

# Ueber die Verringerung des Volums bei der Bildung und gegenseitigen Zersetzung wässriger Lösungen,

von W. Müller-Erbach.

Wollte man die Volumverringerng, welche ich bei der chemischen Umsetzung fester Körper zu festen Zersetzungsproducten nachgewiesen habe,\*) als ein genaues Mass benutzen für die Grösse der bei der Umsetzung wirksamen chemischen Kräfte, so wäre es nöthig, das Volum der Componenten vor und nach dem Prozesse und gleichzeitig die Zusammendrückbarkeit derselben zu kennen. Die Ermittlung jener Volume würde aber eine genauere Kenntniss der Umsetzungstemperaturen, als wir sie besitzen, sowie die Kenntniss der Ausdehnungscoefficienten und ihrer Veränderungen beim Schmelzpunkt zur Voraussetzung haben. Für die allgemein unbekannte Zusammendrückbarkeit das calorische Aequivalent derselben zu setzen, scheint nach den vorliegenden Beobachtungen nicht einmal zulässig. Für feste Körper hat H. Buff\*\*) im Anschluss an die Versuche von Wertheim\*\*\*) gefolgert, dass die für die Ausdehnungsarbeit verbrauchte Wärmemenge nur einen kleinen Bruchtheil des gesammten Wärmeaufwandes ausmacht. Aber auch für Flüssigkeiten — speciell wässrige Auflösungen — ist die Anwendung eines solchen Aequivalentes unstatthaft. Favre und Valsont†) haben die Volumänderung von 1 Liter Wasser durch Auflösung verschiedener Salze auf das Wasser allein bezogen und die eine gleich starke Contraction derselben herbeiführende Zahl von Wärmeinheiten ermittelt, während doch nicht reines Wasser contrahirt wird, und die verschiedenen Salzlösungen nach ihrem spezifischen Gewicht, ihrer spezifischen Wärme und ihrer Ausdehnbarkeit für eine gleich starke Ausdehnung des in ihnen vorhandenen Lösungswassers ganz verschiedene Wärmemengen verlangen. Grassi††) sowie später Amaury und Descamps†††) haben die Zusammendrückbarkeit einiger Flüssigkeiten durch Versuche ermittelt. Berechnet

\*) Poggendorff's Annalen 154 p. 196.

\*\*) Pogg. 145 p. 626.

\*\*\*) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847/48 p. 127.

†) Comptes rendus 77 p. 802.

††) Ann. Chim. Phys. 31 p. 437,

†††) Compt. rend. 68 p. 1564.

man nach denselben die für eine bestimmte Zusammendrückung des Wassers erforderliche Arbeit und vergleicht sie mit der beim Erwärmen zu einer entsprechenden Volumvergrößerung verbrauchten Wärme, so findet man bekanntlich den mechanischen Kraftwerth der letzteren vielmal grösser, ein Beweis, dass hier gleichfalls wie bei den festen Körpern nur ein geringer Theil der aufgewandten Wärme für die Ausdehnung verbraucht wird. Ebenso ist die Zusammendrückbarkeit verschieden concentrirter gleichartiger Lösungen den zu gleichwerthiger Ausdehnung nöthigen Wärmemengen nicht proportional. Nach Marignac\*) beträgt der Ausdehnungscoefficient der Säuren  $\text{SO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  bei  $20^\circ$  0,00056 und 0,00058, ist also bei beiden fast gleich gross. Die spezifische Wärme ist bei den Volumgewichten 1,472 und 1,287 nach Thomsen\*\*) 0,545 und 0,700, demnach erfordert für die gleiche Ausdehnung die Volumeinheit der Säure  $\text{SO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  0,802 Wärmeinheiten, die der andern 0,901, während nach Grassi die Coefficienten der Zusammendrückung für dieselben Volume das Verhältniss haben von 279:315, so dass also die Säure  $\text{SO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  durch Druck leichter durch Abkühlung schwieriger comprimierbar ist als die Säure  $\text{SO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Es ist dieser Erscheinung ganz entsprechend und beweist gleichfalls die nicht ausschliessliche Abhängigkeit der Volumveränderung von der Wärme, dass bei der Schwefelsäure und Salzsäure bei zunehmendem Volumgewicht in gewissen Grenzen der Ausdehnungscoefficient stark zunimmt, während die Wärmecapazität der gleichen Volume sogar kleiner wird. So beträgt nach Thomsen die spezifische Wärme von  $\text{HCl} + 50\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl} + 25\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl} + 12,5\text{H}_2\text{O}$  0,93—0,87 und 0,78, die spezifischen Gewichte sind 1,018—1,035 und 1,067, folglich kommen auf die Einheit der Volume die Wärmecapacitäten 0,95—0,90 und 0,83, während die Ausdehnungscoefficienten nach Marignac 0,0002394—0,0002799 und 0,0003460 betragen, also gerade in entgegengesetzter Richtung wachsen. Ein ganz ähnliches Resultat erhält man für die Schwefelsäuren  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 50\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 55\text{H}_2\text{O}$ .

