

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von **F. B. AHRENS.**

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. A. Angeli-Florenz, Prof. Dr. K. Arndt-Charlottenburg, Prof. Dr. E. Baur-Zürich, Dr. W. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. A. Beythien-Dresden, Prof. Dr. K. Brand-Gießen, Prof. Dr. G. Bruni-Padua, Prof. Dr. K. v. Buchka-Berlin, Prof. Dr. G. Carrara-Mailand, Prof. Dr. G. Ciamician-Bologna, Dr. P. Cohn-Wien, Prof. Dr. E. Comanducci-Neapel, Prof. Dr. M. Dennstedt-Hamburg, Prof. E. Donath-Brünn, Prof. Dr. K. Drucker-Leipzig, Prof. Dr. F. Ehrlich-Breslau, Prof. Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. L. Gattermann-Freiburg i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig, Direktor Dr. A. Heinecke-Berlin, Prof. Dr. F. W. Hinrichsen-Berlin, Prof. Dr. Edv. Hjelt-Helsingfors, Dr. K. Jellinek-Danzig, Prof. Dr. S. M. Jörgensen-Kopenhagen, Prof. Freih. H. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Prof. Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. R. Kremann-Graz, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden, H. Lundén-Stockholm, Prof. Dr. G. Lunge-Zürich, Prof. Dr. W. Markwald-Berlin, Prof. Dr. B. M. Margosches-Brünn, Dr. W. Mecklenburg-Clausthal, Prof. Dr. Julius Meyer-Breslau, Direktor Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Prof. Dr. W. Nernst-Berlin, Dr. M. Nierenstein-Bristol, Prof. Dr. R. Nietzki-Basel, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Prof. Dr. G. Rohde-München, Dr. W. Roth-Cöthen, Dr. G. Rudolf-London, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Prof. Dr. A. Skrabal-Graz, Dr. M. Speter-Berlin, Prof. Dr. Spiege-Berlin, Geh. Reg.-Rat Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. A. Thiel-Marburg, Prof. Dr. W. Vieweg-Berlin, Prof. Dr. E. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. D. Vorländer-Halle, Prof. Dr. P. Walden-Riga, Prof. Dr. E. Wedekind-Straßburg, Dr. F. Weigert-Berlin, Prof. Dr. H. Wieland-München, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Prof. Dr. W. HERZ**, Breslau.

*XIX. Band. * 11. Heft.*

Verbindungen, Lösungen, Gemenge.

In elementarer Darstellung von **Prof. Dr. W. Herz**, Breslau.

Mit 2 Abbildungen.

Die Photochemie der Zukunft.

Von **Prof. Dr. Giacomo Ciamician**, Bologna.

Deutsch von Privatdozent **Dr. H. Großmann**, Berlin.



STUTT GART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1913.

II/20



Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz.

Die nächsten Hefte dieser Sammlung enthalten:

S. Cannizzaro: Historische Notizen und Betrachtungen über die Anwendung der Atomtheorie in der Chemie und über die Systeme der Konstitutionsformeln von Verbindungen. Herausgegeben von Prof. Dr. B. Lino Vanzetti-Padua und Dr. Max Speter-Berlin.

Prof. Dr. A. Angeli-Florenz: Über die Konstitution der Azoxyverbindungen.

Bisher erschienen:

Band I—III je 12 Hefte à M. 1.—

Erster Band. 1896. 1: Die Metallkarbide und ihre Verwendung von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. — 2: Verdichtung der Metaldämpfe in Zinkhütten von Dr. V. Steger. Mit 15 Abbildungen. — 3: Die Entwicklung der elektrochemischen Industrie von Dr. F. Oettel. Mit 10 Abbildungen. — 4: Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente von Dr. M. Mugdan. Mit 10 Abbildungen. — 5: Die Terpene von Prof. Dr. M. Scholtz. — 6: Die Einführung einheitlicher Analysemethoden von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. — 7/8: Die Abwässer der Fabriken von Dr. H. Benedict. Mit 14 Abbildungen. — 9/10: Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. — 11/12: Kohlenstoffformen im Eisen von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen.

Zweiter Band. 1897. 1: Die Benzoltheorie. Von Prof. Dr. W. Marckwald. — 2: Der künstliche Aufbau der Alkaloide. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 3/5: Die Chemie des Weines. Von Dr. L. Grünhut. — 6/7: Ueber Tautomerie. Von Prof. Dr. W. Wislicenus. — 8/9: Die Goldindustrie der Südafrikanischen Republik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 15 Abbildungen. — 10/11: Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 31 Abbildungen. — 12: Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterien von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 10 Abbildungen.

Dritter Band. 1898. 1/3: Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe von Dr. Fr. Goose. — 4: Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffes und seiner anorganischen Verbindungen von Prof. Ed. Donath und Dr. K. Pollak. Mit 2 Abbildungen. — 5: Justus v. Liebig. Ein Gedenkblatt zu seinem 25jährigen Todestag (18. April 1898) von Dr. Walter Roth. — 6: Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung. Von Hütteninspektor Ed. Jensch. — 7/8: Ueber die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten. Von Prof. Dr. W. Herz. — 9/10: Ueber den Neuheitsbegriff bei chemischen Erfindungen. Von Dr. J. Ephraim. — 11/12: Ueber langsame Verbrennung. Von Prof. Dr. G. Bodländer.

Von Band IV—XVII je 12 Hefte im Abonnement 12 M., einzeln 1 M. 20 Pf.

Vierter Band. 1899. 1/3: Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse. Von Prof. Dr. M. Dennstedt. Mit 14 Abbildungen. — 4: Ueber die Pyrazolgruppe. Von Prof. Dr. J. Schmidt. — 5: Ueber Aluminium und seine Verwendung. Von E. Milde. — 6: Das Acetylen in der Technik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 25 Abbildungen. — 7/8: Ueber den Raum der Atome. Von Prof. Dr. J. Traube. — 9: Der Einfluss der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 10: Ueber die Molekulargröße der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande. Von Prof. Dr. W. Herz. — 11/12: Ueber die Halogenalkylate und quaternären Ammoniumbasen. Von Prof. Dr. J. Schmidt.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags.)



100000300649

~~III 14572~~



III - 307154

Verbindungen, Lösungen, Gemenge.

In elementarer Darstellung

von

Prof. Dr. W. Herz in Breslau.

Mit 2 Abbildungen.

In der Chemie hat seit einigen Jahren eine sehr kritische Richtung Geltung gewonnen. Begriffe und Definitionen, die sich eines Jahrhunderte langen Ansehens erfreuten, sind wieder der Gegenstand einer scharf sichtenden Betrachtungsweise geworden, welche das Vertrauen in die Zuverlässigkeit und Selbstverständlichkeit gewisser grundlegender Vorstellungen stark erschüttert hat. Am schlimmsten ist es dabei der Lehre von den Elementen als den letzten stofflichen Einheiten der körperlichen Mannigfaltigkeit gegangen. Zuerst wendete sich die Spekulation gegen die Berechtigung der Anschauung, daß es etwa 80 Grundstoffe geben solle, die nichts miteinander zu tun hätten: das periodische System und die Elektronenlehre wiesen von ganz verschiedenen Standpunkten auf die theoretische Unhaltbarkeit dieser Auffassung hin. In neuester Zeit wurden auch experimentelle Erfahrungen gegen die Elementenlehre bekannt, und vornehmlich die mannigfaltigen Untersuchungen über die Umsetzungen der radioaktiven Substanzen haben eine mögliche Umwandlung der bisherigen chemischen Urstoffe nahegelegt. Zurzeit läßt es sich noch nicht übersehen, wie weit sich die Folgen dieser tatsächlichen Beobachtungen erstrecken werden.

Auch die Unterscheidung zwischen chemischen Verbindungen und Gemengen ist ein Problem dieser modernen kritischen Untersuchungen. Der Begriff dieser Typen von Stoffen ist den Chemikern durch den täglichen Gebrauch so geläufig geworden, daß er ihnen selbstverständlich erscheint, zumal man diese Unterscheidung dem Anfänger bereits in elementarer Form einzuprägen bemüht ist. Und doch liegen auch hier, wie bei allem *Selbstverständlichem*, die Verhältnisse schwieriger, als man früher dachte.

Akc. Nr.

~~2908~~ 51

BPK-B-166/208

II/20

Etwa in der folgenden Weise sucht man dem Anfänger Verbindung und Gemenge zu definieren. Man geht von Schwefel und Eisen als Beispiel aus und denkt sich diese beiden möglichst fein mit dem Pistill gemischt, so gut, daß es nicht mehr möglich ist, den Schwefel oder das Eisen zu sehen, sondern daß eine gleichartige grau-grüne Masse resultiert. Trotz dieses Aussehens redet man aber hierbei nicht von einer chemischen Verbindung, denn durch ganz einfache Mittel kann nachgewiesen werden, daß noch der Schwefel und das Eisen als solche vorhanden sind. Wird das Zusammengemengte mit Wasser geschlämmt, so sinkt das schwerere Eisen schneller zu Boden als der leichtere Schwefel; beim Ueberführen eines Magneten über das Material wird das Eisen angezogen, während der Schwefel zurückbleibt, und schließlich sind unter dem Mikroskop noch gelbe Teile von Schwefel und schwarze von Eisen deutlich erkennbar. Ganz anders aber werden die Erscheinungen, wenn man bestimmte Mengen des Gemisches in einem Reagenzrohre erhitzt, wobei an einer Stelle das Gemenge zu glühen beginnt, was sich durch das Ganze fortsetzt, und sodann das erhitzte Material untersucht. Es gelingt dann nicht mehr, auch unter dem schärfsten Mikroskope gelbe und schwarze Teile zu unterscheiden oder die Masse durch Schlämmen zu trennen: das Ganze zeigt völlig gleichartige Eigenschaften, die von denen des Schwefels und Eisens völlig verschieden sind.

Nach diesen Erfahrungen pflegt man Verbindungen und Gemenge dahin zu definieren, daß das Gemenge noch die Eigenschaften der Bestandteile zeigt, während die Verbindung ganz andere neue Eigenschaften gewonnen hat.

So einfach die Verhältnisse in dem gewählten Beispiele erscheinen, so schwer ist es, diese Auffassung nach den angegebenen Gesichtspunkten streng durchzuführen. Denn erstens sind in der Verbindung nicht alle Eigenschaften der Bestandteile verschwunden — das Gewicht der Verbindung z. B. ist die Summe der Gewichte ihrer Teile — und zweitens müßte nach dieser Auffassung eine Zuckerlösung eine Verbindung sein, denn in ihr sind viele Eigenschaften des Wassers und Zuckers nicht mehr wahrzunehmen, sondern ihr Verhalten ist ein anderes geworden. Auch die Angabe, daß man die Zuckerlösung leicht durch Verdampfen des Wassers wieder in die beiden Stoffe Wasser und Zucker scheiden kann, ist dabei ohne Belang, denn der Einwirkung der Wärme widerstehen auch sehr viele Verbindungen wie das Quecksilberoxyd nicht, das sich dann in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt. Auch die Auffassung, daß in einem Gemenge die Eigen-

schaften der Bestandteile „getrennt“ kenntlich sind, während die Verbindung homogen erscheint, wird durch das Beispiel der Zuckerlösung widerlegt.

Ist also diese zunächst aus einigen Tatsachen abstrahierte Definition unzulänglich, so scheint eine andere leicht zu finden: Zuckerlösungen oder Gemenge von Eisen und Schwefel lassen sich nämlich in den variabelsten Verhältnissen herstellen, während eine Verbindung durch ein ganz bestimmtes Verhältnis der sie bildenden Elemente charakterisiert ist. Wenn 0,5584 g Eisen genau mit 0,3207 g Schwefel erhitzt werden, so entstehen gerade 0,8791 g Eisensulfid; wird dagegen mehr Eisen auf die gleiche Menge Schwefel genommen, so bleibt dieser Ueberschuß mit allen seinen Eigenschaften kenntlich zurück; bei der Benützung größerer Schwefelmengen würden diese unverändert übrig bleiben. Nur in dem oben angegebenen Verhältnis können Eisen und Schwefel gerade zu einem Stoff mit neuen Eigenschaften zusammengeschmolzen werden.

Aber auch hier komplizieren sich die Erscheinungen wieder bei genauerem Zusehen. Stickstoff und Sauerstoff vereinigen sich nicht nur in einem einzigen bestimmten Verhältnis, sondern es sind mehrere Stickstoffsauerstoffverbindungen bekannt: 0,28 Gewichtsteile Stickstoff können mit 0,16 oder 0,32 oder 0,48 oder 0,64 oder 0,80 Gewichtsteilen Sauerstoff zusammentreten. Bei dieser Variabilität fällt freilich zunächst ein Unterschied gegenüber der wechselnden Zusammensetzung von Zuckerlösungen auf: bei den Stickstoffsauerstoffverbindungen stehen die Sauerstoffmengen in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander, während sich bei Zuckerlösungen alle Verhältnisse von Wasser und Zucker — bis zur oberen Grenze der Sättigung — herstellen lassen. Das ist aber nur ein quantitativer und kein qualitativer Unterschied; denn alle empirischen Verhältnisse erscheinen ganzzahlig, wenn man die Einheit nur klein genug wählt. Deshalb sagte man bislang auch immer, um diesen Unterschied deutlich hervortreten zu lassen: in den Verbindungen stehen die Elemente zueinander in bestimmten Gewichtsverhältnissen oder einfachen Multipln davon (Gesetz von den konstanten und multiplen Proportionen). Da aber erhebt sich die Frage, was einfache Multipla sind, und ob das Verhältnis 1 : 10 oder 1 : 100 noch einfach ist oder nicht. Man hat Körper kennen gelernt, die nach ihrem ganzen Verhalten in Analogie zu den bekanntesten „Verbindungen“ als Verbindungen anzusehen sind, und welche die Formeln NaZn_{12} oder $\text{C}_{48}\text{H}_{81}\text{N}_{18}\text{O}_{15}$ besitzen. Sind diese Indexverhältnisse noch als einfach zu bezeichnen, so kann man schließlich aus allen

Analysenwerten Formeln ausrechnen, da hier die Analysenfehler nicht mehr gestatten, mit Sicherheit auf ein oder einige Atome mehr oder weniger zu schließen.

