

Grundbegriffe

der

physikalischen Chemie

von

Professor Dr. Kurt Arndt.

---

Dritte Auflage.

---

BERLIN

MAYER & MÜLLER

1912.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000296941

Grundbegriffe  
der  
physikalischen Chemie

von  
**Professor Dr. Kurt Arndt.**

---

Dritte Auflage.

---

BERLIN  
MAYER & MÜLLER  
1912.

X  
1.120

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA  
KRAKÓW

T30066

Akc. Nr. 2704/49



## Vorwort.

Die erste Auflage dieses Büchleins, das die Lehren der physikalischen Chemie kurz zusammenstellt, erschien 1900 in Stärke von 2 Bogen; bei der zweiten Auflage 1905 war der Umfang schon auf 3 Bogen gewachsen; die vorliegende dritte Auflage habe ich, entsprechend der großen Bedeutung, welche die physikalische Chemie auf vielen Gebieten der Wissenschaft und Technik gewonnen hat, wieder um einen Bogen vergrößert. Neu hinzugekommen sind der Abschnitt über Photochemie und eine Anzahl Paragraphen über Kolloidchemie, Metallographie und thermodynamische Rechnungen. Auch sonst habe ich den Inhalt an vielen Stellen umgearbeitet und vermehrt. Für freundliche Winke bin ich Herrn Dr. H. Danneel in Genf und Herrn Louis Schaper in Hamburg zu Dank verpflichtet.

Literatur: An erster Stelle nenne ich das bekannte Lehrbuch von Nernst »Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik«. Von kleineren Werken empfehle ich besonders die »Einführung in die physikalische Chemie« von Walker und zum eingehenderen Studium der wissenschaftlichen Elektrochemie das »Lehrbuch der Elektrochemie« von Le Blanc. Die für den Techniker wichtigen Ergebnisse der physikalischen Chemie habe ich in meinem Buche »Technische Anwendungen der physikalischen Chemie« an der Hand praktischer Beispiele ausführlich dargelegt.

Charlottenburg, März 1912.

K. Arndt.



Die allgemeinen Gesetze, auf denen die Chemie beruht, sind folgende:

1. Die Erhaltung der Masse: Bei allen chemischen und physikalischen Änderungen der Stoffe bleibt die Summe ihrer Massen konstant.

Einheit der Masse ist das Gramm. Die Kraft, mit welcher die Masseneinheit von der Erde angezogen wird, ist das »Grammgewicht«; unter 45° Breite am Meeresspiegel (wo die Beschleunigung der Schwere 980,665 cm in der Sekunde beträgt) ist diese Kraft gleich 980,665 (rund 981) Dynen. (1 Dyne ist die Kraft, welche der Masse 1 g die Beschleunigung 1 cm in der Sekunde erteilt.)

2. Die Erhaltung der Energie: Bei allen Veränderungen in der Natur kann die vorhandene Energie wohl andere Formen annehmen, ihre Summe bleibt aber der absoluten Größe nach unverändert. Erster Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Robert Mayer 1842, Joule 1843, Helmholtz 1847.

Das mechanische Wärmeäquivalent beträgt für 1 Kalorie 42 Millionen Erg.

$$1 \text{ cal} = 42720 \text{ Grammgewicht} \cdot \text{cm} = 42720 \cdot 981 \\ \text{Dynen} \cdot \text{cm} = 42 \cdot 10^6 \text{ Erg} = 4,2 \text{ Joule.}$$

Diese Kalorie ist die Wärmemenge, die 1 g Wasser von Zimmertemperatur (18°) um 1° erwärmt. (Erg ist die Arbeit, die geleistet wird, wenn man gegen die Kraft 1 Dyne den Weg 1 cm zurücklegt.)

3. Die Umwandlung von Wärme in mechanische Energie, wie sie z. B. in der Dampfmaschine



vor sich geht, wird erfahrungsgemäß durch die Bedingung eingeschränkt, daß hierzu Wärme von einem wärmeren auf einen kälteren Körper übergehen muß; nur ein von diesem Temperaturgefälle abhängiger Bruchteil der zugeführten Wärme wird in mechanische Energie umgewandelt. Zweiter Hauptsatz. Carnot 1824, Clausius 1850.

Ist  $Q$  die zugeführte Wärmemenge,  $T$  ihre Anfangs- und  $T - dT$  ihre Endtemperatur, so ist der theoretisch mögliche Höchstbetrag der zu gewinnenden Arbeit:

$$A = Q \cdot \frac{dT}{T}$$

Darin ist  $T$  die »absolute Temperatur« [10].

Beispiel: Tritt der Dampf mit  $169^{\circ}$  in den Zylinder ein (entsprechend 7 Atm. Überdruck) und verläßt ihn mit  $60^{\circ}$  ( $90\%$  Vakuum im Kondensator), so können nur

$$\frac{169 - 60}{169 + 273} = 24,7\%$$

der im Wasserdampfe zugeführten Wärme in der Maschine ausgenutzt werden.