Obschon es hiernach bis jetzt an Mitteln fehlt, den Kraftwerth der Contraction näher zu bestimmen, so konnte doch für den Fall, dass die sich zersetzenden Stoffe vor und nach dem chemischen Prozesse dem festen Aggregatzustand angehören, nachgewiesen werden, dass die Gesamtmasse der wirksamen Substanz durch die Umsetzung eine Contraction erfährt. Dass trotz der verschiedenartigen Zusammendrückbarkeit dieses Resultat allgemein zu erkennen ist, hat jedenfalls hauptsächlich darin seinen Grund, dass die Contraction in Folge der chemischen Zersetzung in den meisten Fällen sehr bedeutend ist.

Für gasförmige Körper machen es die Versuche über die innere Reibung derselben vielleicht später einmal möglich, die aus

\*) Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période. Genève 39 p. 273.

\*\*) Pogg. 142 p. 337.

ihnen abgeleiteten Verhältnisse der Molekularvolumen auf das Contractionsgesetz da zu prüfen, wo bei der Umsetzung entweder keine das Volum beeinflussende Veränderung in der spezifischen Wärme der Componenten eintritt oder wenigstens eine gleichartige. Gegenwärtig sind zu einer derartigen Untersuchung die Beobachtungen noch nicht ausreichend. Die Gasvolumen selbst sind von der Grösse der einzelnen Moleküle unabhängig, daher ist der Grad der Verdichtung bei der Bildung der letzteren an den ersteren nicht zu erkennen.

Anders liegt es bei den Flüssigkeiten. Obschon nach der herrschenden Ansicht in denselben die Moleküle nicht fest aneinander haften, so sind sie doch durch innere in der Masse selbst wirksame Anziehungskräfte zu einem konstanten Volum zusammengehalten, und da sie innerhalb der Sphäre der molekularen Anziehung sich befinden, so erschien es wahrscheinlich, dass die nach meiner Ansicht die Grösse der Contraction bedingende Form der Moleküle\*) auch bei den Flüssigkeiten sich geltend machen müsste, wenn sie nicht durch andere Umstände verdeckt würde. Die auf die Entscheidung dieser Frage gerichtete Untersuchung erstreckte sich: 1) auf die Verbindung fester Körper mit Wasser zu wässrigen Lösungen, 2) auf die Verbindung von Flüssigkeiten mit Wasser, 3) auf gegenseitige Zersetzung wässriger Lösungen.

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

Die Untersuchungen von Bussy und Bignet†), von Winkelmann††), C. Marignac†††), von Pfaundler\*†), Schüller\*††) u. A. haben übereinstimmend ergeben, dass bei Vereinigungen von Flüssigkeiten nicht die bei starren Verbindungen festgestellte Unveränderlichkeit in der Molekularwärme der Bestandtheile sich zeigt. Eine Aenderung in der spezifischen Wärme bedingt höchst wahrscheinlich eine Aenderung in der Grösse des Volums, wie thatsächlich für allotropische Modificationen beide Veränderungen zusammentreffen. Will man desshalb aus Volumänderungen einen Rückschluss machen auf die Grösse der dabei wirkenden chemischen Kräfte, so muss derjenige Betrag der Volumänderung, welcher auf Rechnung der veränderten Wärmecapacität zu setzen ist, unberücksichtigt bleiben. Das könnte nun annähernd dadurch geschehen,

\*) Pogg. 154 p. 207.

\*\*) Wien. Akad. Ber. (2) 64, 240.

\*\*\*) Compt. rend. 73, 1144.

†) Compt. rend. 64 p. 330.

††) Pogg. 150, 592.

†††) N. Arch. ph. nat. 39, v 217.

\*†) Deutsch. Ges. Ber. 1870 p. 793.

\*††) Pogg. Ergb. 5, 116.

dass man nur Flüssigkeiten mit gleich veränderter Wärmecapacität vergleichend zusammenstellte, es fehlt jedoch dazu wieder vielfach an Bestimmungen jener Capacität für die Lösungen überhaupt oder für verschieden concentrirte Lösungen, und so habe ich, um jenen Fehler möglichst zu vermeiden, zu dem Mittel gegriffen, gleich constituirte und gleich concentrirte Lösungen zu vergleichen. Dadurch konnte ich zugleich erwarten, den nicht näher bekannten aber wahrscheinlich vorhandenen und für die vorliegende Raumvergleichung nachtheiligen Einfluss der bei der Auflösung eintretenden Dissociation zu beseitigen.