Mit diesen Ueberlegungen fällt als Unterscheidungsmerkmal natürlich auch die Anschauung, daß Verbindungen zwischen Elementen nur in wenigen bestimmten Zusammensetzungsverhältnissen möglich sind, während Gemische aus den variabelsten Mengen der Einzelstoffe bestehen können; denn es gibt keine Zahlengrenze, welche die Mannigfaltigkeit der Verbindungen von der Mannigfaltigkeit der Gemische zu trennen gestattete, zumal man bei den Lösungen auch mit der Annahme weniger, sich im Dissoziationszustande befindlicher Verbindungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoffe auskommt.

Als ein Charakteristikum der chemischen Verbindung gegenüber der einfachen Mischung hat man weiterhin angegeben, daß bei der chemischen Vereinigung „in der Regel“ erhebliche Energie- und Volumenänderungen stattfinden. Aber auch das ist nicht stichhaltig, wie schon der vorsichtige Zusatz „in der Regel“ beweist; denn es ist bekannt, daß Gase zu gasförmigen Verbindungen zusammentreten, deren Volumina gleich der Summe der Einzelvolumina sind, und daß die Wärmekapazität von Jod und Quecksilber fast genau dieselbe ist wie die des Quecksilberjodids. Im Gegensatz dazu steht die Erfahrung, daß sich Alkohol und Wasser unter Kontraktion und Wärmetönung mischen, ohne daß dabei die typischen Eigenschaften von Verbindungen im alten Sinne vorliegen.

Weiterhin erblickte man einen charakteristischen Unterschied zwischen Mengung und Verbindung darin, daß die letztere gewisse unveränderliche physikalische Konstanten aufweist, während die erstere diese nicht zeigt. Aber auch das ist nicht unbedingt richtig, wenn auch hier vielleicht noch am ehesten eine Abgrenzung von Verbindungen und Gemengen möglich zu sein scheint.

Die Auffassung z. B., daß nur reine Substanzen kristallisieren, und unreine, d. h. Gemenge, kein Kristallisationsvermögen besitzen, ist nicht haltbar. Denn abgesehen davon, daß bekanntlich die Darstellung reiner Substanzen durch Umkristallisation häufig nur durch vielfache Wiederholung dieses Verfahrens erreicht werden kann — was beweist, daß die verunreinigten Substanzen, also die Gemenge sehr wohl kristallisieren —, sind in den sog. isomorphen Mischkristallen typische Zusammenkristallisationen zweier oder mehrerer Stoffe bekannt. So liefert eine Lösung, die gleichzeitig Magnesium- und Nickelsulfat enthält, Kristalle, die in wechselnden Mengen aus beiden Sulfaten bestehen.

Auch das Vorhandensein eines bestimmten Schmelzpunktes ist kein Beweis für die einheitliche Natur eines Körpers. Allerdings wird bei einer Zuckerlösung oder einem schmelzfähigen Gemenge zweier Metalle ohne weiteres kein einheitlicher Schmelzpunkt zu erwarten sein; denn da jede Lösung — und ein geschmolzenes Gemenge zweier Metalle ist auch nichts anderes — einen um so tieferen Gefrier- oder Schmelzpunkt hat, je konzentrierter sie ist, so wird während des Erstarrens infolge der dabei stattfindenden stetigen Konzentrierung der Schmelzpunkt dauernd sinken. Es ist aber auch der Fall bekannt, daß ein Gemenge zweier Stoffe einen konstanten Schmelzpunkt zeigt, und daß bei diesem — genau wie bei einer typischen Verbindung — das Auskristallisierende und das Geschmolzene die gleiche chemische Zusammensetzung haben: es ist das die Erscheinung des eutektischen Punktes und des eutektischen Gemisches.

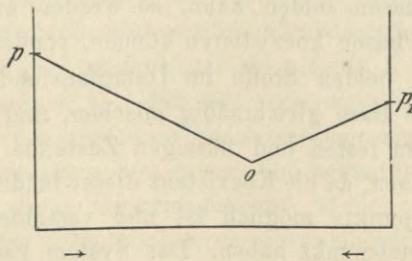
Um diese Verhältnisse klarzustellen, muß ich an die Phasenregel¹⁾ anknüpfen. Ein Stoff kann bekanntlich in maximo drei Phasen (homogene Schichten) bilden, die den drei Aggregatzuständen entsprechen. Damit diese drei Phasen gleichzeitig nebeneinander vorhanden sein können, sind ganz bestimmte Bedingungen nötig, denn nur beim Schmelzpunkte vermögen die feste, flüssige und gasförmige Modifikation eines Stoffes zu koexistieren. Bei der Koexistenz dieser drei Phasen ist keine Variationsmöglichkeit — keine Freiheit, wie man sagt — mehr vorhanden; es sind die Zusammensetzung — eben die des Stoffes —, die Temperatur — eben der Schmelzpunkt — und der Dampfdruck festgelegt, denn die Dampftension hat ja für jede Temperatur — und also auch für den Schmelzpunkt — einen konstanten Wert. Tritt nun noch ein zweiter Stoff hinzu, der allein auch wieder in maximo drei Phasen bilden kann, so werden aber nicht zweimal drei gleich sechs Phasen koexistieren können, sondern weniger. Denn erstens werden die beiden Stoffe im Dampfzustande nur eine Phase bilden, da sich alle Gase gleichmäßig mischen, und weiterhin werden die beiden Stoffe im festen und flüssigen Zustande nicht gleichzeitig vorhanden sein können, da die Koexistenz dieser beiden Aggregatformen nur beim Schmelzpunkte möglich ist und verschiedene Stoffe einen verschiedenen Schmelzpunkt haben. Das System kann also höchstens um eine — feste oder flüssige — Phase vermehrt werden, so daß zwei Stoffe in maximo vier Phasen liefern, was aber auch wieder nur unter ganz bestimmten Bedingungen der Zusammensetzung, des Druckes

¹⁾ Strenge Ableitungen siehe in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie.

und der Temperatur erfolgen kann. Diese Ueberlegung läßt sich leicht für beliebig viele Stoffe erweitern und führt zu der allgemeinen Beziehung, daß n Stoffe gleichzeitig in maximo $n + 2$ Phasen ergeben können, wobei aber Temperatur, Druck und Zusammensetzung eindeutig bestimmt sind.

Von diesem Gesichtspunkte aus liefern die einfachen Schmelzen zweier Stoffe das folgende Ergebnis. Wenn zu einem Stoffe A von einem Stoffe B zugesetzt wird, so liegt der Erstarrungspunkt des Gemenges (der Lösung) tiefer als der des reinen Stoffes A, und zwar wird die Gefriertemperatur um so niedriger, je konzentrierter die Lösung in A an B wird. Umgekehrt wird auch der Gefrierpunkt des Stoffes B erniedrigt, wenn ihm Stoff A zugesetzt wird. Am besten lassen sich die Verhältnisse graphisch darstellen. Wir tragen in einem Koordinatensystem von links her auf der horizontalen Achse die wachsenden Mengen des hinzugesetzten B auf und auf der senkrechten die jedem Zusatz von B entsprechende Gefriertemperatur. P soll der Gefrierpunkt des reinen A sein und die von P ausgehende Linie stellt die Schmelzpunkte der Lösungen von B in A vor. In umgekehrter Richtung, d. h. von rechts nach links tragen wir auf die Horizontalachse des Koordinatensystems die wachsenden Mengen der zu reinem B gesetzten Mengen A und auf die senkrechte Achse die diesen Lösungen entsprechenden Gefriertemperaturen ein. P_1 bedeutet den Gefrierpunkt von reinem B und die von P_1 ausgehende Kurve die Erstarrungspunkte der Lösungen von A in B. Unter der Voraussetzung, daß A und B die Fähigkeit haben, genügend ineinander löslich zu sein, schneiden sich die beiden Kurven in einem Punkte O.

Fig. 1.



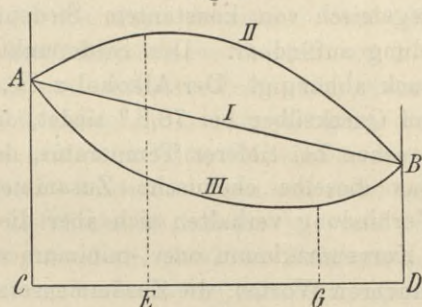
Beim Temperaturpunkte O koexistieren die beiden festen Phasen der Stoffe A und B, ihre gegenseitige Lösung und ihr freilich häufig nur in sehr geringer Konzentration vorhandener Dampf. Die beiden Stoffe bilden also vier Phasen; es besteht demnach keine Freiheit

mehr, und Temperatur, Druck und Zusammensetzung nehmen ganz konstante Werte an. Bei diesem Punkte muß also die feste und die flüssige Schicht dieselbe Zusammensetzung haben; von einer chemischen Verbindung ist aber trotz dieser Konstanz keine Rede. Ein solches Gemenge von konstantem Schmelzpunkt und konstanter Zusammensetzung heißt ein eutektisches Gemenge und O der eutektische Punkt.

Der Schmelzpunkt stellt also kein untrügliches Kriterium für die Unterscheidung von Verbindung und Gemenge vor, zumal auch umgekehrt viele typische Verbindungen keinen Schmelzpunkt besitzen, da sie bei dieser Temperatur bereits zerfallen können.

Der zweite thermometrische Fixpunkt eines Stoffes ist der Siedepunkt. Im allgemeinen verwandelt sich eine reine Flüssigkeit bei einer ganz bestimmten Temperatur und einem ganz bestimmten Druck in Gas von der gleichen Zusammensetzung; eine Lösung oder ein Gemenge dagegen hat keinen einheitlichen Siedepunkt, sondern während des Eindampfens findet infolge der dauernden Konzentrierung eine

Fig. 2.



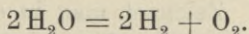
stetige Veränderung des Siedepunktes statt. Es sind aber auch Fälle möglich, wo eine Lösung oder ein Gemenge eine konstante Siedetemperatur zeigen. Wenn zwei Flüssigkeiten Gemische bilden, so werden die Siedepunkte der Gemische zwischen den Siedepunkten der reinen Flüssigkeiten liegen, und dieser Uebergang kann in verschiedener Art und Weise erfolgen. Zeichnet man in einem Koordinatensystem die Siedepunkte der beiden reinen Flüssigkeiten F_1 und F_2 in A und B an, während die Linie CD die Zusammensetzung der Gemische von reinem F_1 in C ausgehend zu reinem F_2 in D endend darstellt, so werden drei Möglichkeiten eines Ueberganges vorhanden sein, wie die Fig. 2 zeigt.

Wenn ein Gemenge zweier Flüssigkeiten destilliert wird, so muß

die leichter flüchtige zuerst fortgehen. Der Rückstand wird einem immer höheren Siedepunkte zustreben, das Destillierende immer flüchtiger zu werden suchen. Entsprechen die Siedeverhältnisse der Gemenge von F_1 und F_2 der Kurve I, so werden demgemäß beim Eindampfen die Siedepunkte sich stetig verändern. Anders wird es aber, wenn die Siedeverhältnisse der beiden Flüssigkeiten sich wie Kurve II oder III verhalten. Im Falle der Kurve II hat das Gemisch E aus F_1 und F_2 einen Siedepunkt, der auf dem Maximum der Kurve II liegt. Beim Destillieren kann ein höherer Siedepunkt niemals auftreten, und das Gemenge E zeigt daher einen konstanten Siedepunkt, wo, wie bei einem reinen Stoff, die Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Gases gleich ist. Analog verhält sich das Gemisch G auf Kurve III, denn da das Destillat immer flüchtiger werden soll, die G entsprechende Senkrechte aber das Minimum trifft, so ist ein flüchtigeres Destillat unmöglich und der Siedepunkt auch hier konstant und eindeutig. Die Gemische E und G verhalten sich also unter diesen Umständen wie einheitliche Stoffe.

Trotzdem ist hier scheinbar eine Differenz leicht zwischen einem solchen Flüssigkeitsgemisch von konstantem Siedepunkte und einer homogenen Verbindung auffindbar. Der Siedepunkt ist bekanntlich sehr stark vom Druck abhängig. Der Alkohol z. B., der unter einem Drucke von 760 mm Quecksilber bei $78,3^\circ$ siedet, siedet unter einem niedrigeren Drucke schon bei tieferer Temperatur, doch sollen immer Flüssigkeit und Gas dieselbe chemische Zusammensetzung haben. Anders wie diese Verbindung verhalten sich aber die Gemische. Das vorhin gezeichnete Kurvenmaximum oder -minimum wechselt mit dem Drucke, d. h. mit anderen Worten, die Zusammensetzung der konstant siedenden Flüssigkeit variiert mit dem Druck. Auf Grund dieser Erfahrung definiert Ostwald ¹⁾: ein chemisches Individuum liegt vor, wenn ein Körper über ein endliches Gebiet von Drucken und Temperaturen hylotrope (zusammensetzungsgleiche) Phasen bildet.

Aber auch diese Definition ist nicht streng durchführbar. Bekanntlich dissoziiert der Wasserdampf bei hohen Temperaturen:



Diese Dissoziation muß nach allen praktischen und theoretischen Erfahrungen auch beim Siedepunkte schon, wenn auch vielleicht in experimentell nicht merklichem Maße vorhanden sein, so daß die Dampfphase beim Sieden des Wassers aus H_2O , O_2 und H_2 besteht. Das

¹⁾ Faraday-Lektüre 1904.