Kennt man umgekehrt für einen umkehrbaren Kreisprozeß, der unter Wärmeaufnahme und Arbeitsleistung verläuft, die Energiemengen  $Q$  und  $A$ , sowie  $T$ , so kann man sein Temperaturgefälle  $dT$  berechnen (vergl. [31]).

Ein Kreisprozeß ist eine Folge von Vorgängen, die zum Anfangszustande zurückführt; umkehrbar ist ein Vorgang, bei dem in jedem Augenblicke die wirkende Kraft gleich der zu überwindenden Kraft ist, z. B. bei der Volumenänderung eines Gases der äußere Druck gleich dem Gasdruck. Beim umkehrbaren Kreisprozeß wird das Maximum der mechanischen Arbeit gewonnen.

4. Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf mannigfache physikalisch-chemische Probleme bildet einen der größten Fortschritte der allgemeinen Chemie.

Sei bei einer Umwandlung, welche ein System er-



fährt,  $A$  die Energiemenge, welche das System als Arbeit abgibt, und  $Q$  die Wärmemenge, die ihm von außen zufließt, so ist sein Verlust an Gesamtenergie gemäß dem ersten Hauptsatz [2]:

$$U = A - Q \text{ [vergl. 95].} \quad \text{a)}$$

Nach dem 2. Hauptsatz ist nun die maximale Arbeit, die das System durch seine Umwandlung bei der Temperatur  $T$  leistet, um den Betrag

$$dA = Q \frac{dT}{T} \quad \text{b)}$$

größer als wenn derselbe Vorgang sich bei einer um  $dT$  tieferen Temperatur vollzieht. Aus dieser Beziehung ergibt sich

$$Q = T \frac{dA}{dT} \quad \text{c)}$$

und, wenn man diesen Wert von  $Q$  in die Gleichung a) einsetzt:

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \text{ [vergl. 136].} \quad \text{d)}$$

In dieser Grundgleichung der physikalischen Chemie gibt der Bruch  $\frac{dA}{dT}$  an, um wieviel sich  $A$  mit der Temperatur ändert.

(Wäre z. B.  $\frac{dA}{dT} = +0,005$ , so bedeutet dies, daß  $A$  für einen Grad Erwärmung um 0,005 oder 0,5% zunimmt.)

$\frac{dA}{dT}$  ist der Temperaturkoeffizient der »Arbeitsfähigkeit« oder »freien Energie«;  $Q$  ist die »latente Wärme« der Umwandlung oder die Änderung der »Gebundenen Energie« (Helmholtz 1882). Man kann daher die Gleichung c) in die Worte

kleiden: die Änderung der gebundenen Energie ist gleich der absoluten Temperatur mal dem Temperaturkoeffizienten der freien Energie.

Ein System ist im Gleichgewicht, wenn nur umkehrbare Änderungen möglich sind.

z. B. muß in einem Gasgemisch beim Gleichgewicht an allen Stellen die Temperatur und die Zusammensetzung gleich sein, weil sonst die nicht umkehrbaren Vorgänge Wärmefluß und Diffusion eintreten würden.

Bei konstanter Temperatur ist ein System im Gleichgewicht, wenn die freie Energie ein Minimum ist.

5. Die Mannigfaltigkeit der chemischen Prozesse wird geregelt durch das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. Dalton 1808. Zwei Stoffe verbinden sich nicht in beliebigen Massenverhältnissen, sondern nur in einem bestimmten oder auch in mehreren zu einander in einfacher, rationaler Zahlenbeziehung stehenden Verhältnissen.

So verbindet sich z. B. Eisen mit Sauerstoff in den Verhältnissen  $56 : 16$ ,  $2 \times 56 : 3 \times 16$ ,  $3 \times 56 : 4 \times 16$ .

6. Bei dem Bemühen, die chemischen Substanzen zu zerlegen, ist man auf etwa 80 Stoffe gestoßen, die man gegenwärtig nicht weiter zerlegen kann: Elemente.

Nur die radioaktiven Stoffe kennen wir als unbeständig. Radium z. B. zerfällt zur Hälfte in 2600 Jahren; 1 g Radium erzeugt dabei in 1 Jahre 156 cmm Helium und entwickelt in der Stunde eine Energiemenge von rund 100 cal.

7. Man nimmt an, daß die Elemente aus nicht mehr zerlegbaren kleinsten Teilen — Atomen — bestehen, und daß durch das Zusammentreten der Atome verschiedener Elemente die kleinsten Teile der Verbindungen gebildet werden [13]<sup>1)</sup>.