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

### 1) Verbindung von festen Körpern mit Wasser zu wässrigen Lösungen.

So weit die bisherigen Erfahrungen\*) reichen, entsteht bei der Auflösung sämmtlicher festen Stoffe, mit Ausnahme des Salmiaks unter den wasserfreien, des sechsfach gewässerten Chlorcalciums und wahrscheinlich des sechsfach gewässerten Chlormagnesiums eine Lösung, deren Volum kleiner ist als das Gesamtvolum ihrer Bestandtheile. Bei der sehr grossen Zahl der nach dieser Richtung untersuchten Stoffe können die drei Ausnahmen die Regel nicht umstossen, sie dürfen unbedenklich als durch besondere Umstände bedingt angesehen werden. Auch verschwindet die Ausnahme für das gewässerte Chlorcalcium, wenn man sein Volum im flüssigen Zustand in Rechnung bringt, weil es sich beim Schmelzen um 10 Procent ausdehnt und ähnlich verhalten sich die andern beim Schmelzen untersuchten wasserhaltigen Salze, also wahrscheinlich auch das Chlormagnesium. Bei

\*) Siehe u. A. Kremers in Pogg. 96 p. 45, Gmelin-Kraut I p. 451, Favre und Valson in d. Compt. rend. von den Jahren 1872 und 1873.

den in Wasser aufgelösten Ammoniaksalzen dagegen liegt es nahe, in der beträchtlichen Dissociation derselben\*) die Ursache der stärkeren Ausdehnung zu suchen.

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

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

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

\*) Fittig, Annalen Pharm. 128 p. 189 und Dibbits, Deutsch. Ges. Ber. 1872 p. 820.

\*\*) Wüllner, Experimentalphysik 1817 III p. 559.

Spannung der Lösung, aus welcher nur Wasserdampf entweichen darf, so erhält man aus der bekannten Gleichung für die Verdunstung des Wassers am Psychrometer  $w c (s - a) : b = e (t - t_1)$ , für die Verdunstung der Salzlösung  $w c (s - a - h) : b = e (t - t_1)$  und aus beiden  $h = \frac{(s - a) (t_1 - t_2)}{t - t_1}$ .

Weil hier der nach Regnault für die verschiedene Aufstellung und Art der Instrumente in weiten Grenzen schwankende Coefficient  $e$  ganz fortfällt, wenn  $a$  anderweitig gefunden ist oder bei der Bestimmung von  $a$  mit dem Psychrometer selbst in gleiche Weise auf die Temperaturen  $t$ , und  $t_1$ , seinen Einfluss ausübt, so können für diesen Fall bessere Resultate erwartet werden. Sie wurden meistens erhalten, indem an zwei nebeneinander stehenden und vorher verglichenen Psychrometern  $t$ , und  $t_1$ , abgelesen wurde. Man findet auf diese Weise die Verminderung in der Dampfspannung für die Temperatur  $t_1$ , und das Verhältniss zu der Dampfspannung des reinen Wassers, indem man  $h$  durch die Spannung bei  $t_1$ , dividirt.

Die Bestimmungen Wüllner's über die Verminderung der Dampfspannung sind für die vorliegende Untersuchung sehr werthvoll, aber sie konnten nur theilweise benutzt werden, weil die dort verwendeten Lösungen meist nicht als gleich constituirte anzusehen sind. Es waren nämlich Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium, der Nitrate von Kalium, Natrium und Calcium, der Sulfate von Kalium, Natrium und Nickel, von phosphorsaurem Natron, von Aetzkali, Aetznatron und von Rohrzucker. Unter den wasserfreien Salzen zeigt eine Lösung von 10 Gewichtstheilen Salz auf 100 Gewichtstheile Wasser für Chlornatrium eine Verminderung des Gesamtvolums von 1,4 Raumtheilen oder die Contraction 0,0137, für Chlorkalium von 1,14 Raumtheilen oder die Contraction 0,0109. Der grösseren Contraction entsprechend beträgt für dieselbe Chlornatriumlösung bei 30,8° die Verminderung der Spannkraft 2,88 mm, während sie bei der höheren Temperatur von 31,5° beim Chlorkalium nur 1,19 mm ausmaacht, obgleich die Verminderung mit der Temperatur wächst. Beim Kali- und Natronsalpeter, deren Lösung ebenfalls nach den Bestimmungen de Coppet's über die Gefrierpunktserniedrigungen für gleich constituirt gilt, ist bei derselben Concentration der Lösung von 10 auf 100 die Volumverminderung 0,87 und 0,73, dagegen ist die Verminderung der Dampfspannung bei der letzteren für 23,1° 0,50 mm, während man für die erstere durch Interpolation nur nahezu 0,30 mm findet. Eigene Versuche über das Verdampfen beider Lösungen brachten kein abweichendes Resultat. In einem gegen die äussere Luft abgeschlossenen Raum verlor eine 10,4 procentige Lösung von Kalisalpeter an eine neben ihr stehende fast genau gleich concentrirte von Natronsalpeter in einigen Wochen 19 Milligramm. Auch die Wärmeentwicklung beim Lösen dieser Salze, welche bei ihnen über die Verwandtschaft Auskunft geben kann, weil die Schmelzwärme beider Nitrate bekannt sind, führt zu demselben Ergebniss.

