfindet. In Schwefelkohlenstofflösung fand E. Beckmann⁶⁾ nach der Siede- und Gefriermethode das Molekül S_8 ; den gleichen Werth erhielten J. Hertz⁷⁾, Sakurei und Helff. Indessen fanden Orndorff und Terrasse⁸⁾ nach der Siedemethode für Toluol und Schwefelkohlenstoff Zahlen, die mehr S_2 entsprechen, während für Flüssigkeiten, deren Siedepunkt höher liegt als der Schmelzpunkt des Schwefels, z. B. in Xylol, Phenetol, Phenol und Naphtalin Werthe gefunden werden, die für S_8 sprechen. Eine Lösung von Schwefel in Schwefelchlorür zeigte Werthe, die dem Molekül S_2 zukommen. Versuche nach der kryoskopischen Methode

¹⁾ Ann. chim. 50, 178 u. Pogg. Ann. 21, 559.

²⁾ Pogg. Ann. 29, 217.

³⁾ Ber. 21, 2774.

⁴⁾ Zeitschr. phys. Chem. Ch. 2, 290.

⁵⁾ Das. 4, 266.

⁶⁾ Das. 5, 76.

⁷⁾ Das. 6, 358.

⁸⁾ Am. Chem. J. 18, 173—207. 1896.

in Naphtalin ergaben die Formel S_7 und in Diphenyl S_8 . Jedoch sind diese Werthe nicht sicher, weil die Temperatur der Ausscheidung des Lösungsmittels zu nahe an den kryohydratischen Punkten liegt.

Die von mir gegebene Zahl ist $S_{11,18}$, sie lässt sich insofern in Uebereinstimmung mit den oben angeführten Werthen bringen, als man annehmen kann, dass neben 10 Mol. S_8 je 1 Mol. S_{32} vorhanden ist.

Für Selen¹⁾ und Tellur¹⁾ wurden für Se_2 — Se_3 , bzw. Te_2 — Te_3 sprechende Dampfdichten gefunden. Die Berechnungen der Molekulargrösse für das Flüssigkeitsmolekül in der Nähe des Siedepunktes ergeben ebenfalls Werthe, die für Se_3 , bzw. Te_3 annähernd stimmen.

Hinsichtlich des Phosphors ist durch die Untersuchungen von Dumas²⁾, Deville und Troost³⁾, V. Meyer⁴⁾, V. Meyer und J. Mensching und V. Meyer und H. Biltz⁵⁾ nachgewiesen, dass das Dampfmolekül aus 4 Atomen besteht, erst bei 1708° wurde von den zuletzt erwähnten Forschern eine Zahl gefunden, die für P_3 spricht. Auch nach der Gefrierpunktsbestimmungs- und der Siedemethode wurden Werthe beobachtet⁶⁾, die für Lösungen das Molekül P_4 verlangen. Nach meinen Berechnungen ergibt sich unter Zugrundelegung der Trouton'schen Formel das Molekül $P_{4,38}$ in guter Uebereinstimmung mit den vorherangeführten Werthen, sowie mit den von Aston und Ramsay⁷⁾ beobachteten, welche aus der molekularen Oberflächenenergie die Zahl P_4 bestimmten.

In Bezug auf Arsen und Antimon ist zu bemerken, dass deren Dampfdichten annähernd zu 4—3 gefunden⁸⁾ wurden. Die von mir unter Zugrundelegung der unveränderten Trouton'schen Regel gefundenen Zahlen entsprechen den Formeln $As_{4,48}$ und $Sb_{4,65}$, wobei bei beiden das Dampfmolekül zu 4 Atomen angenommen wurde.

¹⁾ Ann. chim. 58, 273.

²⁾ Das. 49, 210.

³⁾ Ber. 14, 1455.

⁴⁾ Götting. Nachr. 1887. 258.

⁵⁾ Zeitschr. phys. Ch. 4, 259.

⁶⁾ E. Beckmann, Zeitschr. phys. Ch. 5, 76; J. Hertz, das. 6, 358.

⁷⁾ Chem. News 69, 57.

⁸⁾ Vergl. V. Meyer u. H. Biltz, Zeitschr. phys. Ch. 4, 262.