Dissoziationsgleichgewicht (die eingeklammerten Formeln bedeuten die Konzentrationen) wird nach dem Massenwirkungsgesetze wiedergegeben durch die Gleichung:

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]} = \text{konst.}$$

Diese Konstante ist vom Drucke abhängig; denn nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetze wachsen die Konzentrationen wie die Drucke, so daß z. B. mit dem n -fachen Drucke die Gleichung die Form annimmt

$$\frac{n^2[\text{H}_2\text{O}]^2}{n^2[\text{H}_2]^2n[\text{O}_2]} = \text{konst.}$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]} = n \text{ konst.}$$

Beim Sieden des Wassers tritt also auch eine — theoretisch ausreichend begründete — Variation der Zusammensetzung mit dem Drucke auf.

Ostwald ist übrigens nicht der erste gewesen, der den Begriff der Phase zur Definition einer chemischen Verbindung verwendet hat; das gleiche ist schon mehrere Jahre vorher von F. Wald¹⁾ versucht worden. Nach ihm sind chemische Individuen Phasen, welche in einem Phasensystem mit wenigstens einer unabhängigen Variation entstanden sind und bei allen mit dem Bestande des Phasensystems verträglichen Variationen merklich konstante Zusammensetzung behalten. Auch diese Waldsche Definition ist keineswegs exakt trennend, wie schon aus dem Wortlaut von der „merklich“ konstanten Zusammensetzung hervorgeht. Ob eine Veränderung merklich wird oder nicht, kann nur von der Feinheit unserer Methoden abhängen, und diese experimentelle Trennung bietet keine Möglichkeit für eine prinzipielle Unterscheidung von Verbindung und Gemisch, wie ich oben bei dem Beispiele der Dissoziation des Wasserdampfes auseinandergesetzt habe. Abgesehen davon scheint mir diese Waldsche Begriffsbestimmung hinter der Ostwaldschen an Einfachheit und Durchsichtigkeit zurückzustehen.

Das Ergebnis aller bisherigen Ueberlegungen ist, daß die Versuche, eine exakte Unterscheidung zwischen Verbindungen und Gemengen zu geben, einer strengen Prüfung nicht Stich halten. Dieses Resultat ist eigentlich nicht überraschend. Denn einerseits kennt die

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. 24, 648.

Natur ja keine Grenzen, sondern stellt ein untrennbares Ganzes vor, und wo wir willkürlich durch Definitionen Abtrennungen vorzunehmen suchen, da müssen selbstverständlich Ungenauigkeiten und Zweideutigkeiten auftreten. Andererseits liegen hier die Verhältnisse insofern besonders eigentümlich, als es im strengsten Sinne gar keine reinen Verbindungen als chemische Individuen gibt und geben kann. Das chemische Geschehen ist beherrscht durch das Gesetz der chemischen Massenwirkung, nach dem alle Körper ein ihrer Konzentration entsprechendes Reaktionsbestreben besitzen. Diese Tendenz kann groß oder klein sein, aber immer und überall ist sie vorhanden. Diese Reaktions-tendenz kommt ebensowohl zum Ausdruck bei der Bildung als auch bei dem Zerfall von Körpern, und wo wir chemische Individuen darzustellen versuchen, müssen wir damit rechnen, daß der gebildete Stoff auch wieder in seine Bestandteile zerfällt. Dieses Zerfallsbestreben kann so minimal sein — was auch tatsächlich sehr oft der Fall ist —, daß wir es analytisch nicht festzustellen vermögen, aber notwendigerweise muß es immer wirksam sein und stets zur Folge haben, daß ein entstandener Körper sich zersetzt, also ein Gemenge wird.

In der Geschichte unserer Wissenschaft hat am Anfange des 19. Jahrhunderts ein wichtiger Streit darüber geherrscht, ob die chemischen Verbindungen eine immer konstante Zusammensetzung haben oder ob die Elemente sich in beliebig variierenden Verhältnissen vereinigen können. Berthollet, der Begründer unserer chemischen Mechanik, vertrat die letztere Anschauung. Ausgehend von dem Prinzip, daß jeder Stoff seiner Masse entsprechend wirken müsse, folgerte er, daß die Elemente in beliebig wechselnden Mengen reagieren können. Proust dagegen lehrte die uns heute geläufige Ansicht von der konstanten Zusammensetzung der Verbindungen. Proust hat mit seiner Anschauung einen praktischen Sieg über seinen Gegner davongetragen, obgleich im Prinzip — wie ich eben ausführen konnte — Berthollet recht hatte; aber die Zersetzungstendenz vieler Stoffe liegt weit unter der Grenze des analytisch Feststellbaren. So stehen wir hier der interessanten Tatsache gegenüber, daß die Chemie dauernd mit der Existenz reiner chemischer Individuen arbeitet, während die wohl fundierte Theorie lehrt, daß es reine Verbindungen gar nicht geben kann.

Für die Frage nach der Abgrenzung von Verbindungen und Gemengen ist diese Feststellung von Bedeutung, denn sie lehrt uns, daß die Definitionen von Verbindung und Gemisch wesentlich einen praktischen und nicht einen absoluten Wert beanspruchen sollen. Diese

praktische Forderung enthebt uns aber der Notwendigkeit der exaktesten Scharfheit, und damit wird die Aufgabe des Definierens erheblich erleichtert.

Am besten werden wir heute zwei Typen von zusammengesetzten Systemen unterscheiden:

1. die mechanischen Gemenge und
2. die homogenen Gebilde.

Unter mechanischen Gemengen sind solche Systeme zu verstehen, bei denen sich die spezifischen Eigenschaften der Komponenten noch erkennen lassen. Dabei bedeuten spezifische Eigenschaften diejenigen, an denen überhaupt Stoffe für die Sinnesempfindungen kenntlich sind, d. h. Farbe, Form, Glanz, optisches Brechungsvermögen, Elektrizitätsleitung usw. Bei diesen Erkennungsmethoden ist es natürlich berechtigt, die Sinnesorgane künstlich empfindlicher zu machen, also ein Mikroskop oder ein Kristallgoniometer zu benutzen. Allgemein gesprochen: Mechanische Gemenge sind an verschiedenen Stellen verschieden in physikalischer und chemischer Beziehung; sie sind heterogen.

In einem praktischen Gegensatze hierzu stehen die homogenen Systeme, bei denen eine Verschiedenheit der Eigenschaften einzelner Teile durch die Sinnesempfindungen nicht mehr wahrzunehmen ist. Es muß hervorgehoben werden, daß auch die Unterscheidung zwischen homogenen und heterogenen Systemen nicht absolut ist; so hat z. B. die Untersuchung gewisser Eigenschaften bei den dispersen kolloidalen und den typischen Lösungen gezeigt, daß hier allmähliche Uebergänge vorhanden sind. Für die chemische Praxis aber wird man die Annahme der homogenen und heterogenen Gebilde zunächst nicht entbehren können.

Die homogenen Systeme umfassen die Lösungen (feste, flüssige und gasförmige) und die typischen Verbindungen, zwischen denen jede Scheidung nur eine konventionelle Trennung bedeutet. Zur praktischen Durchführung dieser Trennung werden die verschiedenen Gesichtspunkte wieder wichtig, die am Beginn dieses Aufsatzes für eine exakte Definition zurückgewiesen werden mußten. Nicht dasselbe Merkmal entscheidet in allen Fällen über den Charakter eines Systems als Lösung oder Verbindung, sondern sein gesamtes Verhalten kann dabei ausschlaggebend werden. Ich glaube, daß nach den Ausführungen über die Siedeverhältnisse den allgemeinen Grundlagen und dem praktischen Bedürfnis am besten die folgende Definition entspricht, die sich eng an die Ostwaldsche Auffassung anlehnt: Chemische Verbindungen werden solche homogenen Produkte aus mindestens zwei An-

teilen genannt, welche unabhängig von ihrem Vorkommen und der Art ihrer Herstellung oder Entstehung stets dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften zeigen, und welche über ein endliches Gebiet von Temperaturen und Drucken praktisch hylotrope Phasen bilden; dagegen lassen sich Lösungen in beliebiger Zahl aus ihren Komponenten herstellen und ihre Zusammensetzung variiert nachweislich bei der Phasenänderung während aller zusammengehörigen Temperatur- und Druckwerte.

Die Photochemie der Zukunft¹⁾).

Von

Prof. Dr. Giacomo Ciamician-Bologna.

Deutsch von Privatdozent Dr. H. Großmann-Berlin.

Die Kohle, die höchst konzentrierte Form der Sonnenenergie, bildet bekanntlich eine der Grundlagen der modernen Kultur. Jene ungeheuren Vorräte sind, wie die Geologie lehrt, im Verlauf einer langen Reihe von Jahrhunderten und Jahrtausenden entstanden. Obwohl die Erde enorme Vorräte an Kohlen aller Art enthält, erscheint es doch höchst bedenklich, diese Energiequelle unachtsam und verschwenderisch auszubeuten, denn unerschöpflich erscheinen diese Mengen durchaus nicht. Schon jetzt beginnt man damit, sich über die der einstige Erschöpfung der Kohlenlager Gedanken zu machen, und hervorragende Forscher haben im letzten Jahr viel beachtete Warnungsrufe erschallen lassen. Das gilt sowohl von Sir William Ramsay, der auf der Versammlung der British Association for the advancement of science in Portsmouth besonders seinen engeren Landsleuten über ihre Kohlenverschwendung eingehend ins Gewissen redete, als auch von Prof. Karl Engler, der auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Karlsruhe kurze Zeit darauf über dieses Thema sprach. Nach den Berechnungen von Engler besitzt Europa gegenwärtig noch 700 Milliarden Tonnen Kohlen und ebenso groß erscheinen ungefähr die Vorräte von Amerika. Es ist zwar zu erwarten, daß man in bisher unbekanntem Teilen Asiens, vor allem in China, noch grosse Kohlenlager entdecken wird, aber schon jetzt ist der Weltverbrauch ein ganz enormer, und je mehr der Verbrauch steigt, umso kost-

¹⁾ Vortrag, gehalten auf dem 8. internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu New York im September 1912.

spieliger wird auch die Gewinnung der Kohle werden, weil man immer tiefer gehen muß, um abbauwürdige Flöze aufzufinden. Es ist demnach zu erwarten, daß der Abbau der Kohle in manchen Gebieten bereits praktisch unmöglich werden wird, bevor selbst der Zustand völliger Erschöpfung jener Lager erreicht ist.

Es fragt sich nun, ob die fossile Sonnenenergie der Kohlenlager die einzige Energiequelle darstellt, welche die moderne Technik nutzbar machen kann.

Sir William Ramsay hat diese Frage eingehend vom englischen Standpunkt untersucht. Er hat die verschiedenen Energiequellen, wie die Gezeiten, die innere Wärme der Erde, die Wärme der Sonne und die Wasserkräfte betrachtet und selbst den Atomzerfall herangezogen und ist schließlich zu dem Ergebnis gekommen, daß alle diese Energiequellen neben den Kohlen für England nicht in Betracht kommen können.

Obwohl die in der Erde schlummernde Energie unter Umständen durch Vulkanausbrüche und Erdbeben schreckliches Unglück hervorrufen kann, läßt sie sich doch bisher leider in keiner Weise nutzbringend verwerten. Ebenso wenig gelingt es, Ebbe und Flut für die Technik auszunutzen, weil man nicht in der Lage ist, jene enormen Wassermengen technisch zu beherrschen. Auch der Atomzerfall kann trotz der gewaltigen Energieentwicklung praktisch nicht in Frage kommen. Wenn es aber einmal gelingen sollte, die innere Energie der Atome zu verwerten, so würde dadurch die technische Entwicklungsmöglichkeit der Menschheit in ganz außerordentlicher Weise gefördert. Zurzeit aber ist von alledem noch keineswegs die Rede. Die Sonnenenergie bleibt die einzige Hilfsquelle, auf welche die Menschheit angewiesen ist. Es fragt sich nun, ob man nicht die gegenwärtige Sonnenenergie an Stelle der in den fossilen Kohlenvorräten aufgestapelten Energie vergangener Zeiten besser ausnutzen kann. Man kann annehmen, daß die Solarkonstante 3 kleine Kalorien pro Minute und Quadratcentimeter beträgt, d. h. 30 große Kalorien pro Minute und Quadratmeter oder ungefähr 1800 große Kalorien pro Stunde. Die bei der Verbrennung eines Kilogramms Kohlenstoff entwickelte Wärmemenge beträgt nun etwa rund 8000 Kalorien. Wenn man nun für die Tropengebiete durchschnittlich pro Tag nur 6 Stunden Sonnenschein annimmt, so ergibt die Rechnung einen Wärmebetrag, welcher der Verbrennungswärme von 1,35 kg Kohle äquivalent ist. Pro Quadratkilometer würde demnach, wenn wir in runden Zahlen nur 1 kg Kohle als Äquivalent annehmen, eine Wärmemenge entwickelt werden, welche der Ver-

brennung von 1000 t Kohle entspricht. Eine Oberfläche von nur 10 000 qkm empfinde demnach in einem Jahre bei jener verhältnismäßig ungünstigen Annahme von nur 6 Stunden Sonnenschein eine Wärmemenge, welche der Verbrennungswärme von 3650 Millionen t Kohle entspricht, oder in runden Zahlen 3 Milliarden t. Die Menge Kohle, welche jährlich in den Bergwerken Europas und Amerikas gefördert wird, hat man für das Jahr 1909 auf 925 Millionen t berechnet und wenn wir hierzu noch 175 Millionen t Braunkohle rechnen, kommt man zu einer Zahl von 1,1 Milliarden t. Selbst wenn man die Absorption der Wärme durch Teile der Atmosphäre und andere Ursachen, welche die Wärmemenge vermindern, berücksichtigt, so ergibt sich, daß die Sonnenenergie, welche auf ein kleines Landgebiet etwa von der Größe der italienischen Provinz Latium pro Jahr entfällt, der Energiemenge äquivalent erscheint, welche durch die Verbrennung der gesamten Kohlenproduktion eines Jahres verfügbar ist. Die Wüste Sahara mit ihren 6 Millionen qkm empfinde demnach täglich eine Sonnenenergie, die 6 Milliarden t Kohle entspricht. Diese enorme Energiemenge, welche die Erde von der Sonne empfängt, und im Vergleich zu der die fossilen Vorräte weit zurückliegender geologischer Perioden außerordentlich gering erscheinen, wird bisher nur noch sehr wenig ausgenutzt. Man hat zwar mehrfach versucht, mit Hilfe von großen Spiegeln und anderen Vorrichtungen die Sonnenenergie zu konzentrieren und nutzbringend zu verwerten, und gegenwärtig sind auch vielversprechende Versuche in Aegypten und Peru in dieser Richtung im Gange, auf die jedoch hier nicht näher eingegangen werden soll.