Sie beträgt nämlich nach Thomsen auf einen Gewichtstheil Kalisalpeter — 84,3, cal auf einen Gewichtstheil Natronsalpeter — 59,5 cal, obgleich nach Person die Schmelzwärme für Natronsalpeter grösser ist als für Kalisalpeter. Das Verhalten beider Salze muss daher als der Contractionstheorie widersprechend angesehen werden. Bei dem geringeren Unterschied in der Contraction könnte man zur Erklärung dieser Ausnahme den oben besprochenen Fall anführen, dass die Zusammendrückbarkeit der einen Lösung, des Natriumnitrats, geringer wäre als die der Kaliumverbindung, und dass deshalb bei der Bildung derselben trotz der geringeren Zusammenziehung eine grössere Arbeit geleistet sein könnte. Das grössere spezifische Gewicht der Natriumlösung sowie ihre nach Thomsen\*) grössere spezifische Wärme lassen sich beide in diesem Sinne deuten. Das Plus der specifischen Wärme könnte man vermehrter innerer Arbeit zuschreiben, und sowie bei derselben Lösung die Zusammendrückbarkeit mit zunehmendem specifischen Gewicht abnimmt, so könnte man auch bei gleich constituirten Lösungen die Zusammendrückbarkeit der schwereren als geringer ansehen.

Die wasserhaltigen Verbindungen Kali und Natron sind nach Wüllner nicht nach der Formel  $KHO$  und  $NaHO$  in der Lösung wirksam anzunehmen, sondern in Form der Verbindungen  $K_2O$ , 5  $H_2O$  und  $Na_2O$ , 4  $H_2O$ . Die Lösungen sind demnach in ihrer Constitution wohl ähnlich aber nicht gleich. Die Contractionen weichen jedoch so bedeutend von einander ab, dass sich erwarten liess, dass trotz der verschiedenartigen näheren Gruppierung mit den ersten Wassermolekülen jene Verschiedenheit in dem Zusammendrängen der Gesamtmasse in der Dampfspannung des Lösungswassers sich geltend machen müsste. Diese Vermuthung findet in den Bestimmungen von Wüllner ihre Bestätigung. Die Volumverminderung beträgt nach den von Tünnermann gefundenen specifischen Gewichten der Laugen für 100 Gewichtstheile und Raumtheile Wasser und 10 Gewichtstheile oder 4,76 Raumtheile Aetzkali 3,9 Raumtheile, beim Aetznatron  $105 - 97,7 = 7,3$  Raumtheile. Berechnet man es für die wasserfreien Oxyde, so findet man bei  $K_2O$   $3,8 + 100 - 101,1 = 2,7$ , bei  $Na_2O$   $3,6 + 100 - 97,1 = 6,5$  Raumtheile. In jedem Falle erhält man für die Natronlösung eine viel grössere Contraction. Die Verminderung der Dampfspannung bei gleich concentrirten Lösungen von 10 Hydrat auf 100 Wasser wurde bei derselben Temperatur von  $35,7^\circ C$ . für Kali = 2,09 mm, für Natron = 3,43 mm gefunden. Doch nicht nur für diesen Concentrationsgrad zeigt sich das Zusammentreffen von Zusammenziehung und Verminderung der Dampfspannung, es gilt allgemein, nur wird man es nicht so auffassen, als wenn bei den Lösungen gleich grosser Verringerung der Spannkraft die gleiche Contraction entspräche.

Die Volumverkleinerung beträgt für eine 10procentige Lösung

\*) Pogg. 142 p. 337.

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

10 Gewichtstheile Kaliumoxyd und 100 Theile Wasser zeigen eine um 0,2 (oder 0,4) Raumtheile grössere Verminderung als die Chlorcalciumlösung von gleichem Gehalt. Die Verminderung in der Dampfspannung beträgt bei der Temperatur von 25,5° und für 15 Procent Kaliumoxyd 2,6 mm, für 15 Procent Chlorcalcium nur 2,23 mm bei 26,1°, und es würde sich demnach nach der Contraction wie nach der Dampfspannung das Kali zwischen Natron und Chlorcalcium stellen. Es darf jedoch dieser Fall kaum als ein Beweis für die behauptete Theorie hingestellt werden, da der Unterschied in der Contraction zu gering ist, um demselben ein grösseres Gewicht beilegen zu dürfen. Dagegen ist für die 10 übrigen Combinationen der fraglichen Lösungen fest zu halten, dass nach der Contraction und Verminderung der Dampfspannung übereinstimmend die Bindung des Wassers durch 10 Procent Kaliumoxyd sich stärker zeigt als durch die gleiche Menge eines der anderen Stoffe.