Die bisher für die Dampfdichten der Metalle gefundenen Zahlen zeigen, dass diese Stoffe im dampfförmigen Zustande einatomig sind, und zwar sind dies: Hg, Cd, Zn, Na, K. Für die Einatomigkeit des Hg sprechen auch noch die Versuche von Kundt und Warburg¹⁾, die für das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck und constantem Volumen einen Werth erhielten, wie er theoretisch für einatomige Gase voraus berechnet war.

Auch für die Bestimmung der Anzahl der Atome in den Molekülen der flüssigen Metalle, bzw. in Lösungen liegen zahlreiche Untersuchungen vor. So fand W. Ramsay²⁾ bei Bestimmung der Dampfdrucke von Amalgamen Zahlen, welche für die Einatomigkeit folgender Metalle in der Quecksilberlösung sprechen: Li, Ba, Mg, Zn, Cd, Ga, Tl, Sn, Pb, Bi, Mn, Ag, Au. Dagegen wurden bei Na, K und Ca Zahlen gefunden, die nur dem halben Atomgewicht entsprechen. Ausserdem ist bei Al und Sb ausgesprochene Neigung zur Bildung grösserer Metallcomplexe vorhanden.

Für die Einatomigkeit der Metalle in Lösung sprechen die Resultate, welche Tammann³⁾ bei Untersuchung der Gefrierpunktserniedrigung des Hg durch die Metalle erhielt. Lösungen in Natrium gaben Erscheinungen, welche noch keine einfache Deutung zulassen. Weiterhin haben Heycock und Neville⁴⁾ Untersuchungen in dieser Richtung ausgeführt, indem sie andere Metalle als Lösungsmittel nahmen. In Sn fanden sie regelmässige, für die Einatomigkeit sprechende Erniedrigungen für alle Metalle ausser In und namentlich Al, welche hier die Neigung zur Bildung zusammengesetzter Moleküle zeigen. Die weitere Ausdehnung der Versuche auf Bi, Cd, Pb ergab für Pb, Tl, Hg, Sn, Pd, Pt, Cd, Au, Na, Ag bei Anwendung von Bi als Lösungsmittel Werthe, die den theoretischen nahe sind, wenn ein Atomgewicht der Metalle aufgelöst wird. Zn und Cu gaben niedrigere Werthe, As nur $\frac{1}{3}$ des theoretischen, während Sb hier wie gegenüber Sn einen

¹⁾ Pogg. Ann. 127, 497; 135, 337, 527.

²⁾ Chem. Soc. 1889. 521; Zeitschr. phys. Ch. 3, 351.

³⁾ Zeitschr. phys. Ch. 3, 441.

⁴⁾ Chem. Soc. 1889. 666; 1890. 376 u 158; Chem. News 1893, 68, 304; 1896/97, 176, 60.

grösseren Werth ergab, als die Theorie verlangt. In Cd gaben den theoretischen Werth: Sb, Pt, Bi, Sn, Na, Pb, Tl; andere Metalle, unter ihnen Hg und Zn, zeigten niedrigere Werthe; für As wurde wieder nur $\frac{1}{3}$ der Theorie erhalten. Noch geringer ist die Anzahl der Metalle, deren Atomgewicht in Pb gelöst die berechneten molekularen Erstarrungspunktserniedrigung hervorruft. Es sind dies: Au, Pd, Ag, Pt, Cu; dagegen geben Hg, Bi, Cd nur die Hälfte des theoretischen Werthes, verhalten sich also wie zweiatomig, während Sn hiernach sogar vieratomig erscheint. Für Tl als Lösungsmittel wurde eine Erhöhung des Gefrierpunktes durch Pb constatirt; Au, Ag und Pt gaben den richtigen Werth.

Einige der hier auftretenden Anomalien lassen sich vielleicht durch die Natur des ausgeschiedenen Metalls (feste Lösung) sowie eventuell durch isomorphe Mischung (Küster) erklären. Vor allem scheinen die Edelmetalle ausgesprochene Einatomigkeit auch hier zu besitzen, As und Sb dagegen Mehrwerthigkeit.

Die Einatomigkeit des Molekularzustandes gelöster Metalle bestätigen auch noch die Untersuchungen von G. Meyer¹⁾ über die elektromotorische Kraft einer Kette, die aus zwei verschieden concentrirten Lösungen desselben Metalls in Hg gebildet ist. Er fand diese Annahme als richtig für Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Na.