Die gesamte Energie, welche mit Hilfe von Wasserkraften in einem Jahre gegenwärtig zur Verfügung steht, entspricht nach den Berechnungen Englers einer Menge von 70 Milliarden t Kohle. Im Vergleich mit der Gesamtenergie, welche die Sonne jahraus, jahrein auf die Erde sendet, erscheint auch diese Größe verhältnismäßig klein. Es ist ferner von Interesse, nachzuforschen, welche Menge von Sonnenenergie in der Jetztzeit von den Pflanzen aufgestapelt wird: Man kann annehmen, daß auf der gesamten Oberfläche der Erde, welche rund 128 Millionen qkm beträgt, eine jährliche Produktion von 32 Milliarden t organischer Trockensubstanz erfolgt, welche theoretisch bei der Verbrennung eine Wärmeentwicklung gleich der von etwa 18 Milliarden t Kohle liefern würden. Diese Zahl aber erscheint nicht weniger als 17mal so groß als die gegenwärtige Weltproduktion von Steinkohle und Braunkohle zusammengenommen.

I.

Es fragt sich nun, ob es möglich erscheint, daß die Produktion von organischer Materie derartig gesteigert werden kann und ob man in der Lage ist, die Pflanzenkultur in der Weise zu fördern, daß man besonders solche Substanzen in überreicher Menge erhält, welche als Energiequellen dienen können oder in anderer Weise nutzbringende Eigenschaften aufweisen. Ich glaube, daß dies durchaus möglich ist. Damit ist natürlich nicht gemeint, daß die organischen Substanzen, welche die Pflanzen liefern, an die Stelle der Kohlen treten sollen, aber es unterliegt keinem Zweifel, daß man die Pflanzenmaterie in viel zweckmäßigerer Weise verwerten kann, als dieses bisher noch meist der Fall ist.

Die Ansicht, daß einmal der Tag kommen würde, wo man Kohle in Brot verwandeln könne, ist in der letzten Zeit selbst von hervorragenden Gelehrten mehrfach geäußert worden, die darauf hingewiesen haben, daß diese Umwandlung nicht nur möglich werden würde, sondern auch vom wirtschaftlichen Standpunkt aus durchaus erstrebenswert sei. Nach dieser Ansicht sollte das Ideal der Zukunft darin bestehen, aus Kohle alle die für die Ernährung notwendigen Substanzen der Menschheit, wie Stärke, Zucker und Fette, Proteine und selbst die Zellulose herzustellen, mit anderen Worten, den Ackerbau völlig abzuschaffen und die Felder in Blumengärten zu verwandeln. Niemals ist eine irrigere Meinung gedacht und geäußert worden. Nur das Gegenteil hat einen Sinn. Mein Freund, Prof. Angeli, machte mich sehr zutreffend darauf aufmerksam, daß Menge und Art der menschlichen Ernährung im Laufe der Zeiten verhältnismäßig wenig sich geändert haben, während das äußere Leben vor allem durch den Fortschritt der Industrie in weitgehender Weise gegenüber früheren Zeiten umgestaltet worden ist. Die moderne Wissenschaft der Nahrungsmittellehre wacht außerdem noch mit Recht in ängstlicher Weise darüber, daß kein künstliches industrielles Produkt als Nahrungsmittel Verwendung findet, das schädliche Eigenschaften für die menschliche Ernährung besitzt. Zur Zeit Napoleons III. versuchte man an Stelle von Fleisch Gelatine zu benutzen, bald aber sah man ein, daß dieses Ersatzprodukt keineswegs geeignet war, den Erwartungen zu entsprechen. In Anbetracht der trotz ihrer Größe verhältnismäßig geringen Kohlenvorräte, welche die vergangenen geologischen Epochen aufgespeichert haben, kann und wird es niemals wünschenswert erscheinen, aus Kohle all dasjenige herzustellen, was die gütige Natur uns in freigiebigster

Weise durch die Sonnenenergie der Gegenwart spendet. Andererseits erscheint es durchaus wünschenswert, Versuche zu unternehmen, um mit Hilfe der Pflanzen notwendige und wertvolle Stoffe in größerer Menge zu gewinnen. Das ist auch das Ziel der modernen Landwirtschaft, welche durch intensive Kultur dem Boden immer mehr abzurufen bestrebt ist, andererseits aber erscheint es auch erstrebenswert, die Pflanzen als Akkumulatoren der Sonnenenergie in weitgehendem Maße auszunutzen und diese Energie in mechanische Energie überzuführen.

Bekanntlich hat die überaus schnelle Entwicklung des Zeitungs wesens in allen Kulturländern zu der Notwendigkeit geführt, geeignete Rohmaterialien in genügender Menge und zu niedrigen Preisen aufzufinden, da die zur Verfügung stehenden Rohstoffe keineswegs als ausreichend erschienen. Man hat auch bald geeignete Baumarten aufgefunden, welche sich durch schnelles Wachstum auszeichnen und daher die notwendige Zellulose in kürzerer Zeit liefern können. Das hier in erster Reihe interessierende Problem betrachtet nun die Qualität der Pflanzen als unwesentlich; ob es sich um Sträucher oder Bäume handelt, ob die Pflanzen auf Sumpfböden oder auf trockenem Boden wachsen, ob an der Seeküste oder selbst in der See, wesentlich ist es, daß diese Pflanzen schnell wachsen, und noch mehr, daß es gelingt, ihre Entwicklung zu beschleunigen. Es würde sich sozusagen um die Verwirklichung jenes Faustwunsches handeln:

„Und Bäume, die sich täglich neu begrünen.“

Mephisto betrachtete eine solche Aufgabe nicht für unmöglich:

„Ein solcher Auftrag schreckt mich nicht,
Mit solchen Schätzen kann ich dienen.“

Soll nun eine solche Aufgabe auch uns als unmöglich gelten, nach so vielen Jahrhunderten intensiver landwirtschaftlicher Kultur? Meiner Meinung nach erscheint das Problem durchaus lösbar. Die oben erwähnte Schätzung der Gesamtproduktion organischer Materie auf der ganzen festen Erdoberfläche, nämlich 32 Milliarden t pro Jahr, beruht auf der alten Berechnung von Liebig, wonach durchschnittlich pro Hektar 2,5 t geliefert werden, und diese Zahl kann für die Durchschnittsproduktion der Erde zurzeit auch angenommen werden. Nach A. Mayer läßt sich aber durch intensive Kultur die Produktion auf 10 t pro Hektar steigern und in tropischen Gebieten dürften selbst

15 t ohne Schwierigkeit erreicht werden. Auf einen Quadratkilometer könnten demnach 1500 t entsprechend 840 t Kohle geerntet werden, während die Sonnenenergie, welche jährlich auf 1 qkm ausstrahlt, ungefähr äquivalent 300 000 t Kohle sein würde. Demnach sind die Pflanzen imstande, ungefähr ein Dreihundertstel der gesamten Sonnenenergie aufzuspeichern. Es bleibt daher noch viel zu tun übrig, da die Anregung Liebig's, welche bei konsequenter Durchführung vielfach zu einer starken Vermehrung der Produktion geführt hat, keineswegs überall zur Durchführung gelangt ist. Es erscheint aber auch ganz sicher, daß in Zukunft auf diesem Gebiet noch günstigere Ergebnisse erzielt werden können.

Wenn man die Konzentration des Kohlendioxyds bis zu einem besonders wirksamen Maximalwert (1—10 % nach Kreuzler) vermehren¹⁾ und geeignete Katalysatoren²⁾ anwenden könnte, so wäre es auch möglich, die Produktion an organischer Materie weit über das bisherige Maß zu steigern, selbstverständlich bei gleichzeitigem Gebrauch von mineralischen Düngemitteln an geeigneten Plätzen, welche klimatisch besonders bevorzugt sind. Die so gewonnene überaus reiche Ernte könnte man dann in der Sonne trocknen lassen und auf möglichst ökonomischem Wege (etwa mit Hilfe des Mondgasprozesses) zur Vergasung bringen, ebenso wie das häufig mit mancher Steinkohle geschieht. Bei diesem Prozesse muß man natürlich dafür Sorge tragen, den Stickstoff in Form von Ammoniak wiederzugewinnen und das so gewonnene schwefelsaure Ammoniak mit den übrigen in der Pflanzenasche vorhandenen mineralischen Substanzen wieder als Dünger dem Boden zuzuführen.

¹⁾ In einem sehr interessanten Aufsatz, der im Oktober in der Naturwissenschaftlichen Rundschau erschienen ist (Bd. 27, S. 547), betitelt: „Düngung von Kulturpflanzen mit Kohlensäure“, weist A. Hansen darauf hin, daß aus den Versuchen von Hugo Fischer und aus seinen eigenen hervorgeht, wie ein gesteigerter Kohlensäuregehalt der Luft die Stoffproduktion von Kulturpflanzen vermehren kann. Er empfiehlt daher, die Frage der praktischen Anwendung dieser Erfahrungen in Gewächshäusern und Freilandkulturen einer gründlichen Prüfung zu unterwerfen.

²⁾ Außer den gewöhnlichen Elementen, die sich in den Pflanzenaschen vorfinden, kommen geringe Spuren anderer Körper und besonders von Mangan vor, welche für das Leben der Pflanzen von großer Wichtigkeit sind. Diesbezüglich hat Gabriel Bertrand in einem allgemeinen Vortrag auf dem 8. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in New York sehr interessante Mitteilungen gemacht. Er hat nachgewiesen, daß geringe Spuren von Mangansalzen, Borsäure und von anderen anorganischen Stoffen gleichsam als „katalytische Düngemittel“ den Ertrag von Kulturpflanzen ganz erheblich steigern können.

Hierdurch würde ein vollständiger Kreislauf der anorganischen Nährstoffe erreicht werden. Das bei der Vergasung der Pflanzen erhaltene Gas sollte dann sofort in Gasmaschinen verbrannt werden, und die mechanische Energie könnte ferner in verschiedenster Weise ausgenutzt werden. Das entstehende Kohlendioxyd dürfte ebensowenig verloren gehen und sollte auf die Felder geleitet werden, um dort infolge seiner stärkeren größeren Konzentration das Pflanzenwachstum viel kräftiger, als es jetzt der Fall ist, zu fördern. Auf diese Weise erscheint es möglich, die Sonnenenergie zur Gewinnung von billiger mechanischer Energie auszunutzen, und diese Methode erscheint vielleicht auch weit aussichtsreicher als jene Systeme, welche mit Spiegeln oder anderen Vorrichtungen arbeiten, denn die Pflanzen würden hier als ständige Akkumulatoren der Energie wirken, welche die Erde von der Sonne empfängt.

Aber das Problem der besseren Verwertung der Pflanzen hat noch eine andere weit interessantere Seite. Es ist bekannt, daß eine große Anzahl von Industrien auf der Landwirtschaft beruht, die Baumwollindustrie und die anderen Textilindustrien, die Stärkeindustrie, die Gewinnung von Alkohol und Fetten, die Holzdestillation, die Zuckerindustrie, die Gewinnung von Gerbstoffen usw. Alle diese Industriezweige können wesentlich nicht nur durch die Einführung neuer technischer Prozesse bei der Behandlung der Rohmaterialien verbessert werden, sondern vor allem auch durch eine bedeutend gesteigerte Produktion der Rohmaterialien selbst. Das beste Beispiel bietet hierfür die Gewinnung von Rübenzucker.