Weil man Chlorcalcium, Kali und Natron vielfach zum Trocknen der Gase benutzt, so bot die Vergleichung der Contraction der gesättigten Lösungen dieser drei Stoffe ein besonderes Interesse. Entweder bildet nämlich ein Theil dieser Substanzen bei einer zur völligen Auflösung nicht ausreichenden Wassermenge mit dem vorhandenen Wasser eine gesättigte Lösung oder es bilden sich zunächst feste Körper von grösserem Gehalt an gebundenem Wasser. In beiden Fällen wäre es wichtig die etwa vorhandene Dampfspannung des Endproductes festzustellen. Wegen der grossen Löslichkeit der drei Stoffe und ihrer Veränderlichkeit mit der Temperatur gehen die Angaben über den Grad derselben zum Theil weit auseinander, und deshalb können die Volumveränderungen gleichfalls nur annähernd angegeben werden. Nach Dalton hat

die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Natronlauge ein spezifisches Gewicht von 1,5 und enthält 37 Procent Natriumoxyd. Von 100 Gewichtstheilen Wasser sind demnach 58,7 Natron gelöst und diese  $100 + 21,1$  Raumtheile sind nach der Auflösung auf 105,8 Raumtheile zusammengedrängt oder um 15,3 vermindert. Der Procentgehalt der gesättigten Kalilösung berechnet sich nach Lowitz auf 56 Kaliumoxyd und das spezifische Gewicht dieser Lösung ist nach H. Schiff 1,75. Für 100 Gewichtstheile und Raumtheile Wasser erhält man daher eine Raumverringernng von  $100 + 48,26 - 129,7 = 18,5$  Raumtheilen. Die Contraction ist für beide Lösungen fast genau dieselbe 0,126 und 0,125. Die Abweichung in dem Resultat von dem der 10 procentigen Lösungen ist einmal bedingt durch die grössere Löslichkeit des Kalis, dann aber auch wesentlich durch die mit wachsender Concentration ungleich geringere Zunahme in der Contraction beim Natron im Vergleich zum Kali. Um das Rechnungsergebnis experimentell zu prüfen, suchte ich zunächst festzustellen, ob etwa bei geringeren Mengen durch die festen Alkalien gebundenen Wassers ein Unterschied in der Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur sich würde erkennen lassen. Zu diesem Zweck bediente ich mich einer 12 mm weiten und 20 cm langen, knieförmig gebogenen und an einer Seite zugeschmolzenen Glasröhre, welche in dem zugeschmolzenen Schenkel einige Stückchen von käuflichem wasserhaltigem Aetzkali enthielt. In das offene Ende der Röhre brachte ich dann eine zweite nach der ersten hin gleichfalls offene 6 mm weite und 6 cm lange Glasröhre mit festem Aetznatron und sperrte dann beide durch Eintauchen in einige Centimeter hoch mit Quecksilber gefüllte Porzellanschale gegen die Luft ab. Nach vierzig Tagen zeigte sich das Gewicht beider Röhren unverändert, ein Beweis, dass ein Unterschied in der Spannkraft des beiderseits gebundenen Wassers für die Durchschnittstemperatur von  $16^{\circ}$  nicht vorhanden war. Damit ist keineswegs die gleich feste Bindung des Wassers unbedingt bewiesen, denn nimmt man die Dampfspannung in beiden Körpern gleich Null an, so bleibt die Möglichkeit, dass die Null bei den einen früher erreicht wurde, als bei den andern. Bei einem zweiten Versuche wurden in gleicher Weise wie vorher festes Aetzkali und überschüssiges festes Natron enthaltende gesättigte Natronlösung in denselben von der Luft durch Quecksilber abgesperrten Raum gebracht. Jetzt war nach 52 Tagen das Gewicht des Aetznatrons um 16 Milligramm verringert, das des Kalis um den gleichen Betrag vergrößert. Wurde hingegen gesättigte Kalilösung mit festem fast wasserfreiem Aetznatron abgesperrt, so verlor die erstere von ihrem Wasser an das Natron, ja ein solcher Verlust konnte selbst dann noch constatirt werden, als das in Wasser gebrachte und gelöste erwärmte Kali nachträglich bei der Abkühlung erstarrte. In 22 Tagen hatte nämlich dieses Kali unter ähnlichen Verhältnissen wie beim ersten Versuche 11 Milligramm von seinem Gewicht an das Natron verloren. Nach der Menge des gebundenen Wassers

findet demnach auch für festes Alkali noch ein Unterschied in der Spannkraft des Wasserdampfs statt, der jedoch wegen mangelnder Angaben für die spezifischen Gewichte mit dem Verhältnisse der Contractionen nicht vergleichbar ist. Eine gesättigte Lösung von Natron, mit einer gleichfalls gesättigten Kalilösung unter Abschluss der äusseren Luft in Verbindung gebracht, entzog derselben bei 17° in sieben Tagen 1½ Milligramm Wasser, während sie aus der gesättigten Chlorcalciumlösung unter ähnlichen Umständen in derselben Zeit 30 Milligramm wegnahm. Die Spannungen beider Lösungen sind demnach wie die Contractionen fast gleich, und es bieten diese Lösungen in ihrem ganzen Verhalten ein ausgezeichnetes Beispiel für den Beweis des Zusammenhangs zwischen Volumveränderung und chemischer Anziehung, insofern bei denselben das Zusammentreffen der für ganz verschiedenen Mengen von Lösungswasser bestimmten Contractionen mit der Verminderung der Spannkraft des Lösungswassers sich deutlich zu erkennen gibt.