Diese Versuche insgesamt sprechen zum Theil für die Einatomigkeit der Metalle in Lösungen, zum Theil für die Mehrwerthigkeit; so wurde Mehrwerthigkeit für In und Al in Sn, Zn, Cu und As in Bi, Hg, Zn und As in Cd nachgewiesen. Hg, Bi und Cd verhalten sich in Pb wie zweiatomig, während Sn hiernach sogar vieratomig erscheint. Diese Beobachtungen deuten, abgesehen von den oben erwähnten, mitunter gezwungenen Erklärungsversuchen für einzelne Ergebnisse darauf hin, dass thatsächlich in den flüssigen, bezw. festen Metallen Melekülcomplexe vorhanden sind.

Die von mir berechneten Werthe sprechen in Uebereinstimmung mit dem vorher Gesagten für die Vierwerthigkeit des Zinns, sowie die Mehrwerthigkeit von Arsen, Antimon und

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 7, 477.

Blei. Auch für Quecksilber wurden einmal Werthe beobachtet, (Lösung in Cd), die für Mehratomigkeit des Moleküls sprechen. Auffallend hoch erscheinen die von mir für Natrium und Magnesium berechneten Zahlen.

Der für das flüssige Quecksilber in der Nähe des Siedepunktes angegebene Atomwerth 1,49 lässt sich nur so deuten, dass bei niederer Temperatur das betreffende Molekül wenigstens zweiatomig ist. Ein Theil der zur Temperaturerhöhung zugeführten Wärme müsste alsdann bereits zur theilweisen Zerlegung des Moleküls verbraucht werden. Da nun nach Clausius die wahre specifische Wärme, d. h. der zur Temperaturerhöhung verwendete Antheil dem Gesetze von Dulong und Petit folgen soll, die specifische Wärme des Quecksilbers von 0,0334 bei 5°—36° bis 0,03192 bei 40°—78° abnimmt, so ergibt sich, dass bei Zugrundelegung dieser Zahlen des von allen Elementen am besten hierzu geeigneten Quecksilbers sowie unter der Berücksichtigung, dass ein Theil der specifischen Wärme für innere Arbeit verbraucht wird, die Forderung, dass als maassgebendes Produkt beim Dulong-Petit'schen Gesetze nicht die Zahl 6,4, sondern nur 6,09 anzusehen ist.

Von den anorganischen Verbindungen betrachten wir zunächst das Wasser. Für dasselbe fand J. F. Eykmann¹⁾ in Phenollösung die Molekularformel H_2O , in p-Toluidinlösung dagegen die Formel H_4O_2 . Dieselbe Molekulargrösse kommt dem Wasser auch in der Form von Krystallwasser zu, wie durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung einerseits

der krystallisirten p-Oxybenzoësäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1)OH \\ (4)COOH \end{smallmatrix}$, H_2O

und andererseits der wasserfreien Säure in p-Toluidin nachgewiesen wurde. Unter Zugrundelegung der van't Hoff'schen Gesetze der Lösungen leitete J. Walker²⁾ aus thermodynamischen Grundsätzen eine Gleichung ab, welche die Schmelzwärme von Stoffen zu berechnen gestattet. Er fand bei Anwendung derselben auf eine wässrige p-Toluidinlösung die Schmelzwärme des p-Toluidins = 44,5 cal., während sie direct zu 39 cal. bestimmt wurde. Bei der Berechnung der Schmelzwärme des Eises mit Hülfe einer Lösung von Wasser in

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 4, 510.

²⁾ Das. 5, 197.

B) Anorganische Verbindungen.