Die Pflanzen sind bekanntlich unübertroffen in der photochemischen Synthese der fundamentalen Substanzen, welche sie aus Kohlendioxyd mit Hilfe der Sonnenenergie aufbauen. Andererseits aber liefern sie auch andere wertvolle Körper mit größter Leichtigkeit, welche von speziellem Interesse sind. Die Alkaloide, Glukoside, ätherische Oele, der Kampfer, Kautschuk und verschiedene Farbmaterialien erscheinen vielfach ihres hohen Handelswertes wegen weit wichtiger als manche der unentbehrlichen Grundsubstanzen. Gerade auf diesem Gebiet wurden manche Kämpfe zwischen der chemischen Industrie und der Natur ausgefochten: Kämpfe, welche zum Teil überaus erfolgreich gewesen sind und mit Recht als Großtaten der modernen Technik gerühmt werden. Dies gilt besonders von den aus dem Steinkohlenteer isolierten Substanzen. Vielleicht aber könnten auch manche dieser Siege der Technik zu Pyrrhussiegen werden. Ein in der organisch-chemischen Industrie sehr angesehener Forscher legte sich kürzlich die Frage vor,

was geschehen würde, wenn aus irgend einem Grunde plötzlich der Preis des Steinkohlenteers steigen würde, und wenn das gleiche natürlich mit den in ihm enthaltenen Substanzen geschehen würde. Er wies auf die unausbleiblichen Wirkungen hin, welche diese Preissteigerung in der Industrie haben müßte. Es ist bekannt, welche großen Schwierigkeiten zu überwinden waren, bevor man das geeignete Rohmaterial der Synthese des künstlichen Indigos gefunden hatte. Man fand schließlich nach vielen Jahren kostspieliger Versuche in dem Naphtalin ein geeignetes Ausgangsmaterial, während alle Versuche, vom Toluol auszugehen, praktisch gescheitert waren, weil diese Verbindung nicht in genügender Menge erhalten werden konnte. Aber nicht nur Preissteigerungen der Rohmaterialien können zu einer Beeinträchtigung der Industrie führen. Unter Umständen tritt auch ein Stillstand ein durch geringeres Interesse, welches seitens der Wissenschaft zeitweise dem Problem einer besonderen Industrie entgegengebracht wird. Die Chemie des Benzols und seiner Derivate bildet so heute nicht mehr das Hauptfeld der Untersuchung wie während der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts; das allgemeine Interesse konzentriert sich heute vielmehr auf biologische Fragen. Mit der Zeit wird diese Betätigung der wissenschaftlichen Forschung auf dem Gebiete der organischen Chemie ihren Einfluß auf die Welt der Technik ausüben und der Industrie neue Wege weisen.

Verschiedene organisch-chemische Industrien haben sich bekanntlich außerhalb der Benzol- und Kohlenteerchemie sehr günstig entwickelt. Hierzu gehören die Industrien der ätherischen Oele und der Riechstoffe, sowie mancher Alkaloide. In diesen Industriezweigen werden Produkte, welche die Pflanzen in verhältnismäßig großer Menge liefern, in Stoffe von höherem Handelswert übergeführt. Ein bekanntes Beispiel bildet die Umwandlung des aus dem Zitronenöl isolierten Citrals in Jonon. Gerade solche Wege aber erscheinen für die Zukunft besonders aussichtsreich, und man darf vielleicht hoffen, daß auch die Lösung der Kautschukfrage praktisch einmal in ähnlicher Weise gelingen wird¹⁾.

Aber dieser Gegenstand läßt sich noch von anderen Gesichts-

¹⁾ Auf dem letzten internationalen Kongreß für angewandte Chemie in New York hat in einem glänzenden allgemeinen Vortrag C. Duisberg auch die Frage nach der technischen Herstellung von Kautschuk berührt, und es ist nach seinen Ausführungen zu erwarten, daß in einer nicht allzufernen Zeit der künstliche Kautschuk auf dem Markte erscheinen wird. Siehe auch die Broschüre von Rudolf Ditmar: Die Synthese des Kautschuks. Dresden und Leipzig 1912.

punkten aus betrachten. Es ist durch einige Versuche, welche ich kürzlich mit Prof. Ravenna in Bologna¹⁾ ausgeführt habe, gezeigt worden, daß man in der Lage ist, bis zu einem gewissen Grade die chemischen Prozesse im Pflanzenleben zu beeinflussen. In einer Reihe von Experimenten, welche zur Aufklärung der physiologischen Funktion der Glukoside angestellt worden waren, gelang es, derartige Produkte aus Pflanzen zu erhalten, welche dieselben für gewöhnlich nicht liefern. Es ist uns möglich gewesen, durch passende Impfung die Maispflanze zur Bildung von Salizin anzuregen und ganz kürzlich ist es auch gelungen, die Produktion des Nikotins in der Tabakpflanze nach Belieben zu vermehren oder zu vermindern. Praktisch bedeuten diese Versuche freilich nicht viel, aber sie lassen doch die Frage berechtigt erscheinen, ob es nicht einmal gelingen kann, mit besseren Hilfsmitteln die Pflanzen dazu zu veranlassen, gerade diejenigen Substanzen in größeren Mengen zu liefern, welche technisch wertvoll sind und welche man zur Zeit nur mit großen Schwierigkeiten und geringen Ausbeuten aus dem Steinkohlenteer erhalten kann. Wir brauchen auch nicht zu befürchten, daß es an Land fehlt, welches infolge der Inanspruchnahme für industrielle Zwecke seiner Bestimmung zur Gewinnung von Nahrungsmitteln entzogen würde. Land für beide Zwecke ist ja in reichlicher Menge vorhanden und wird besonders dann zur Verfügung stehen, wenn diese Versuche erst einmal zu praktischen Resultaten geführt haben. Das aber bleibt der Zukunft überlassen.

II.

Die organisch-chemische Industrie kann von der Phytochemie in dem oben beschriebenen Sinne in Zukunft manches erwarten, und der Wettbewerb zwischen der Chemie des Steinkohlenteers und der neuen Industrie wird sicherlich zu manchen Fortschritten Veranlassung geben. Die photochemischen Prozesse haben bisher eigentlich nur auf dem Gebiet der Photographie weitgehende praktische Anwendung erlangt.

¹⁾ Unsere diesbezüglichen Arbeiten sind bis jetzt in fünf Abhandlungen in den Memoire dell' Accademia delle Scienze di Bologna mit dem Titel: „Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali (1908—1912) erschienen. Ferner in den Rendiconti della R. Accademia dei Lincei: Sintesi della salicina per mezzo delle piante (1909); sulla formazione dei glucosidi per mezzo delle piante (1909); sul contegno dell' alcool benzoinico nelle piante (1911); ricerche sulla genesi degli alcaloidi nelle piante (1911). Letztere Abhandlung ist auch in den Annales de Chimie et de Physique 8. série, 25, 404 (1912) erschienen.

Die Photographie hat von Anfang an großes allgemeines Interesse erregt, und auch die Technik hat sich mit derartigen Fragen vielfach erfolgreich beschäftigt. Aber die Photographie stellt ja nur einen kleinen Teil der Photochemie überhaupt dar. Bisher ist die Photochemie nur verhältnismäßig wenig gepflegt worden, vielleicht weil die meisten Chemiker sich von anderen Problemen mehr angezogen sahen, welche ihnen wichtiger erschienen. So ist es gekommen, daß während die Thermochemie und die Elektrochemie bereits eine glänzende Geschichte anzuweisen haben, die Photochemie noch fast in den Kinderschuhen steckt. In den letzten Jahren aber hat sich auch hier eine Wandlung bemerkbar gemacht. Besonders zahlreiche Studien auf dem speziellen Gebiet der organischen und über Probleme der allgemeinen Photochemie haben hier bahnbrechend gewirkt. Man hat die Einwirkung des Lichtes auf zahlreiche organische Verbindungen studiert, und haben wir, mein Freund Dr. Paul Silber und ich, unser Interesse besonders diesem Problem zugewandt¹⁾. Daß die allgemeine Aufmerksamkeit für photochemische Fragen im Wachsen begriffen ist, geht auch aus den neueren Werken von Plotnikow, Weigert und von Benrath hervor²⁾. Aber auch diese zeigen, daß auf dem Gebiet der theoretischen und allgemeinen Photochemie, ebenso wie in den speziellen Zweigen dieser Wissenschaft, noch viel zu leisten ist.

Die photochemischen Reaktionen folgen den fundamentalen Gesetzen der Affinität. Sie besitzen jedoch einen eigentümlichen Charakter. So sind sie besonders ausgezeichnet durch einen sehr niedrigen Temperaturkoeffizienten und daher in gewisser Weise ähnlich den Reaktionen, welche bei sehr hohen Temperaturen vor sich gehen, was technisch von besonderem Interesse erscheint. Nach Plotnikow³⁾ bewirken Lichtstrahlen eine ganz andere Ionisation als diejenige, welche durch elektrolytische Dissoziation hervorgerufen wird. Die Abstoßung eines Ions erfordert eine gewisse Menge Licht, wie sie sich aus der Theorie von Planck und Einstein ergibt. Demnach hängt diese photochemische Frage auch mit den

¹⁾ Unsere diesbezüglichen Studien sind bis jetzt in 28 Abhandlungen meistens unter dem Titel: „Chemische Lichtwirkungen“ in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft in den Jahren 1900—1912 erschienen.

²⁾ Johann Plotnikow, Photochemie. Halle 1910. — Weigert, Die chemischen Wirkungen des Lichts. Diese Sammlung Bd. 17 (1911). — Alfred Benrath, Lehrbuch der Photochemie. Heidelberg 1912.

³⁾ Siehe seine Photochemie auf S. 116.

neuesten und tiefsten Spekulationen der mathematischen Physik zusammen.

Hier interessiert in erster Reihe das Problem, die Sonnenenergie mit Hilfe von passend ausgewählten photochemischen Reaktionen zu binden und auszunutzen. Um dies auszuführen, würde es genügen, wenn man imstande wäre, den Assimilationsprozeß der Pflanzen nachzuahmen. Bekanntlich führen die Pflanzen Kohlendioxyd in Stärke über, unter gleichzeitiger Entwicklung von freiem Sauerstoff. Dieser Prozeß stellt die Umkehrung des gewöhnlichen Verbrennungsprozesses dar. Man hat immer als wahrscheinlich betrachtet, daß der Formaldehyd das erste Assimilationsprodukt darstelle. Und in der Tat hat kürzlich auch Curtius¹⁾ die Anwesenheit des Formaldehyds in den Blättern der Buche nachweisen können. Die künstliche Reproduktion eines ähnlichen Prozesses mit Hilfe von ultravioletten Strahlen ist kürzlich ebenfalls Daniel Berthelot²⁾ gelungen. Warum sollte es nun nicht möglich sein, mit gewissen Modifikationen derartige Prozesse in den tropischen Hochländern auszuführen, und ferner die Strahlen, welche durch die ganze Atmosphäre dringen und die Erdoberfläche erreichen, in rationeller Weise auszunutzen? Daß dies möglich ist, lehren die Pflanzen. Es sollte demnach mit Hilfe von passenden Katalysatoren auch gelingen, eine Mischung von Wasser und Kohlendioxyd in Sauerstoff und Methan überzuführen, oder andere endo-energetische Prozesse durchzuführen. Die heute wüst liegenden Gebiete in den Tropen, welche aus klimatischen Gründen bei ihrem sterilen Boden keinerlei Ernten liefern, könnten dann dazu dienen, die Sonnenenergie auszunutzen, welche sie in so überreichlicher Weise empfangen, und die alljährlich Milliarden von Tonnen Kohle entspricht.

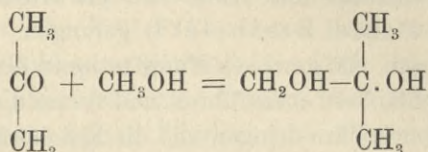
Abgesehen von diesem Prozeß, welcher auch die bisher nicht verwertbaren Produkte der Verbrennung zur Ausnutzung bringen würde, gibt es noch einige andere, welche durch ultraviolette Strahlen hervorgerufen werden und welche unter Umständen auch unter dem Einfluß gewöhnlicher Strahlen stattfinden können, unter der Voraussetzung, daß man passende Sensibilatoren entdecken würde. Die Synthese des Ozons, des Schwefeltrioxyds, des Ammoniaks, der Oxyde des Stickstoffs, wie manche andere Synthesen könnten so Gegenstand industrieller photochemischer Prozesse werden.

¹⁾ Berichte 45, 1715 (1912).

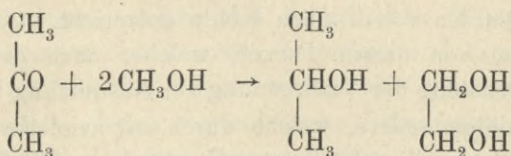
²⁾ Seine Untersuchungen sind in den Comptes rendus de l'Académie des sciences in den Jahren 1910—1912 erschienen.

Es ist auch nach den Experimenten von C. Winther¹⁾ möglich, daß man einmal photoelektrische Batterien bauen wird, oder Batterien, welche auf photochemischen Prozessen beruhen.

Auf dem speziellen Gebiete der organischen Chemie gibt es so viele Reaktionen, welche durch das Licht hervorgerufen werden, daß es keine Schwierigkeiten machen dürfte, einige herauszufinden, welche praktischen Wert haben. Die Wirkung des Lichtes begünstigt besonders die gegenseitigen Oxydations- und Reduktionsprozesse, wobei gleichzeitig auch Kondensationsvorgänge eintreten können. Die Aldolkondensation, welche ja für viele organische Synthesen typisch ist, tritt nach den Versuchen von Silber und mir²⁾ in dem einfachsten Falle einer Mischung von Azeton- und Methylalkohol ein:



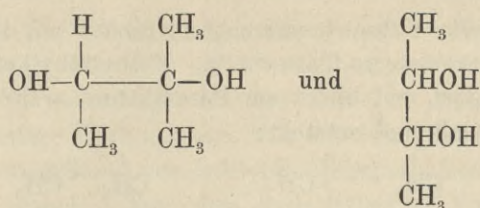
Der Isobutylenglykol ist durch einen gleichzeitig verlaufenen Prozeß der Oxydation und Reduktion hervorgegangen zu denken. Daneben aber entsteht aus dem Keton, Isopropylalkohol und durch Oxydation des Methylalkohols Formaldehyd. Dieser letztere kann jedoch nicht als solcher isoliert werden, da er mit dem übrigen Methylalkohol reagiert und Aethylenglykol liefert:



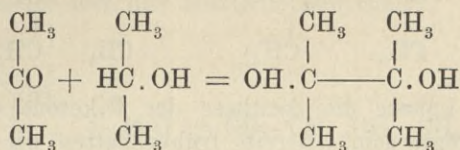
Wenn wir dieselbe photochemische Reaktion auf die Mischung von Azeton und Aethylalkohol übertragen, so entstehen analoge Produkte, vor allem Trimethyläthylenglykol und gleichzeitig Isopropylalkohol und Dimethyläthylenglykol:

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 138 (1912).