---

1) Die in eckige Klammern gesetzte Zahl verweist auf den betreffenden Paragraphen.

Das Atomgewicht ist die kleinste relative Gewichtsmenge, mit welcher ein Element in chemische Verbindungen eintritt. Man bezieht diese Gewichtsmenge auf Sauerstoff = 16 als Einheit und erhält so auf Grund der quantitativen Analysen z. B. Cl = 35,46 oder rund 35,5, Na = 23,0 u. s. w.

Eigentlich bezog man auf Wasserstoff als Einheit und setzte H = 1; dann wurde O = 15,96. Da aber das Gewichtsverhältnis der meisten Stoffe zu Sauerstoff genauer bestimmt ist als zu Wasserstoff, so bezieht man jetzt allgemein auf O = 16.

8. Je nach der Anzahl der Wasserstoffatome bzw. anderer dem Wasserstoffatom gleichwertiger kleinster Teile, die das Atom eines Elementes zu binden vermag, ist es 1-, 2- usw. wertig. Valenz.

$$\frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Wertigkeit}} = \text{Äquivalentgewicht.}$$

z. B. ist das Äquivalentgewicht des Natriums 23, des Calciums  $\frac{40}{2}$ , des zweiwertigen Eisens  $\frac{56}{2}$  und des dreiwertigen Eisens  $\frac{56}{3}$ .

9. Im periodischen System werden die Elemente nach der Größe ihres Atomgewichtes in Horizontalreihen und zugleich nach ihrer Valenz in Vertikalreihen geordnet. Lothar Meyer, Mendelejeff 1869. In dieser Anordnung findet die chemische Ähnlichkeit vieler Elemente ihren Ausdruck, ebenso zeigen die Schmelzpunkte und andere Eigenschaften, in das Schema eingetragen, periodische Änderungen.

### Gase.

10. Das Volumen eines Gases ist (bei konstanter Temperatur) dem Drucke, unter dem es steht, umgekehrt proportional. Boyle 1662.



$p \times v = \text{konstans.}$

Gleiche Volumina verschiedener Gase werden durch Änderung des Druckes um gleiche Beträge verändert.

Durch Temperaturerhöhung um  $1^{\circ}$  wird (bei konstantem Druck) das Volumen eines jeden Gases um  $\frac{1}{273} = 0,00367$  des Volumens vermehrt, das es bei  $0^{\circ}$  C. innehat. Gay Lussac 1802.

Aus diesen Gesetzen folgt die Gasgleichung

$$p \cdot v = RT$$

Hat eine Gasmenge bei  $t^{\circ}$  und  $p$  mm Quecksilber das Volumen  $v$ , so ist ihr Volumen bei  $0^{\circ}$  und 760 mm (auf  $0^{\circ}$  und 760 mm reduziert):

$$v_0 = v \cdot \frac{p}{760 \left(1 + \frac{1}{273} t\right)}$$

(Bei feuchten Gasen ist von dem am Barometer abgelesenen Drucke der Druck des Wasserdampfes abzuziehen, der z. B. bei  $20^{\circ}$  17 mm Quecksilber beträgt.)

Setze ich  $t + 273 = T$  (absolute Temperatur),  $v_0$  als das reduzierte Gasvolumen eines Mol [16] und  $v_0 \cdot \frac{760}{273} = R$ , so ergibt sich:  $R \cdot T = v \cdot p$ , worin die Gaskonstante  $R$  für alle Gase den Wert hat:

$$R = 83,16 \cdot 10^9 \text{ Erg} = 1,985 \text{ cal [2].}$$

Bei vielen Rechnungen genügt es,  $R$  mit rund 2 cal einzusetzen. Rechnet man bei Volumenänderungen das Volumen in Litern und den Druck in Atmosphären, so erhält man die dabei geleistete Arbeit in Literatmosphären und hat in diesem Maße  $R = 0,0821$ .

11. Treten zwei Gase zu einer chemischen Verbindung zusammen, so stehen die Volumina der reagierenden Gas Mengen zu einander und, falls die entstandene Verbindung auch gasförmig ist, ebenfalls zum Volumen dieser in einfachem, ganzzahligem Verhältnis. Gay-Lussac 1808.



So vereinigen sich 1 Volumen Wasserstoff mit 1 Vol. Chlor zu 2 Vol. Chlorwasserstoff, 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserdampf, 3 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Stickstoff zu 2 Vol. Ammoniak.

**12.** Die Einfachheit dieser Verhältnisse führte zu der Hypothese (Avogadro 1811): In gleichen Raumteilen aller Gase sind — bei gleichem Druck und gleicher Temperatur — gleichviel kleinste Teile, Moleküle, enthalten.