I. Formel für Dampfzustand	II. Molekular- gewicht	III. Siedepunkt	IV. Molekulare Ver- dampfungs- wärme	V. Abzug für äußere Arbeit	VI. Restbetrag für innere Arbeit	VII. Molekular- gewicht × 1,122	VIII. Quotient aus VI/VII	IX. Durchschnitt- liche Anzahl der Atome
H ₂ O	18	100°	96,48	7,46	89,02	20,20	4,4	5,4
NH ₃	17	-38,5°	5,03	4,7	0,33	19,07	0,02	1,02
SO ₂	64	-8°	59,0	5,3	55,70	71,81	0,78	1,78
CO ₂	44	-78°	24,8	3,9	20,90	49,37	0,44	1,44
CS ₂	76	46°	65,89	6,38	59,51	85,27	0,70	1,70
(CN) ₂	58	-21°	12,26	5,02	7,24	65,08	0,11	1,11
H(CN)	27	26,5°	57,2	4,94	52,26	30,29	1,74	2,74
N ₂ O	44	-87,9°	44,26	3,70	40,56	49,37	0,83	1,83
N ₂ O ₄	92	26°	86,00	5,98	80,02	103,22	0,77	1,77
N ₂ O ₅	108	47°	48,40	6,4	42,00	121,18	0,32	1,32
HNO ₃	63	86°	72,45	7,11	65,34	70,69	0,93	1,93
SO ₃	80	46°	118,00	6,38	111,62	89,76	1,31	2,31
H ₂ SO ₄	98	338°	119,56	12,22	107,34	109,96	0,98	1,98
S ₂ Cl ₂	135	138°	66,69	8,22	58,47	151,47	0,37	1,37
PCl ₃	137,5	78,3°	70,60	7,02	73,58	154,28	0,48	1,48
AsCl ₃	181,5	134°	116,60	8,1	108,50	207,64	0,50	1,50
SiCl ₄	169,5	23°	63,00	5,92	58,08	190,18	0,30	1,30
SnCl ₄	260	120°	91,78	7,86	83,92	299,72	0,29	1,29

Aether, erhielt er dagegen den Werth 154 cal, während direct 80 cal. gefunden wurden. Der Unterschied des berechneten von dem beobachteten Werthe rührt daher, dass das Molekulargewicht des Wassers gleich 18 gesetzt wurde; nimmt man dasselbe gleich 36, so erhält man die Schmelzwärme = 77 cal, also in befriedigender Uebereinstimmung mit den directen Bestimmungen.

Ebenso schloss R. Eötvös¹⁾ aus der Oberflächenspannung des Wassers, dass dessen Molekül im flüssigen Zustande noch grösser als H_4O_2 ist. W. Nernst²⁾, der die Walker'schen Versuche nicht für genügend beweiskräftig hält, fand, dass in ätherischer Lösung bereits bei 35° 58% der Doppelmoleküle des Wassers in Einzelmoleküle zerlegt seien. Nach der capillarmetrischen Methode von Ramsay und Shields (a. a. O.) wurde für das Wasser der Associationsfactor 3,55 berechnet, während dieser Werth von J. Traube corrigirt 1,79 ergibt. Traube berechnet dagegen aus dem molekularen Volum den Werth 3,06.

Nach meiner Methode ergibt sich dagegen der Werth 5,5 oder abgerundet = 6. Offenbar befinden sich im flüssigen Wasser auch Moleküle, die nicht zu dem Complex $(H_2O)_6$ zusammengetreten sind, wenigstens müssen wir dies für den äusserst geringen Bruchtheil annehmen, der electrolytisch dissociirt ist. Dass aus meinen Berechnungen sich nicht genau die Zahl 6 ergibt, mag wohl darin seine Ursache haben, dass eben bei 100° schon einige Molekularcomplexe mehr in einfache Moleküle zerlegt sind als bei gewöhnlicher Temperatur. Addirt man diese bei der Erhöhung der Temperatur für innere Arbeit verwendete Grösse (s. vorher), so erhöht sich die Zahl 5,4 auf 5,8. Nicht unerwähnt will ich lassen, dass die Zugehörigkeit der Eiskrystalle zum hexagonalen System für die Zahl 6 spricht, obwohl natürlich hier auch $(H_2O)_2$, bezw. $(H_2O)_3$ in Betracht kommen können.

Von Interesse ist noch die Betrachtung der Stickstoffverbindungen, von denen nach meiner Berechnung N_2O , N_2O_4 , N_2O_5 , HNO_3 und $H(CN)$ im flüssigen Zustand beim

¹⁾ Wied. Ann. 27, 452.

²⁾ Zeitschr. phys. Ch. 8, 235.

Siedepunkt annähernd 2 Mol. vereinigt enthalten. Dagegen bestimmte W. Ramsay¹⁾ das Molekulargewicht des Stickstofftetroxyds in Eisessiglösung nach der Gefrierpunktmethode zu N_2O_4 . Auffällig hoch erscheint der Associationsfactor der Cyanwasserstoffsäure, nämlich zu 2,74. Für die Salpetersäure wird in Uebereinstimmung mit Aston und Ramsay²⁾ der Associationsfactor zu zwei gefunden.