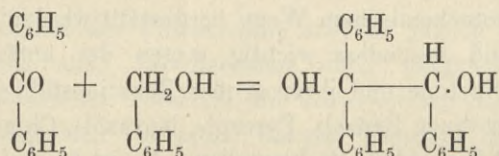
²⁾ Siehe diesbezüglich unsere XVI. und XIX. Mitteilung in den Berichten der deutschen chem. Ges. 43, 945 u. 44, 1280 (1911).



Aus Azeton und Isopropylalkohol bildet sich, wie zu erwarten, nur Pinakon:



In der aromatischen Reihe liefern Benzophenon und Benzylalkohol Triphenyläthylenglykol außer anderen Produkten:



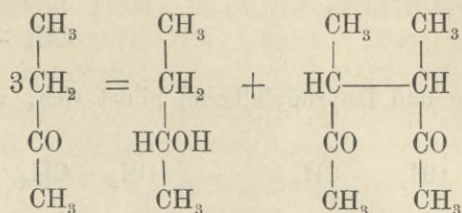
Dies war der erste Fall, in welchem eine derartige Kondensation beobachtet wurde. Analoge Fälle sind später von Paternò¹⁾ untersucht worden, welcher den Benzylalkohol durch verschiedene andere aromatische Substanzen ersetzte. Die Beobachtungen von Klinger beweisen, daß die Aldehyde ebenfalls Kondensationen unterliegen, was später auch von Benrath gezeigt wurde²⁾.

Um eine Vorstellung von der Mannigfaltigkeit photochemischer Reaktionen zu gewinnen, könnte man sich auf das systematische Studium der Ketone und Alkohole beschränken. In der organischen Chemie lassen sich die Vorgänge meistens schematisch voraussehen; die photochemischen Reaktionen hingegen führen oft durch ihren abweichenden Verlauf zu unterhaltenden Ueberraschungen. Nach unseren ersten Versuchen wußten wir, daß Benzophenon keine Additionsprodukte mit Aethylalkohol liefert, sondern vollständig in Pinakon umgewandelt wird, während aus dem Alkohol Aldehyd entsteht. Als wir jedoch

¹⁾ Siehe unsere XXIII. Mitteilung, Berichte **43**, 1536 (1910) und Gazzetta chimica **39**, II, 429.

²⁾ Siehe dessen Lehrbuch der Photochemie auf S. 107, 128 u. f.

weitere aliphatische Ketone untersuchten, fanden wir in diesem Jahre eine sehr bemerkenswerte Tatsache ¹⁾. Methyläthylketon kondensiert sich mit sich selbst und bildet ein Paradiketon, während gleichzeitig sekundärer Butylalkohol entsteht:

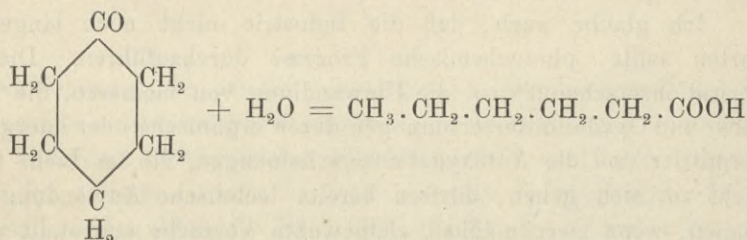


Natürlich konnte die Synthese der Diketone durch das Licht nicht ohne Analogie sein. Bereits früher hatten wir die Bildung von Diazetyl nachweisen können. Ferner fanden wir Azetonylazeton unter den Produkten, welche Azeton in äthylalkoholischer Lösung liefert, und es ist auch möglich, daß die Metadiketone, wie z. B. Azetylazeton, einmal auf photochemischem Wege hergestellt werden können. Diese Reaktionen sind besonders wichtig wegen der auffallenden Eigenschaften der Diketone und ihrer großen Reaktionsfähigkeit. Man kann bekanntlich aus ihnen Benzol-, Pyrazol-, Isoxazol-, Chinolin-, Furfurol-, Thiophen- und Pyrrolderivate herstellen. Es ist hierbei hervorzuheben, daß das Tetramethylpyrrol dem vorher erwähnten Paradiketon entspricht. Bekanntlich stehen die polysubstituierten Pyrrole mit dem Chlorophyll in enger Beziehung, und so könnte auch einmal eine Synthese dieser fundamentalen Substanz auf photochemischem Wege gelingen. Das erscheint nicht so phantastisch, wenn man bedenkt, daß auch die Bildung des Chlorophylls in den Pflanzen wie seine Funktion photochemischen Prozessen zuzuschreiben ist. Wir wissen jedoch noch nicht, ob und in welcher Weise das Licht in die synthetischen Pflanzenreaktionen eingreift, welchen die verschiedenen Pflanzenbestandteile ihre Entstehung verdanken. Die zukünftige Untersuchung sollte das Zusammenwirken der Phytochemie und Photochemie anstreben: beide werden daraus sicherlich den gleichen Nutzen ziehen. Auch industriell kann diese Zusammenarbeit in Zukunft große Erfolge erzielen, wenn man die Rohmaterialien aus den Pflanzen mittels künstlicher photochemischer Reaktionen weiteren Veredelungsprozessen unterwirft.

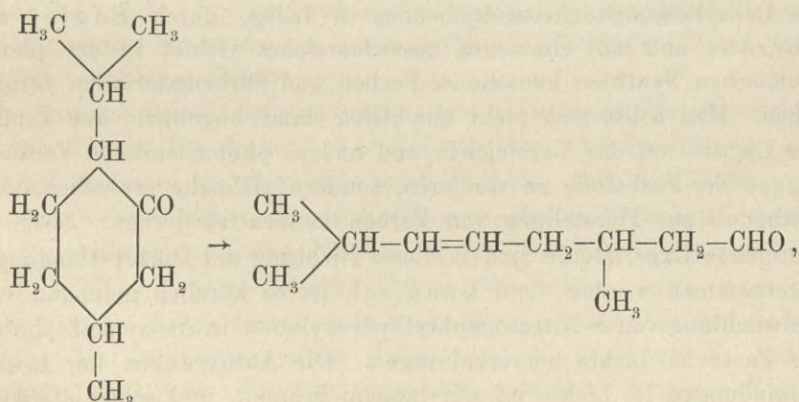
In der letzten Zeit haben wir die Veränderungen, welche das

¹⁾ Siehe unsere XXIII. Mitteilung, Berichte 45, 1540 (1912).

Licht auf zahlreiche Verbindungen der Terpen- und Kampfergruppe ausübt, untersucht und sind dabei besonders auf hydrolytische Prozesse gestoßen¹⁾. Allerdings übt das Licht in diesen Fällen nicht immer eine günstige Wirkung aus, was aus dem Verhalten der ätherischen Oele hervorgeht, deren wertvolle Eigenschaften im Licht teilweise verloren gehen. Von den hydrolytischen Vorgängen dieser Gruppe sei hier erwähnt die Veränderung der Zykloketone und ihre Ueberführung in die entsprechenden Fettsäuren. So liefert das Zyklohexanon Kapronsäure und das Menthon Dezylsäure:



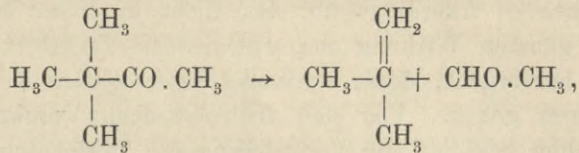
Auf dem Gebiet der Photochemie schließt jedoch eine Reaktion die andere nicht aus, da dieselben auch umgekehrt verlaufen können, wie die neueren Versuche mit ultravioletten Strahlen gezeigt haben. Es handelt sich vor allem darum, passende Sensibilisatoren und Katalysatoren aufzufinden. Die Photolyse des Menthons zu Isocitronellal:



die Aufspaltung des Kampfers sowie seine Ueberführung in ein ungesättigtes Zykloketon usw. lassen voraussehen, was man von der Zu-

¹⁾ Siehe in den Berichten unsere folgenden Mitteilungen: XI, 40, 2415 (1907); XII, 41, 1071; XIII, 41, 1928 (1908); XV, 42, 1510 (1909); XVII, 43, 1340 (1910).

kunft hier erwarten kann. Interessant erscheint auch die Aufspaltung des Pinakolins in Butylen und Azetaldehyd:



welche zeigt, welche tiefeingreifende Zersetzungsvorgänge im Lichte vor sich gehen können.

Ich glaube auch, daß die Industrie nicht noch lange damit warten sollte, photochemische Prozesse durchzuführen. Die Polymerisationserscheinungen, die Umwandlung von Isomeren, die Reduktions- und Oxydationserscheinungen durch organische oder anorganische Vermittler und die Autoxydationserscheinungen, die im Licht überaus leicht vor sich gehen, dürften bereits technische Anwendung finden können, wenn zweckmäßige, zielbewußte Versuche angestellt würden. So könnten die Umwandlungen der aromatischen Nitro- und Nitroso-derivate nutzbringend verwertet werden. Unsere bekannte Reaktion der Umwandlung des Orthonitrobenzaldehyds in *o*-Nitrosobenzoesäure¹⁾, die von verschiedenen anderen Chemikern ausgedehnt²⁾ und von Pfeiffer³⁾ benutzt wurde bei der Verwandlung des Chlordinitro-stilbens in Nitrophenylisatogen, erinnert an die bekannte Umwandlung des Benzylidenorthonitroazetophenons in Indigo durch Engler und Dorrant und läßt ein neues aussichtsreiches Gebiet in der photochemischen Synthese künstlicher Farben und Färbematerialien voraussehen. Man sollte sich nicht wie bisher damit begnügen, den Einfluß des Lichtes auf das Verbleichen und andere photochemische Veränderungen der Farbstoffe zu studieren, sondern vielmehr versuchen, neue Methoden zur Herstellung von Farben kennen zu lernen. Sehr ermutigende Experimente sind in dieser Richtung mit Diazoverbindungen unternommen worden, und Baudisch ist es kürzlich gelungen, die Umwandlung von α -Nitrosonaphtylhydroxylamin in Azoxynaphtalin auf der Faser im Lichte hervorzubringen. Die Autoxydation der Leukoverbindungen im Lichte ist seit langem bekannt, und schon die Alten machten sich diese Tatsache bei der Purpurfärberei zunutze. Dieser

¹⁾ Siehe in den Berichten unsere Mitteilungen: II, **34**, 2040 (1901); III und IV, **35**, 1996 und 3596 (1902).

²⁾ Siehe Benraths Lehrbuch der Photochemie auf S. 160 u. f.

³⁾ Siehe Berichte **45**, 1819 (1912).

Prozeß ist in neuerer Zeit bekanntlich durch die Untersuchungen von Friedländer¹⁾ aufgeklärt worden, doch bleibt augenscheinlich auf diesem Gebiet noch viel zu tun übrig.

Auch die phototropischen Substanzen²⁾, welche oft sehr intensive Farben im Lichte annehmen, die im Dunkeln wieder zurückgehen, könnten praktische Verwertung finden. Es würde gewiß Aufsehen erregen, Kleiderstoffe für die Damenwelt herzustellen, welche je nach der einwirkenden Lichtintensität eine verschiedene Farbe aufweisen.

Die Sonnenenergie ist nicht gleichmäßig über die Oberfläche der Erde verteilt; neben besonders begünstigten Gebieten gibt es andere, welche klimatisch weit weniger günstig gestellt sind. Die Zukunft gehörte den ersteren, wenn die Sonnenenergie in praktischer Weise ausgenutzt werden könnte. Hierdurch würden die Tropenländer der Zivilisation wieder erobert und die Kultur an ihre Geburtsstätten zurückgeführt werden. So streben, möchte man sagen, fast unbewußt die Kulturvölker nach dem Besitze der Sonnenländer.

Wo die Vegetation üppig ist, wird man die photochemische Arbeit den Pflanzen überlassen und durch rationelle Kultur die Sonnenenergie damit für industrielle Zwecke ausnutzen. In den Wüstengebieten dagegen, welche der landwirtschaftlichen Kultur unzugänglich sind, soll die reine Photochemie in erster Reihe zur praktischen Verwertung der Sonnenenergie dienen.

Auf den dünnen Gebieten werden dann industrielle Niederlassungen entstehen ohne Rauch und ohne Schornsteine. In Glashäusern und Röhren könnten so photochemische Prozesse zur Ausführung gelangen, welche bisher nur den Pflanzen eigen waren und welche die Menschheit zu ihrem Nutzen verwerten wird. Wenn aber in einer weit entfernten Zukunft einmal die Kohlenvorräte erschöpft sind, wird die Kultur deshalb kein Ende haben, denn Leben und Kultur werden der Dämmerung nicht entgegengehen, so lange die Sonne scheint! Und wenn der rauchigen und aufreibend hastigen Kultur

¹⁾ Friedländer ist es gelungen, den Purpurfarbstoff der Alten aus dem *Murex brandaris* darzustellen und es als 6-6-Bibromindigo zu erkennen. Monatshefte 28, 991 (1907) und 30, 247 (1909). Siehe auch diesbezüglich in Benraths Lehrbuch der Photochemie S. 198 und 199.

²⁾ Siehe Benraths Lehrbuch der Photochemie auf S. 165 u. f.

der Jetztzeit, welche auf der Steinkohle beruht, eine vielleicht ruhigere, auf die Sonnenenergie angewiesene Periode folgen sollte, wird Menschen-glück und Fortschritt keine Einbuße erleiden.