Eine bei 16° gesättigte Lösung von Chlorcalcium enthält nach einer Angabe von Gmelin's Handbuch (5 Aufl. II, 191) auf einen Theil krystallisirten Salzes ¼ Theil Wasser, das sind auf 100 Wasser 67 wasserfreies Chlorcalcium. Nach Gerlach beträgt das spezifische Gewicht dieser Lösung 1,40, die Raumverminderung ist also bei 100 Theilen Wasser  $100 + 30,49 - 119,3 = 11,2$  Raumtheilen und die Contraction = 0,085. Dieselbe ist so beträchtlich geringer als beim Kali und Natron, dass trotz des Unterschiedes in der Constitution die Dampfspannung beim Chlorcalcium grösser erwartet werden konnte als bei den beiden Alkalien. Diese Erwartung ist durch das Experiment bestätigt worden. In zwei Versuchen wurden gesättigte Lösungen mit einem Ueberschuss ungelöster Substanz von Aetzkali und Aetznatron mit ebenfalls gesättigten Chlorcalciumlösungen in denselben Raum abgesperrt, und schon nach einigen Tagen waren, den Contractionsverhältnissen gemäss, erhebliche Mengen von Wasser vom Chlorcalcium abgegeben, nämlich an das Kali in sechs Tagen 8 Milligramm und an Natron bei etwas grösseren Röhren in sieben Tagen 30 Milligramm. Auch festes Chlorcalcium mit 39 Procent gebundenen Wassers verlor bei einer Durchschnittswärme von 18° an festes Aetzkali in einem durch Quecksilber abgesperrten Raume in zehn Wochen 24 Milligramm, an Aetznatron in elf Wochen und bei annähernd gleichen Dimensionen des Apparats 31 Milligramm. Die Gewichtsverluste waren der Zeit proportional, wie sich bei unveränderter Dampfspannung in der des Chlorcalcium umgebenden Atmosphäre erwarten liess. Als schliessliches Resultat dieser Versuche sei hier nur hervorgehoben, dass 2 Liter durch Chlorcalcium von 28 Procent Wassergehalt bei 18° getrockneter Luft an Aetznatron durchschnittlich 1½ Milligramm Wasserdampf abgaben, der Rückstand an letzterem hatte demnach noch eine Spannkraft von 0,75 mm.

Kleinere Mengen von Wasser, vielleicht bis zu 2 Molekülen auf 1 Molekül Chlorcalcium, sind fester gebunden, sie wurden bei

gewöhnlicher Temperatur durch grössere Spannkraft nicht an Natron übertragen. Ganz wasserfreies Chlorcalcium entzieht sogar der Atmosphäre von gesättigter Natronlösung deutlich bestimmbare Mengen von Wasserdampf, und es zeigt sich hier ein ganz ähnliches Verhalten der beiden Körper, wie es vorher für Kali und Natron beschrieben ist. Auch für diese Verbindungen sind die spezifischen Gewichte nicht ermittelt und deshalb die Contractionen nicht zu bestimmen. Jedenfalls darf man sie nicht ansehen als Gemenge von wassergesättigten und von wasserfreien Partikeln.

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

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

## 2) Verbindung von Flüssigkeiten mit Wasser.

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

Da über die Dampfspannung von mit Wasser vermischten Flüssigkeiten für die vorliegende Frage geeignete Beobachtungen nicht vorliegen, so habe ich selbst mit dem Psychrometer den Unterschied in der Dampfspannung einiger Mischungen festgestellt. Um den Einfluss der Veränderung in der spezifischen Wärme sowie den der Dissociation möglichst unschädlich zu machen, habe

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

\*\*\*) Gmelin-Kraut I p. 453.

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

Säuren.	Specifisches Gewicht.	Beobachter.	Berechnetes Volum v. 10 Gew. Säure u. 100 Gew. Wasser. v.	Beobachtetes Volum nach dem specif. Gew. v,	Boobachter.	Volumver- ringerung.	Contraction $\frac{v-v_1}{v}$
Salzsäure	1,27(d.füs. n. HCl.)	Gmelin-Krant	107,87	105,36	Ure	2,51	0,023
Salpeter- säure	1,55	Millon	106,45	104,56	Ure	1,89	0,018
Swe- fel- säure	1,84	Bineau	105,44	103,68	Bineau	1,75	0,017
Phosphor- säure	1,88	H. Schiff	105,30	104,76	H. Schiff	0,54	0,005

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

Veränderung derselben das Versuchsergebnis nur wenig beeinflusst haben, weil dem neben dem ersten für die Bestimmung der Luftfeuchtigkeit aufgestellten zweiten Psychrometer das destillierte Wasser ebenso zugeführt wurde. Einige der nach dieser Methode erhaltenen Zahlen sind nachstehend mitgeteilt.

