

vorliegenden Aufgabe) so *klein*, daß die *gemessenen* Volume, beziehungsweise *Dichtigkeiten* oder *specifischen Gewichte*, auch bei nicht genau correspondirenden Temperaturen doch in der Regel genügend *genäherte* Werthe darbieten, um das *Condensationsgesetz* erkennen zu lassen. Mit anderen Worten:

Die *Modificationen*, welche durch *Wärme-Dilatation* oder *Contraction* wegen nicht correspondirender Temperaturen den *gemessenen* Volumen anhaften können, sind in der Regel *thatsächlich* nicht groß genug, um die *viel größeren* Modificationen, welche das *Condensationsgesetz* erheischt, zu verdecken oder unkenntlich zu machen.

Es ist daher zunächst erforderlich, die *Condensationsverhältnisse* außer Zweifel zu stellen; erst dann können jene kleineren Modificationen, welche mit Wärmedilatation zusammenhängen, näher untersucht werden.

Es bleibt nun zunächst zu erörtern, in *welcher Weise* auf Grund der im Vorstehenden entwickelten theoretischen Anschauungen die *Constitutionsvolume* abgeleitet werden. Es wird dieß den Gegenstand meiner nächstfolgenden Mittheilung ausmachen.

Mannheim, im September 1872.

IV. *Untersuchungen über die Volumconstitution der festen Körper; von H. Schröder.*

VI. Methode.

208. Den wesentlichsten und wichtigsten *Anhaltspunkt* bei allen nachfolgenden Untersuchungen wird immer die Regel vom *Parallelsterismus* bilden, welche ich als Regel I hier noch einmal voranstellen werde. Sie involvirt gewissermaßen die Regel II, die ich ihr anfüge. Es

bedarf jedoch, um für verschiedene von einander unabhängige chemische Gruppen einen *Eingang* zu finden, noch mehrfacher anderer *Erfahrungen*, welche ich als Regel III und IV hier an die Spitze stelle, um sie nachträglich zu erläutern. Die *Methode* gründet sich demnach auf die vier nachfolgenden aus vielfachen Erfahrungen entnommenen Regeln, welchen ich weiter unten noch eine fünfte und sechste anreihen werde.

Regel I. *Die Constitutionsvolume gleichartiger Componenten isomorpher Körper sind in der Regel gleich.* (Regel vom *Parallelosterismus*.)

Regel II. *Wenn ein Element oder eine Complexion für sich mit einer Verbindung, in welche das Element oder die Complexion eingeht, isomorph ist, so ist das Element oder die Complexion in der Regel mit unverändertem Volum in der Verbindung enthalten.*

Regel III. *Von den Gliedern einer Triade sind in isomorph analogen Verbindungen in der Regel wenigstens zwei mit analogen Condensationen enthalten.* (Regel von der *Analogie der Condensationen*.)

Regel IV. *Die Schwermetalle gehen häufig ohne Condensation, die Leichtmetalle häufig mit der Condensation auf die Hälfte ihres metallischen Volums in Verbindungen ein.* (Regel von dem *Vorherrschen der Condensationsfactoren eins und zwei*.)

209. Zur Erläuterung der Regel I und III diene Folgendes. Seyen a und b die *beobachteten* Volume zweier Elemente für sich, α und β die *unbekannten* Volume, mit welchen sie in den isomorphen Verbindungen mit einem dritten Elemente enthalten sind, und sey q , gleichviel das bekannte oder unbekannte Volum, mit welchem dieses dritte Element nach I in *beiden* Verbindungen in gleicher Weise enthalten ist. Dann sind nach dem *Summationsgesetz* die beobachteten Volume beider Verbindungen $= (\alpha + q)$ und $(\beta + q)$, und ihre Differenz ist $= \alpha - \beta$. Man kennt daher aus den Beobachtungen a , b und die

Differenz ($\alpha - \beta$). Setzt man nun $\frac{\alpha - \beta}{\alpha - b} = n$, so ist auch n durch Beobachtung gegeben. Es sey dieses n zum Beispiel $= 2$. Um diese Gleichung zu befriedigen, kann man nun innerhalb bestimmter Gränzen jede beliebige einfache Condensation von a voraussetzen, um α zu erhalten, und das zugehörige β , beziehungsweise die Condensation von b bestimmen, welche der Gleichung Genüge leistet. Die Aufgabe bleibt daher im Allgemeinen unbestimmt.

Sind aber a und b die beobachteten Volume zweier Elemente einer *Triade*, welche in isomorphen Verbindungen nach Regel III häufig *analoge* Condensationen haben, so ist die Aufgabe *bestimmt*, und es ist $\alpha = \frac{1}{n} a$ und $\beta = \frac{1}{n} b$.

War n beispielsweise $= 2$, so ist $\alpha = \frac{a}{2}$ und $\beta = \frac{b}{2}$.

In der hier geschilderten Weise bilden demnach *isomorphe Verbindungen der Glieder von Triaden* einen einigermassen sicheren Ausgangspunkt zur Auffindung der Condensationen.