Die Photochemie der Zukunft kann aber schon eher einsetzen; ich glaube, daß die Industrie gut daran tun wird, schon jetzt alle Energiequellen zu verwerten, welche die Natur zu ihrer Verfügung stellt: bisher hat die Menschheit sich fast ausschließlich auf die fossile Sonnenenergie zur Krafterzeugung beschränkt, würde es da nicht zweckmäßig und vorteilhaft sein, auch die strahlende Energie in rationellerer Weise zu verwerten?



VERLAG von FERDINAND ENKE in STUTTGART

Einführung in die Differential- u. Integralrechnung für höhere Techniker.

Von

Dipl.-Ing. PH. HÄFNER,

Oberlehrer am Staatstechnikum zu Bremen.

Mit Anwendungen aus den wichtigsten Gebieten der technischen Praxis zum Selbstunterricht geeignet.

Mit 223 Textfiguren.

Groß-Oktav. 1912. Geheftet M. 16.—; in Leinwand geb. M. 17.20.

Das vorliegende Buch verfolgt den Zweck, alle diejenigen, welche sich mit Rücksicht auf ihren Beruf **eine sichere und dauerhafte Grundlage** in den Elementen der Differential- und Integralrechnung verschaffen wollen, auf einem leicht gangbaren Weg zu dem erstrebten Ziel zu führen. An Vorkenntnissen setzt es nur die einfachsten Lehren der niederen Algebra voraus.

Durch die behagliche Darstellungsart und die große Anzahl von Textfiguren ist es jedem ermöglicht, sich auch ohne fremde Hilfe den umfangreichen Stoff des Buches, der vor allem auf technische Anwendungen Bezug nimmt, in kurzer Zeit anzueignen.

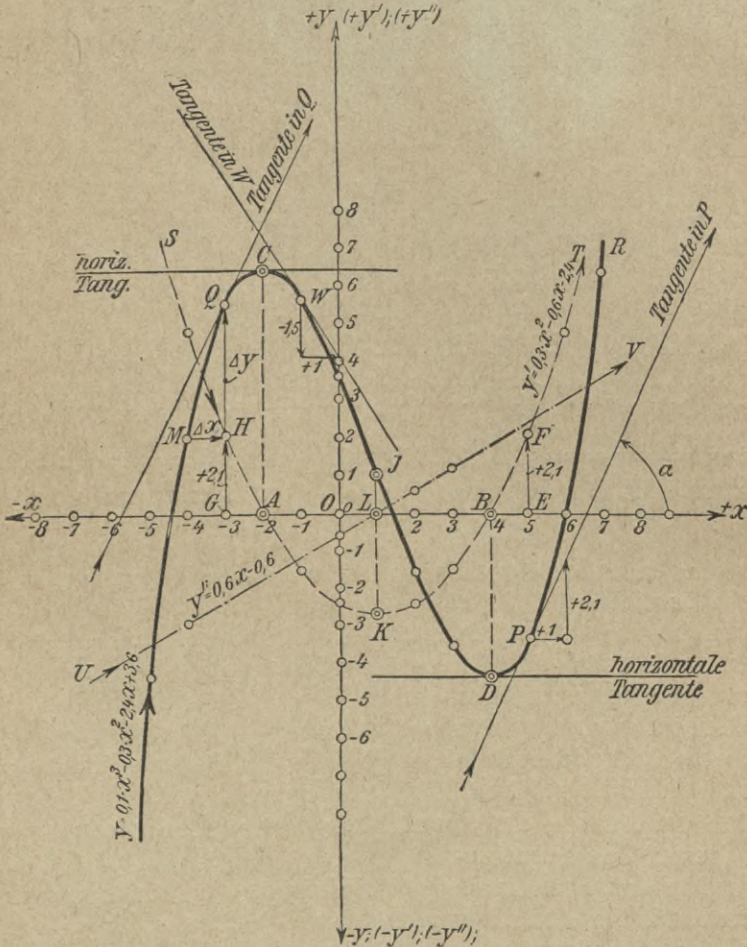
Eine reiche Aufgabensammlung mit Angabe der Lösungen wird jedem, der sich selbst in die Materie einarbeiten will oder der längst Vergessenes wieder auffrischen möchte, sehr willkommen sein.

Besonders eingehend sind behandelt: Inhalt und Oberfläche von Rotationskörpern, Drehmomente, Schwerpunktlagen, Guldinsche Regeln, Trägheitsmomente von Körpern und Flächen, elastische Linie, das Wichtigste aus der Wärmelehre und der Elektrotechnik, Bewegungslehre, Reibung, einfachste Differentialgleichungen, Taylorscher und Mac Lawimscher Lehrsatz etc.

Das Buch ist daher sowohl für die jüngeren Semester technischer Hochschulen und für Absolventen höherer Fachschulen geschrieben als auch für Praktiker, die keine Gelegenheit hatten, sich mit den Grundprinzipien der höheren Mathematik und deren Anwendungen vertraut zu machen.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Kapitel. **Über gegenseitige Beeinflussung von zwei veränderlichen Größen, graphische Darstellung von Funktionen etc.** § 1. Allgemeines. § 2. Beispiele. § 3. Zeichnerische Darstellung strenger Gesetze in rechtwinkligen Koordinaten (lineare Gleichungen). § 4. Zeichnerische Darstellung eindeutiger Funktionen vom 2. bis n. Grad. § 5. Näherungsweise Bestimmung der Wurzeln einer eindeutigen Funktion $y = f(x) = 0$ von höherem Grade. § 6. Zeichnerische Darstellung zweideutiger Funktionen. § 7. Graphische Lösung von linearen und quadratischen Gleichungen mit zwei Unbekannten. § 8. Über Polarkoordinaten. § 9. Übergang von rechtwinkligen zu Polarkoordinaten und umgekehrt.



Darstellung der kubischen Parabel $y = 0,1 \cdot x^3 - 0,3 x^2 - 2,4 x + 3,6$
 mit ihrer ersten und zweiten Differentialkurve $y' = 0,3 x^2 - 0,6 x - 2,4$; $y'' = 0,6 x - 0,6$.
 Die Symmetrieachse einer kubischen Parabel geht durch deren Wendepunkt (in obiger Figur Punkt J).
 Aus § 21. Übergang von sehr kleinen zu ∞ kleinen Größen.

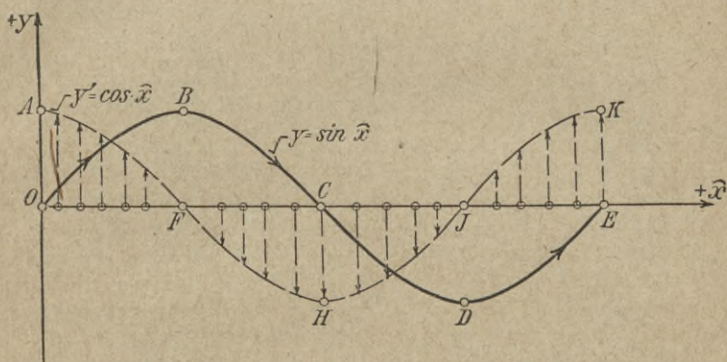
II. Kapitel. **Kritische Erörterung über den Verlauf ebener Linien.** § 10. Kritische Erörterung über den Verlauf irgendeiner ebenen Linie bei rechtwinkligen Koordinaten. § 11. Zeichnerische Darstellung der technisch wichtigsten Kurven bei rechtwinkligen Koordinaten. § 12. Binomialsatz. § 13. Anwendung des Binomialsatzes. § 14. Logarithmische Funktionen. § 15. Exponentialfunktionen. § 16. Trigonometrische Funktionen. § 17. Zyklometrische Funktionen. § 18. Auflösung transzendenter Gleichungen. § 19. Aufgaben. § 20. Das Steigungsmaß einer Kurve bei rechtwinkligen Koordinaten. § 21. Übergang von sehr kleinen Größen zu ∞ kleinen Größen und Festlegung des Verhältnisses beider.

§ 22. Allgemeine Definition des Differentialquotienten. § 23. Anwendung auf ein bestimmtes Beispiel. § 24. Beziehungen zwischen y und y' . § 25. Übergang von y' zu y'' . § 26. Kennzeichen für Höchstwerte, Mindestwerte und Wendepunkte.

III. Kapitel. Zusammenstellung und Ableitung der Differentialquotienten für die einfachen algebraischen Funktionen mit einer unabhängigen Veränderlichen.

§ 27. Einleitung. § 28. Zusammenstellung der D.Q. für die einfachen algebraischen Funktionen. § 29. Ableitungen der D.Q. § 30. Konstante Größe. § 31. Gleichheit. § 32. Summe zweier Funktionen von x . § 33. Vielfaches (Faktor). § 34. Produkt. § 35. Quotient (Bruch). § 36. Potenz. § 37. Anwendung auf die wichtigsten Bewegungsgesetze. § 38. Kreisförmige Bewegung eines Punktes. Winkelgeschwindigkeit; Winkelbeschleunigung. § 39. Wurzel. § 40. Die Funktion einer Funktion. § 41. Maxima und Minima (Höchst- und Mindestwerte). § 42. Einige Anwendungen über Maxima und Minima. § 43. Unentwickelte Funktionen zwischen zwei Veränderlichen. § 44. Übergang von der teilweisen zur totalen Differenzierung.

IV. Kapitel. Integration der Summe und der Potenz der unabhängigen Veränderlichen. § 45. Einleitung. § 46. Einige besondere Beispiele. § 47. Andere Deutung des Integrierens. § 48. Anwendung der Integralrechnung zur Berechnung von Rotationskörpern. § 49. Bogenlänge ebener Kurven (Rektifikation). § 50. Oberfläche von Rotations-



Das Steigungsmaß der Sinuslinie wird durch die Ordinaten der Cosinuslinie angegeben.

Aus Kapitel VII. Differenzierung der trigonometrischen Funktionen. § 63. Ableitungen.

körpern. § 51. Drehmomente oder statische Momente. § 52. Schwerpunkt oder Massenmittelpunkt. § 53. Guldinsche Regeln. § 54. Trägheitsmomente. § 55. Trägheitsmomente ebener Flächen. § 56. Ableitung der Formeln für verschiedene Trägheitsmomente. § 57. Widerstandsmomente von Querschnitten.

V. Kapitel. Differenzierung der Exponentialfunktionen und der logarithmischen Funktionen. § 58. Hauptformeln. § 59. Ableitungen und Beispiele.

VI. Kapitel. Integration der Exponentialfunktionen und der logarithmischen Funktionen. § 60. Exponentialfunktionen. § 61. Logarithmische Funktionen.

VII. Kapitel. Differenzierung der trigonometrischen Funktionen. § 62. Hauptformeln. § 63. Ableitungen. § 64. Beispiele. § 65. Aufgaben über Maxima, Minima und Wendepunkte.

VIII. Kapitel. Integration der trigonometrischen Funktionen. § 66. Ableitung der Hauptformeln. § 67. Weitere Beispiele.

IX. Kapitel. Differenzierung der zyklometrischen Funktionen. § 68. Hauptformeln. § 69. Ableitungen. § 70. Beispiele.

X. Kapitel. Integration der zyklometrischen Funktionen. § 71. Ableitung der Hauptformeln. § 72. Weitere Beispiele.

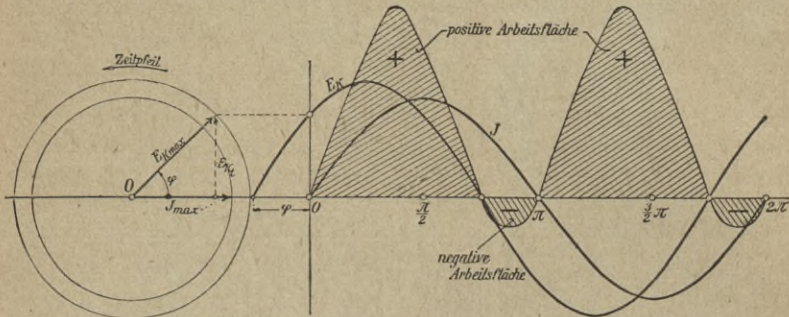
XI. Kapitel. Teilweise (partielle) Integration und Integration rationaler, algebraischer Brüche. § 73. Erläuterung der Methode. § 74. Beispiele. § 75. Integration rationaler, algebraischer Brüche. § 76. Vermischte Beispiele zur Repetition.

XII. Kapitel. Polarkurven. § 77. Differentiation und Integration bei Polarkurven. § 78. Länge von Polarkurven. § 79. Flächeninhalt zwischen einem begrenzten Stück einer Polarkurve und den zu den Endpunkten gehörigen Leitstrahlen.

XIII. Kapitel. **Krümmung und Krümmungsradius.** § 80. Krümmung und Krümmungsradius ebener Kurven. § 81. Beispiele. § 82. Gleichung der elastischen Linie. § 83. Einige Fälle bestimmter Belastungen.

XIV. Kapitel. § 84. Funktionen von der Form: $x = \varphi(t)$; $y = \psi(t)$. § 85. Ableitung des Differentialquotienten. § 86. Ableitung der Gleichungen der gemeinen Zykloide. § 87. Aufgaben über die Zykloide.

XV. Kapitel. **Einiges aus der Wärmelehre.** § 88. Die wichtigsten Grundgesetze. § 89. Erklärung einiger Begriffe. § 90. Ableitung der Wärmeleichung. § 91. Umformungen der Wärmeleichung. § 92. Wichtigste Zustandsänderungen eines Gases.



Arbeit des Wechselstroms für eine Periode bei induktiver Belastung.
Aus § 102. Mittlere Leistung eines Wechselstroms.