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

Der Durchschnitt aus allen Beobachtungen mit beiden Psychrometern ergab für Salzsäure eine Verminderung von 0,0101, für Salpetersäure 0,0055, für Schwefelsäure 0,0046 und für Phosphorsäure 0,0019. Die Reihenfolge ist demgemäss durch die Versuche bestimmt bezeichnet, und höchstens könnte man dieselbe in Betreff der Salpetersäure und Schwefelsäure wegen des geringeren Unterschiedes in den Zahlen nicht für entschieden ansehen. Andererseits aber entspricht der geringe Unterschied in der Spannungsverminderung beider Säuren ihrer fast übereinstimmenden Contraction, und es darf behauptet werden, dass so vollständig, als es nur erwartet werden konnte, in allen Combinationen die grössere Contraction und die grössere Verminderung der Spannkraft auf derselben Seite gefunden wird. Unter den 24 überhaupt möglichen verschiedenen Anordnungen nach der Dampfspannung erkennt man thatsächlich gerade diejenige, welche der Contractionsfolge gemäss ist. Das Volum des condensirten flüssigen Chlorwasserstoffs ist

nach einer Angabe von Gmelin-Kraut berechnet, die ich anderwärts nicht gefunden haben. H. Davy gibt nur an, dass diese Flüssigkeit schwerer ist als Wasser, doch würde auch beim spezifischen Gewicht bis 1,37 die Reihenfolge der Contractionen noch nicht geändert, und selbst bei einer geringen Volumabnahme wäre der Contractionswerth für Chlorwasserstoff wegen seiner bedeutend grösseren Spannkraft bis zu einer gewissen Grenze unzweifelhaft dem der anderen Säuren gegenüber für grösser zu halten. Die relativ grosse Verwandtschaft des Chlorwasserstoffs und der Salpetersäure zum Wasser in Verbindung mit starker Verdichtung gibt sich unabhängig von dem Vorhergehenden auch durch einen Vergleich mit der das Wasser ungleich weniger verdichtenden Essigsäure zu erkennen. Für die letztere ist der Contractionscoefficient 0,007, ihr Siedepunkt ist bei  $118^{\circ}$ , während der der Salpetersäure bei  $86^{\circ}$  liegt und der verdichtete Chlorwasserstoff schon bei  $10^{\circ}$  eine Spannung von 40 Atmosphären besitzt. Trotzdem wird von den beiden letztgenannten Säuren in einer Lösung von 10 Procent so wenig dampfförmig, dass, wie oben angegeben wurde, in der über derselben befindlichen Atmosphäre blaues Lackmuspapier länger als eine halbe Stunde seine Farbe behält, während über der dreimal schwächeren Essigsäurelösung das Lackmuspapier in wenig Minuten sich vollständig röth färbt. Die Salzsäure und die Salpetersäure haben durch die Verbindung mit Wasser ungleich mehr von ihren Eigenschaften verloren, sie sind inniger gebunden. Nach den vorliegenden Beobachtungen steht demnach das Verhalten von den Verbindungen der vier flüssigen Säuren mit Wasser ohne Ausnahme mit der Theorie in Uebereinstimmung. Dieses Resultat erscheint mir wieder wegen des bedeutenden Unterschiedes in der Constitution der Säuren von grösserer Wichtigkeit, es ist ein neuer Beweis dafür, wie entscheidend die Contraction die chemische Verbindung characterisirt.

### 3) Gegenseitige Zersetzung wässriger Lösungen.

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

Bei der Ausscheidung fester Körper in Folge der Umsetzung erfolgt in vielen Fällen eine Vergrösserung des Gesamtvolums,

\*) Pogg. 98, p. 37.