Ich will hier nur die Gruppe der Verbindungen der Leichtmetalle Kalium, Natrium und Lithium mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod als Beispiel anführen. Vom Lithium ist nur das Chlorkalium beobachtet. Die genannten Metalle und ihre Chloride, Bromide und Jodide sind alle regulär isomorph. Die *beobachteten* Volume habe ich im Band 106 und 107 dieser Annalen unter den beigeschriebenen Nummern mitgetheilt. Sie sind: K = 45,3 (116); Na = 23,9 (115); Li = 11,8 (114); K Cl = 37,4 (13); Na Cl = 27,1 (18); Li Cl = 20,9 (170); K Br = 44,3 (14); Na Br = 33,4 (19); K J = 54,0 (15); Na J = 43,5 (20).

Nun hat das Chlor in allen drei Chloriden nach Regel I das *gleiche* Volum; ebenso das Brom in beiden Bromiden, das Jod in beiden Jodiden; und ebenso hat das Kalium in allen drei isomorphen Kaliumsalzen das nämliche Volum; desgleichen das Natrium in den drei Natriumsalzen.

Sind nun a, b, c die Metallvolumen von Kalium, Natrium und Lithium, und sind α, β, γ ihre unbekannten Constitutionsvolumen in den Chloriden, Bromiden und Jodiden, so erhält man die Gleichungen:

$$\frac{a-b}{\alpha-\beta} = n = \frac{21,4}{10,3} = 2,08 \quad \text{aus den Chloriden von Kalium und Natrium;}$$

$$\frac{a-b}{\alpha-\beta} = n = \frac{21,4}{10,9} = 1,97 \quad \text{" " Bromiden " " " "}$$

$$\frac{a-b}{\alpha-\beta} = n = \frac{21,4}{10,5} = 2,04 \quad \text{" " Jodiden " " " "}$$

$$\frac{a-c}{\alpha-\gamma} = n = \frac{33,5}{16,5} = 2,03 \quad \text{" " Chloriden von Kalium und Lithium.}$$

Die Volumdifferenz der *Verbindungen* ist thatsächlich immer sehr genau die *Hälfte* der Volumdifferenz der entsprechenden Metalle. Diese Thatsache erklärt sich, wenn auch nicht mit Nothwendigkeit, so doch auf die einfachste Weise und völlig genügend, wenn man zu der Regel I noch die Regel III zu Hülfe nimmt, wonach den Leichtmetallen der Triade Kalium, Natrium und Lithium in den erwähnten Halogensalzen *analoge* Condensationen, und zwar auf die *Hälfte* ihres metallischen Volums zukommen; welche *letztere* Thatsache zugleich eine außerordentliche *Einfachheit* des *Condensationsgesetzes* zu erkennen giebt.

210. Die Regel IV von dem Vorherrschen der Condensationen 1 und 2 wird durch eine große Reihe von Thatsachen gerechtfertigt. Sehr oft, wenn ein *Leichtmetall* und ein *Schwermetall* in analogen Verbindungen isomorph sind, wie Strontium und Blei, Natrium und Silber, Magnesium und Nickel, Aluminium und Eisen, Cerium und Eisen u. s. f., ergibt sich die beobachtete Differenz der Volume ihrer isomorphen Verbindungen sehr genau gleich der Differenz aus dem *unveränderten* Volum des Schwermetalls und dem *halben* Volum des Leichtmetalls. Es ist dies, was ich an dieser Stelle der Kürze wegen nur erwähnen, nicht durch Anführung der Beobachtungen belegen will, z. B. der Fall für die rhombisch isomorphen

Sulfate und Carbonate des Strontiums und Bleis, sowie für die Oxyde derselben; für die regulär isomorphen Chloride, Bromide und Jodide des Natriums und Silbers; für die regulär isomorphen Oxyde des Magnesiums und Nickels; für die rhomboëdrisch isomorphen Oxyde des Aluminiums und Eisens, und deren rhombisch isomorphe Hydrate; für die regulär isomorphen Oxyduloxys des Ceriums und Eisens usw. Eine so große Reihe von übereinstimmenden Thatsachen kann nicht auf einem *Zufall* beruhen; und sie lassen zu ihrer Erklärung keine andere *einfache* Auslegung zu, als die unter Regel IV gegebene.

Geht daher ein Schwermetall und ein Leichtmetall mit einem dritten Element oder einer Complexion von Elementen isomorphe Verbindungen ein, so werde ich das Volum, mit welchem dieses dritte Element oder diese Complexion in beiden Verbindungen enthalten ist, als *ermittelt* betrachten, wenn die beobachtete Volumdifferenz beider isomorpher Verbindungen der Regel IV Genüge leistet.

Durch die Regel III und IV wird daher in der That ein *Eingang* gewonnen zur Ermittlung der Volumconstitution mannichfaltiger Gruppen von Verbindungen.

211. Auch da, wo die Krystallform keine Führung darbietet, und die obigen Regeln nicht anwendbar sind, giebt manchmal eine mehrfache *Analogie* brauchbare Winke.