XVI. Kapitel. **Einiges aus der Elektrotechnik.** § 93. Magnetische Wirkung eines geraden Stromleiters. § 94. Magnetische Wirkung eines Kreisstroms. § 95. Magnetische Wirkung einer Spule. § 96. Elektromagnetische Induktion (Faraday 1831). § 97. Elektromotorische Kraft der Selbstinduktion. § 98. Grundgesetze des Wechselstroms. § 99. Mittelwert eines sinusartigen Wechselstroms. § 100. Effektive EMK und effektive Stromstärke eines Wechselstroms. § 101. Einfluß der Selbstinduktion. § 102. Mittlere Leistung eines Wechselstroms bei induktiver Belastung, d. h. bei Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung. § 103. Einfluß der Kapazität C. Der Kondensator.

XVII. Kapitel. **Einige vermischte Anwendungen.** § 104. Kreisförmige Bewegung eines Massenpunktes. § 105. Schubkurbelgetriebe. § 106. Allgemeine Bewegungsgesetze. § 107. Beispiele. § 108. Einiges über Reibung. § 109. Einige Anwendungen, bei welchen man auf eine Differentialgleichung kommt.

XVIII. Kapitel. **Anhang.** § 110. Schmiegunskurven und zugehörige Ersatzfunktionen. (Newton 1643—1727.) § 111. Einfache Beispiele zur Erläuterung. § 112. Feststellung der Genauigkeit der Übereinstimmung. § 113. Beispiel. § 114. Der Taylorsche Satz. § 115. Beispiele zur Erläuterung der Methode. § 116. Der allgemeine Taylorsche Satz. § 117. Ermittlung der wahren Werte für unbestimmte Ausdrücke. § 118. Tangente, Normale, Subtangente und Subnormale. Sachregister.

Auszüge aus den Besprechungen.

... Mit der Herausgabe dieses Buches wurde einem in Technikerkreisen stark empfundenen Bedürfnis Rechnung getragen. Überall herrscht das Bestreben, nicht mit toten Formeln zu arbeiten, sondern das Wesen der einzelnen Begriffe mit der lebendigen Sprache der bildlichen Darstellung zur Erkenntnis zu bringen. Nicht absolut Notwendiges wurde grundsätzlich vermieden. Auf dieser Grundlage beruht die Entwicklung und Stoffverteilung des Buches. AnVorkenntnissen werden nur die einfachsten Lehren der Algebra bis zur Auflösung einer quadratischen Gleichung vorausgesetzt. Daraus folgt von selbst die Notwendigkeit einer ausführlichen und behaglichen Darstellungsart und die stets willkommene Aufnahme einer großen Anzahl von Textfiguren. **Südd. Bauzeitung 1912, Nr. 50.**

... In ausführlicher, Unnötiges grundsätzlich vermeidender Darstellung werden unter gebührender Herausarbeitung der für die Technik wichtigen graphischen Darstellungsmethoden die Grundprinzipien der höheren Mathematik in klarer Weise vorgeführt und durch ihre wichtigsten Anwendungen auf Elektrotechnik, Wärmelehre, Mechanik usw. erläutert. Das Buch ist daher jedem strebsamen Techniker aufs Wärmste zu empfehlen, der sich für die erkenntnistheoretische Arbeit in seinem Berufe ein gediegenes Rüstzeug erwerben will. **Heentschel.**

Technische Privatbeamten-Zeitung
1913, Nr. 2.

Fünfter Band. 1900. 1: Ueber die Theorie der Lösungen. Von Prof. Dr. J. H. van 't Hoff. — 2: Die Entwicklung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. — 3/5: Die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. Von Dr. O. Kröhnke. Mit 33 Abbildungen. — 6: Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 23 Abbildungen. — 7/10: Flüssiges Schwefeldioxyd. Darstellung, Eigenschaften und Versendung desselben. Anwendung des flüssigen und gasförmigen Schwefeldioxydes in Gewerbe und Industrie. Von Prof. Dr. August Harpf. Mit 21 Abbildungen. — 11/12: Die Konservierung der Nahrungsmittel und die Konservierung in der Gärungstechnik. Von Dr. Theodor Koller.

Sechster Band. 1901. 1: Chemisches auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1900. Von Dr. Gustav Keppeler. — 2/4: Das Wollfett, seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Eigenschaften und Verwertung. Von Prof. E. Donath und Dr. B. M. Margosches. Mit 14 Abbildungen. — 5/6: Ueber anorganische Kolloide. Von Prof. Dr. Alfred Lottermoser. — 7/8: Das Chromylchlorid und die Etardsche Reaktion. Von Prof. Dr. Georg Rohde. — 9/11: Die Chemie des Thoriums. Von Dr. J. Koppel. — 12: Ueber feste Lösungen. Von Dr. Giuseppe Bruni. Mit 4 Abbildungen.

Siebenter Band. 1902. 1: Ueber radioaktive Substanzen und deren Strahlen. Von Prof. Dr. F. Giesel. Mit 4 Abbildungen. — 2/4: Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861. Von Dr. Karl Grauer. — 5: Chemische Affinität und Energieprinzip. Von Dr. Jos. Siegrist. — 6: Die Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe. Von Prof. Dr. R. Nietzki. — 7/8: Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre. Von Prof. Dr. F. W. Hinrichsen. — 9/10: Ueber den Einfluss der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 11: Zur Verwertung des Zinns von Weissblechabfällen. Von Dr. Hans Mennicke. — 12: Das Gärungsproblem. Von Prof. Dr. Felix B. Ahrens.

Achter Band. 1903. 1/2: Die Diazverbindungen. Von Prof. Dr. A. Hantzsch. — 3/4: Ueber die Laktone. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. — 5/7: Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Von Prof. Dr. R. Abegg. — 8: Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie. Von Dr. Gustav Rauter. — 9: Die Santoningruppe. Von Prof. Dr. E. Wedekind. — 10: Chemische Verwandtschaftslehre. (Die Lehre von den Gleichgewichten in homogenen und heterogenen Systemen und von der Reaktionsgeschwindigkeit.) Von Prof. Dr. W. Herz. — 11: Die Nitrosoverbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Ueber Racemie. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. Mit 1 Abbildung. Von den Hydraten in wässriger Lösung. Von Prof. Dr. Emil Baur. Mit 6 Abbildungen.

Neunter Band. 1904. 1/2: Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie. Von Dr. George Rudolf, B. Sc. Mit 1 Abbildung. — 3/5: Das Vanadin und seine Verbindungen. Von Dr. Fritz Ephraim. Mit 1 Abbildung. — 6/7: Das Deutsche Patentgesetz und die Vorschläge des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums. Von Dr. Gustav Rauter. — 8: Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. — 9/10: Der Stickstoff der Steinkohle. Von Dr. W. Bertelsmann. — 11/12: Beiträge zur Theorie des Generator- (oder Luft-) und des Wassergases. Von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 11 Abbildungen.

Zehnter Band. 1905. 1/2: Die Anomalie der starken Elektrolyte. Von Dr. K. Drucker. — 3/4: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 5/6: Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904. Von Dr. Walter Vieweg. — 7/9: Der Tetrachlorkohlenstoff unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. Von Dr. B. M. Margosches. — 10: Die Phasentheorie und ihre Anwendung. Von Dr. Julius Meyer. Mit 23 Abbildungen. — 11/12: Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel. Von Dr. Paul Cohn.

Elfte Band. 1906. 1/2: Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. Mit 1 Kurve. — 3: Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse). Von Prof. Dr. W. Herz. — 4: Der Auerstrumpf. Von Dr. H. W. Fischer, Breslau. Mit 7 Abbildungen. — 5: Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenprozesse. Ein Versuch zur Einführung der physikalisch-chemischen Anschauungen in die Technik. Von Prof. H. Freiherr v. Jüptner. Mit 6 Abbildungen. — 6/7: Die Kennzeichnung (Deklaration) der Nahrungs- und Genussmittel. Von Dr. H. Rühle. — 8/9: Allgemeine Chemie der Eiweißstoffe. Von Prof. Dr. Fr. N. Schulz. — 10/11: Ueber Chinone und chinoide Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliziums und Stickstoffs. Von Prof. Dr. M. Scholtz. Mit 1 Abbildung.



III-307154

L.

Druk. U. J. Zam. 356. 10.000.

□ Verlag von Ferdinand I

Zwölfter Band. 1907. 1/3: Die Auxochrome — 4/6: Neuere Färbetheorien. Von Prof. Dr. C. O. der Leuchtgaszerlegung seit 1890. Von Dr. W. — 9/10: Kristallinisch-flüssige Substanzen. Von bildungen. — 11: Elektrochemie der nichtwäßrigen Uebersetzt von Prof. Dr. K. Arndt. — 12: Berzel zur Radikaltheorie 1832—1840. Von Prof. Dr.

Dreizehnter Band. 1908. 1/2: Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Experimentelle Untersuchungen von Prof. Dr. A. Angeli. Uebersetzt von Prof. Dr. K. Arndt. — 3/9: Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen. Von Dr. Kurt Brand. — 10: Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. Die Reaktion Ferrosalz-Permanganat in salzsaurer Lösung. Von Dr. A. Skrabal. Mit 1 Abbildung. — 11/12: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. II. Von Prof. Dr. Julius Schmidt.

Vierzehnter Band. 1909. 1/3: Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. Von Harald Lundén. — 4: Die Entdeckung des Sauerstoffes. Von Prof. Dr. S. M. Jörgensen. Aus dem Dänischen von Vilhelm Ortwed und Max Speter. Mit 3 Abbildungen. — 5: Die Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt. Von Prof. Dr. E. Wedekind. Mit 5 Abbildungen. — 6/7: Ueber die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen. Von Prof. Dr. R. Kremann. Mit 43 Abbildungen. — 8/10: Chemische Konstitution und physiologische Wirkung. Von Prof. Dr. Leopold Spiegel. — 11/12: Die Knallsäure. Von Privatdoz. Dr. Heinrich Wieland.

Fünftehnter Band. 1910. 1: Der Verteilungssatz. Mit einer Zusammenstellung der wichtigsten Verteilungs-Koeffizienten zwischen flüssigen Schichten. Von Prof. Dr. W. Herz. — 2/3: Die Allotropie der chemischen Elemente. Von Privatdoz. Dr. J. Meyer. Mit 8 Abbildungen. — 4/6: Lavoisier und seine Vorläufer. Eine historisch-kritische Studie. Von Dr. Max Speter. — 7: Chemie der Gerbstoffe. Von Dr. M. Nierenstein. — 8/12: Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge. Von Prof. Dr. P. Walden.

Sechzehnter Band. 1911. 1/3: Die Nahrungsmittelverfälschung, ihre Erkennung und Bekämpfung. Von Prof. Dr. A. Beythien. — 4/7: Die Konstitution der Chinaalkaloide. Von Prof. Dr. Ezio Comanducci. — 8/10: Der Stand der Indikatorenfrage. Zugleich ein Beitrag zur chemischen Theorie der Farbe. Von Prof. Dr. A. Thiel. Mit 3 Abbildungen. — 11/12: Die indirekten Methoden der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. Juan Fages y Virgili. Mit Genehmigung des Verfassers deutsch herausgegeben von Dr. Werner Mecklenburg.

Siebzehnter Band. 1911. 1/5: Das Hydrosulfit. Teil I. Grundzüge der physikalischen Chemie des Hydrosulfits im Vergleich zu analogen Schwefelsauerstoffderivaten. Von Dr. Karl Jellinek. Mit 15 Kurven. — 6/8: Die chemischen Wirkungen des Lichts. Von Dr. Fritz Weigert. Mit 2 Abbildungen. — 9: Ueber die Bedeutung des Eiweißstoffwechsels für die Lebensvorgänge in der Pflanzenwelt. Von Prof. Dr. Felix Ehrlich. Neue Studien in der Indol- und Pyrrolgruppe. Von Prof. Dr. A. Angeli. Deutsch von Dr. W. Roth. — 10/12: Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem. Von Dr. F. Pollitzer. Mit 9 Abbildungen.

Von Band XVIII an je 12 Hefte im Abonnement 15 M., einzeln 1 M. 50 Pf.

Achtzehnter Band. 1912. 1/6: Das Hydrosulfit. Teil II: Anorganische, organische und technische Chemie des Hydrosulfits. Von Dr. Karl Jellinek. Mit 2 Kurven. — 7/9: Die Konstitutionserforschung der wichtigsten Opiumalkaloide. Von Dr. Paul Kappelmeier. Mit 4 Texttafeln. — 10/12: Die Nitramine und ihre Isomeren. Von Dr. H. J. Backer.

Neunzehnter Band. 1913. 1: Die Valenzhypothese von J. Stark vom chemischen Standpunkt. Von Dr. Paul Ruggli. Mit 17 Abbildungen. — 2/3: Organische Arsenverbindungen und ihre chemotherapeutische Bedeutung. Von Dr. M. Nierenstein. — 4/6: Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure. Von Prof. Ed. Donath und Ing.-Chemiker A. Indra. — 7: Der Streit über die Substitutionstheorie 1834—1845. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. — 8/10: Die periodischen Erscheinungen in der Chemie. Von Prof. Dr. Robert Kremann. Mit 77 Abbildungen. — 11: Verbindungen, Lösungen, Gemenge. In elementarer Darstellung von Prof. Dr. W. Herz. Mit 2 Abbildungen. Die Photochemie der Zukunft. Von Prof. Dr. Giacomo Ciamician. Deutsch von Privatdozent Dr. H. Großmann.

Soeben erschien:

Franke, Prof. Dr. H., Die Umriss der Kristallflächen und die Anfertigung von Kristallmodellen. Mit 119 Textabbildungen. 8°. 1913. geh. M. 4.—

Druck der

Biblioteka Politechniki Krakowskiej

tuttgart.



100000300649