Für die Schwefelsäure haben diese Forscher zwischen gewöhnlicher Temperatur und $132,5^\circ$ ein 32 Mal so grosses Molekulargewicht, als der Formel H_2SO_4 entspricht, gefunden. Von $132,5^\circ$ an erfolgt rasche Dissociation, so dass zwischen 227° bis 289° das Molekül nur 2,8 Mal so gross ist, als aus der Formel H_2SO_4 folgt. Diese Beobachtung steht in verhältnissmässig guter Uebereinstimmung mit meiner Berechnung, nach welcher das Molekulargewicht der Schwefelsäure in der Nähe des Siedepunktes der Formel $(H_2SO_4)_{1,98}$ entspricht.

Für Phosphor- und Arsentrichlorid ergibt sich das Molekül in flüssigem Zustande zu 1,5 des Dampfmoleküls, während sich nach Traube (a. a. O.) für PCl_3 der Associationsfactor 1 berechnet. Ebenso ergibt sich nach meinen Berechnungen das Molekulargewicht des Schwefelchlorürs etwas höher (zu 1,4), während sich nach Ramsay und Shields³⁾ hierfür die Zahl 1,01 ergibt.

Die von mir für die organischen Verbindungen berechneten Werthe zeigen im Allgemeinen nicht allzu grosse Uebereinstimmung mit den von Eötvös, Ramsay und Traube gefundenen; jedoch sind die Differenzen meist nicht sehr beträchtlich und betragen nur in einzelnen Fällen mehr als eine Einheit. Ausserdem haben meine Zahlen durchschnittlich dieselbe steigende Tendenz wie die Werthe dieser Forscher. Häufig liegen die von mir berechneten Zahlen den uncorrigirten von Eötvös und Ramsay näher als den corrigirten oder zeigen gar völlige Uebereinstimmung wie bei C_2H_5OH . Durchaus mit den mit Hilfe der Gefrier- und Siedemethode gemachten Beobachtungen bei Lösungen stimmt es überein, dass bei den Alkoholen und Säuren der Fettreihe

¹⁾ Chem. Soc. 1890, 590; Zeitschr. phys. Ch. 5, 221.

²⁾ Chem. News. 69, 57.

³⁾ Zeitschr. phys. Ch. 12, 433.

C) Organische

I. Formel für Dampfzustand	II. Molekular- gewicht	III. Siedepunkt	IV. Molekulare Ver- dampfungs- wärme	V. Abzug für äussere Arbeit
CHCl_3	119,5	61°	69,79	6,68
CCl_4	154	78°	71,46	7,02
CH_3J	142	44°	66,09	6,34
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	156	72°	74,26	6,90
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	109	41°	63,88	6,40
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	188	85,5°	21,50	7,50
C_8H_{14} (norm.)	86	72°	68,11	6,90
C_5H_{10} (iso-)	70	25°	51,50	5,96
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ (Diiso-)	140	156°	69,80	8,58
CH_3OH	32	66°	83,71	6,82
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	78°	96,10	7,02
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (norm.)	60	97°	98,40	7,40
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (iso-)	60	85°	96,00	7,16
$\text{C}_4\text{H}_9(\text{OH})$ (n. diiso-)	74	117°	99,80	7,80
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	88	137°	106,87	8,20
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	74	35,5°	66,53	6,16
$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$	138	17,6°	109,65	8,98
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	44	13,5°	61,12	5,80
(Äthylenoxyd)	44	21,8°	25,52	5,90
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$				
(Acetaldehyd)	149,5	96°	80,88	7,38
$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{CHO}$	58	56°	81,20	6,58
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	46	99°	55,52	7,44
HCOOH	60	118°	61,14	7,82
CH_3COOH	88	163°	100,97	8,72
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	102	165°	105,57	8,76
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	78	80°	73,63	7,04
C_7H_8	92	111°	76,91	7,68
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_5$	106	134°	80,49	8,14
C_6H_4 (1) CH_3	106	140°	83,00	8,26
C_6H_4 (3) CH_3	120	157°	86,16	8,60
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_3\text{H}_7$	120	163°	86,16	8,72
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	120	166°	87,36	8,78
(Mesitylen)				
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	134	175°	88,57	8,96
(Pseudocumol)				
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (Cymol)	98	182°	108,92	9,10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$				

Verbindungen.

VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Restbetrag für innere Arbeit	Molekular- Gewicht × 1,122	Quotient aus VI/VII	Associationsfactor in der Nähe des Siedep.	nach Eötvös, bezw. Ramsay corr.	nach J. Traube
63,11	134,08	0,47	1,47	1,00	1,00 ₁₅
64,44	172,88	0,38	1,38	1,05	1,00 ₁₅
59,95	159,32	0,38	1,38	—	1,30 ₁₅
67,35	175,03	0,38	1,38	1,05	1,19 ₁₅
57,48	122,30	0,44	1,44	—	1,28 ₁₅
14,00	210,94	0,07	1,07	1,01	—
61,21	96,40	0,62	1,62	0,98	1,00 ₁₅
45,14	38,61	0,6	1,60	0,97	1,00 ₁₅
61,20	157,0	0,4	1,40	—	—
80,89	30,0	2,28	3,28	2,53 (3,41 uncorr.)	1,79 ₁₅
89,10	51,8	1,74	2,74	1,80 (2,74 uncorr.)	1,67 ₁₅
91,00	67,4	1,36	2,36	1,70 (2,25 uncorr.)	1,66 ₁₅
88,84	67,4	1,33	2,33	2,00 (2,86)	1,53 ₁₅
92,00	82,9	1,12	2,12	1,53 (1,95)	1,54 ₁₅
106,60	98,64	1,08	2,08	1,54 (1,97)	1,53 ₁₅
60,47	83,96	0,73	1,73	1,04	1,00 ₁₅
100,6	177,0	0,59	1,59	—	—
55,3	49,47	1,12	2,12	—	—
19,4	49,47	0,49	1,49	—	—
73,5	167,0	0,44	1,44	1,05	1,00 ₂₀
74,6	64,88	1,15	2,15	1,18	1,53 ₁₅
48,1	51,61	0,94	1,94 + 0,9 = 2,84	2,41 (3,61)	1,80 ₁₅
53,3	67,4	0,80	1,80 + 0,5 = 2,3	2,32 (3,62)	1,56 ₁₅
92,3	98,5	0,96	1,96 + 0,21 = 2,17	1,35 (1,58)	1,39 ₁₅
96,8	114,5	0,85	1,85	1,23 (1,36)	1,23 ₁₅
66,6	87,4	0,76	1,76	1,05	1,18 ₁₅
69,2	103,2	0,68	1,68	1,01	1,08 ₁₅
72,3	118,8	0,61	1,61	—	—
74,8	118,8	0,62	1,62	—	—
77,5	134,5	0,59	1,59	—	—
77,4	134,5	0,59	1,59	—	—
78,6	134,5	0,60	1,60	—	—
79,6	150,4	0,53	1,53	—	1,00 ₁₅
99,8	104,3	0,96	1,96	1,07	1,35 ₂₀

sehr hohe Molekulargewichte gefunden wurden, obwohl sich ein Werth, wie ihn z. B. E. Beckmann¹⁾ für die Lösung von Aethylalkohol in Benzol als Maximum beobachtete, nicht findet (nämlich das Siebenfache des gewöhnlichen Molekulargewichtes). Dagegen ergab die Untersuchung der Essigsäure in Benzollösung auch bei den verdünnten Lösungen Werthe, welche annähernd doppelt so gross sind als das normale Molekulargewicht. Mit wachsender Concentration stieg der Werth nicht viel mehr als bei den meisten anderen sich normal verhaltenden Stoffen. Dies Ergebniss würde nicht allzu sehr von den von mir sowie von Ramsay berechneten Werthen abweichen. Aehnliche Resultate erhielt Beckmann²⁾ nach der Siedemethode.

Im Allgemeinen zeigen also meine auf Grundlage der von mir ausgeführten Berechnungen der Dissociationswärmen der Elementarmoleküle gemachten Bestimmungen der Associationsfactoren von Elementen und Verbindungen hinreichende Uebereinstimmung mit den früheren Beobachtungen, um die Verwendbarkeit dieser Methode beweisen zu können. Einige grössere Verschiedenheiten, wie z. B. bei dem für den Molekularcomplex des Wassers gefundenen Werthe, dürften vielleicht späterhin in dem einen oder anderen Sinne ihre Erklärung finden. Zunächst liegt kein Grund vor, darum diese oder jene Methode zu bevorzugen.

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 2, 175. Vergl. auch J. Traube, Ber. 31, 157.

²⁾ Zeitschr. phys. Ch. 6, 437.