Sind $a, b, c \dots$ die *bekannten* Volume irgend welcher Elemente, z. B. Schwermetalle, oder irgend welcher Complexionen von Elementen, die mit $A, B, C \dots$ bezeichnet seyen; sind ebenso $h, i, k \dots$ die *bekannten halben* Volume irgend welcher Leichtmetalle $H, I, K \dots$, und es ergeben sich für die Verbindungen von unbekannter Krystallform oder auch für die *nicht* isomorphen Verbindungen der betreffenden Elemente oder Complexionen mit einem Elemente oder einer Complexion U , also für die Verbindungen $AU, BU, CU \dots, HU, IU, KU \dots$ die *gleichen* Reste $AU - a = BU - b = CU - c \dots = HU - h = IU - i = KU - k \dots$, so ist eine Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß die Schwermetalle oder die

Complexionen A , B , C . . . auch hier mit ihrem beobachteten Volum, und die Leichtmetalle H , I , K . . . mit ihrem *halben* metallischen Volum in die Verbindung mit U eingehen; und zwar ist dieselbe um so gröfser, je häufiger diese gleichen Differenzen sich ergeben.

Ich werde jedoch von dieser Methode nur dann Gebrauch machen, wenn wenigstens *drei* solcher gleicher Reste *gut bestimmter* Verbindungen vorliegen, oder wenn das aus zweien sich ergebende Volum für U schon anderweitig übereinstimmend gefunden worden ist; denn diese Methode kann sehr leicht zu Irrthümern führen, da bei *nicht* isomorphen Verbindungspaaren im Allgemeinen keine Schlüsse von der Volumconstitution des einen auf die des anderen zulässig sind, und dieselben gleichwohl nicht selten *paralleloster* erscheinen, wenn z. B., falls A mit dem unveränderten Volum a in der Verbindung AU enthalten ist, U in AU verglichen mit U in BU um nahe ebensoviel condensirt wäre, als B in BU verglichen mit b . Solche Paare sind dann *pseudoparalleloster*, und machen, da sie nicht selten sind, die größte Vorsicht nöthig.

Die Wahrnehmung dafs, wenn man von den Volumen der Verbindungen eines Elementes oder einer Complexion mit einer Reihe von Schwermetallen die Volume dieser Schwermetalle abzieht, dann nicht selten der gleiche Rest bleibt, hat mich schon 1840 veranlafst, anzuerkennen, dafs die Schwermetalle sehr häufig mit ihrem metallischen Volum in Verbindungen eingehen.

Ich werde die vorstehende Methode als Regel V bezeichnen, und *die Regel der Analogien* nennen.

212. Noch eine *sechste* Regel, welche sich nicht selten als die fruchtbarste von allen erweist, habe ich hier anzuführen. Sie giebt in vielen Fällen die dankbarsten und lehrreichsten Aufschlüsse. Ich nenne sie die Regel vom *Isosterismus multipler Verbindungswerthe*. Nicht selten sind z. B. Verbindungen von den Formen RU mit RU_2 , oder mit R_2U von *gleichem* Volum, also *isoster*. Da sie von verschiedenem Typus sind, erscheinen sie nicht iso-

morph, und doch in nahem Zusammenhang in Bezug auf ihre Volumconstitution. Sind aber RU und R_2U isoster, so kann mit großer Wahrscheinlichkeit daraus geschlossen werden, daß R in RU das doppelte Volum hat als R in R_2U u. s. f.

Weil nach Regel IV die Condensationsfactoren 1 und 2 am häufigsten vorkommen, so sind die hier erwähnten Fälle außerordentlich zahlreich. So sind z. B. Kupferoxydul und Kupferoxyd in dem Sinne isoster, daß Cu_2O und CuO , gleiche Volume haben. Es ist daraus zu lernen, daß der Sauerstoff im Kupferoxydul das *doppelte* Constitutionsvolum hat, als der Sauerstoff im Kupferoxyd.

Die genannte Regel erweist sich vorzugsweise und am häufigsten auf die Volume von *Complexionen* anwendbar, deren Volume selbst mit Hülfe der Regeln I bis V ermittelt worden sind, und giebt dann über die Volumconstitution dieser *Complexionen* oder *Bestandtheile* von Verbindungen die merkwürdigsten Aufschlüsse.

213. Diefs sind die Methoden, welche ich im Folgenden einhalten werde. Die Schwierigkeiten, die Volumconstitution der festen Körper aufzufinden, bleiben dennoch für die Mehrzahl der Fälle sehr groß. Es nimmt deshalb nicht Wunder, wenn alle bis jetzt von sehr zahlreichen Forschern gemachten Versuche gescheitert sind. Um so erfreulicher ist es mir, daß meine langjährigen Bemühungen mich doch schliesslich zu Ergebnissen geführt haben, die man nicht ganz unbefriedigend wird finden können.

Es ist überraschend, wie viele Früchte auf diesem Felde, schon gereift, der Hand desjenigen harren, der sich die Mühe nimmt, dieselben zu pflücken.

Mannheim, im September 1872.