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

Es ist bekannt, dass bei der Neutralisation von in Wasser aufgelöstem Kali und Natron durch gleich concentrirte Lösungen von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure unter Zunahme der Molekularwärme eine Ausdehnung stattfindet, während man hier nach der Contractionstheorie eine besonders starke Volumabnahme erwartet hätte. Diese Thatsache scheint auf den ersten Blick mit jener Theorie absolut unvereinbar. Und doch gelingt es auch hier den chemischen Prozess auf Massenverdichtung zurückzuführen, nur sind die begleitenden Umstände derart, dass sie jene Verdichtung nicht sichtbar werden lassen. Addirt man die Molekularvolumen des Schwefelsäureanhydrits und des Kaliumoxyds, so erhält man die Zahl 75,9, während das Molekularvolumen des Kaliumsulfats 65,4 beträgt. Mithin erfährt der von beiden Componenten ausgefüllte Raum durch ihre chemische Verbindung eine sehr beträchtliche Verminderung. Nimmt man statt des Anhydrits die Schwefelsäure  $H_2SO_4$ , so ist das Rechnungsergebnis ein ähnliches. Durch das Eintreten von Wasser in diesen Prozess werden die Verhältnisse wesentlich geändert. Die von Thomsen nachgewiesene Vermehrung der spezifischen Wärme ist nach Analogie anderer Körper nicht ausreichend, um als Hauptursache für das abweichende Verhalten der neutralisirten Lösungen hingestellt werden zu können. Dasselbe wird hauptsächlich veranlasst durch die im Vergleich mit dem neutralen Salze ungleich stärkere Contraction des Alkali und der Säure mit Wasser. (Gmelin-Kraut I. 452). An der Dampfspannung lässt sich die auf das Lösungswasser ausgeübte Anziehung genau verfolgen. Neutralisirt man zehnpromcentige Kalilauge mit zehnpromcentiger Schwefelsäure und vergleicht dann die Dampfspannung der beiden ursprünglichen Lösungen mit der der neutralen Flüssigkeit, so stellt sich heraus, dass die Verminderung in der Spannung bei der letzteren nicht nur die für die Mischung berechnete mittlere nicht erreicht, sondern sogar weniger beträgt, als bei dem am stärksten verdunstenden Bestandtheil, der Schwefelsäure. Dieses Verhalten gibt deutlich zu erkennen, dass die Schwefelsäure und das Kali im Augenblick ihrer Vereinigung sich aus der festeren Verbindung mit Wasser loslösen und als Sulfat in eine losere eintreten. Dabei bewirkt die grössere Verbindungsenergie der Schwefelsäure und des Kalis, dass trotz des zur partiellen Loslösung von Wasser nöthigen Aufwandes von Arbeit nach Wärme frei wird. Unter den concurrirenden Verwandtschaften des Kalis und der Schwefelsäure einerseits und derjenigen des Wassers zu sämmtlichen Componenten andererseits gibt die nach festen Verbindungsgewichten und gemäss der Contractionstheorie wirksame erstere als die stärkste den Aus-

schlag, während die sich anschliessende Umsetzung des leichter auszudehnenden Wassers das Volum vergrössert. Mit einer einfachen Umsetzung zwischen Kali, Schwefelsäure und Wasser darf dieser Prozess durchaus nicht verwechselt werden.

Fassen wir die gefundenen Resultate zusammen, so ergibt sich, dass unter den allein über 100 zählenden Fällen, in denen die Auflösung fester und flüssiger Körper in Wasser beobachtet wurde, nur einer sich findet, wo ein wasserfreier Stoff nicht unter Contraction sich mit Wasser verbindet. Ferner ist unter einer grossen Zahl von vergleichend zusammengestellten chemischen Processen, die der Bildung oder Umsetzung flüssiger Körper angehören, und von denen vorstehend 52 speziell aufgeführt sind, abgesehen von dem näher besprochenen Fall der Neutralisation des Kalis und Natrons, nur ein Beispiel von geringer Abweichung aufgefunden, in welchem bei gleichartig konstituirten Stoffen nicht die grössere Intensität des chemischen Acts an einer grösseren Contraction der Componenten nachgewiesen werden konnte.

Aus dem übereinstimmenden Verhalten ganz verschiedenartiger Stoffe in wässriger Lösung schliesse ich auf das gleiche Verhalten in anderen Lösungsmitteln und weiter auf das gleiche Verhalten für den flüssigen Aggregatzustand überhaupt. Der letztere Schluss basirt nicht allein auf der Analogie der Lösungen, sondern auch darauf, dass der Satz von der Massenverdichtung durch den chemischen Process im flüssigen Zustand dem früher aufgestellten und nachgewiesenen von der Massenverdichtung bei der Bildung fester Umsetzungsproducte zur nothwendigen Voraussetzung dient, weil die Gruppierung der letzteren in einem vorausgehenden flüssigen oder hier nicht in Betracht kommenden luftförmigen Zustande sich vollzog. Daher glaube ich auch für den flüssigen Aggregatzustand hinreichende Beweismittel beigebracht zu haben für die Behauptung, dass der chemische Process regelmässig eine Massenverdichtung zur Folge hat.

Bremen, im April 1879.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Abhandlungen des Naturwissenschaftlichen Vereins zu Bremen](#)

Jahr/Year: 1878-1879

Band/Volume: [6](#)

Autor(en)/Author(s): Müller-Erzbach W.

Artikel/Article: [Ueber die Verringerung des Volums bei der Bildung und gegenseitigen Zersetzung wässriger Lösungen 337-352](#)