**13.** Die Moleküle bestehen aus einem oder bei den meisten Stoffen aus mehreren Atomen. Man nimmt an, daß das Molekül der Salzsäure aus einem Atom Chlor und einem Atom Wasserstoff gebildet wird, daß das Molekül des Wasserstoffes aus zwei Atomen Wasserstoff besteht, daß Quecksilberdampf einatomig ist u. s. w.

Einatomig sind die »Edelgase« und anscheinend alle Metalldämpfe; zweiatomig sind von den gasförmigen Elementen auch  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ . Der zweiatomige Joddampf beginnt schon bei Rotglut sich in einzelne Atome zu spalten. Schwefeldampf besteht unterhalb Rotglut größtenteils aus Molekülen  $S_8$ , die mit steigender Temperatur immer weiter in  $S_2$  zerfallen.

**14.** Gemäß [12] läßt sich aus dem Vergleich der Dichte eines Gases mit der des Sauerstoffs ( $O_2 = 32$ ) das relative Gewicht der Moleküle des Gases ableiten — Molekulargewicht oder Normalgewicht.

Ist die Dichte  $\left( = \frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}} \right)$  eines Gases (Gasdichte, Dampfdichte), bezogen auf Luft,  $= \Delta$ , so ist sein Molekulargewicht  $\Delta \cdot 29$ .

**15.** Naturgemäß gibt die Bestimmung der Dampfdichte nur über das Molekulargewicht Auskunft, welches der betreffende Stoff im Gaszustande bei der betreffenden Temperatur besitzt. Liegt keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch zweier Molekülarten vor, so ergibt die Dichtebestimmung Zahlen zwischen den

Werten, welche den einzelnen Bestandteilen des Gemisches zukommen; man kann, wenn diese Werte bekannt sind, aus der beobachteten Dichte die Zusammensetzung des Gemisches berechnen.

Spaltet sich das Molekül eines Gases in  $n$  kleinere Moleküle, so ergibt sich der Dissoziationsgrad  $\alpha$  aus der Dampfdichte zu

$$\alpha = \frac{d - \Delta}{(n - 1) \Delta}$$

worin  $\Delta$  die beobachtete und  $d$  die dem unzersetzten Gase zukommende Dichte bedeutet.

Beispiel: Für die Spaltung von  $N_2O_4$  in  $2NO_2$  ist  $n = 2$  und die Dichte des ungespaltenen  $N_2O_4$   $d = 3,179$ . Bei  $22^\circ$  und 618 mm Druck wurde gefunden  $\Delta = 2,709$ , woraus sich der Dissoziationsgrad  $\alpha$  zu 0,174 ergibt. Unter diesen Bedingungen ist also  $N_2O_4$  zu 17,4% in  $NO_2$  gespalten.

**16.** Nimmt man soviel Gramm von einer Substanz als ihr Molekulargewicht beträgt, so hat man ein Grammolekül oder »Mol« der betreffenden Substanz

1 Mol Sauerstoff	= 32 g
1 Mol Wasserstoff	= 2,02 g
1 Mol Chlorwasserstoff	= 36,46 g
1 Mol Quecksilber	= 200,6 g

Entsprechend sind  $G$  Gramm einer Substanz vom Molekulargewicht  $M = \frac{G}{M}$  Mol, also 100 g Sauerstoff =  $\frac{100}{32} = 3,125$  Mol.

Das Volumen eines Mol beträgt für alle Gase [12] bei  $0^\circ$  und 760 mm rund 22400 ccm.

**17.** Zahlenmäßig festlegbare Eigenschaften der verschiedenen chemischen Substanzen bezieht man, um allgemein vergleichbare Werte zu erhalten, auf Molekulargewichte.

**18.** Solche Eigenschaften, deren Zahlenwert nur von der Anzahl, nicht von der Art der beteiligten Moleküle abhängt, heißen molare Eigenschaften.

Beispiel: Das Volumen im Gaszustande.

Molare Eigenschaften dienen zur Ermittlung des Molekulargewichtes.

**19.** Die kinetische Theorie der Gase erklärt aus dem Anprall der sehr rasch bewegten Moleküle den Druck, welchen ein Gas auf die Wände des einschließenden Gefäßes ausübt. Maxwell. Clausius. Auf Grund dieser Theorie berechnete man die Geschwindigkeit und die Größe der Moleküle.

So berechnete man für die Sauerstoffmolekel bei  $0^\circ$  eine mittlere Geschwindigkeit von 461 Meter in der Sekunde, für den Durchmesser der Wasserstoffmolekel  $0,000\,000\,016\text{ mm} = 1,6 \cdot 10^{-8}\text{ mm}$ .

Obwohl die Moleküle eines Gases alle möglichen Geschwindigkeiten haben können, so bewegen sich doch nur verhältnismäßig wenig Moleküle sehr viel rascher oder langsamer als ihrem Mittelwert entspricht. Über diese und andere mathematischen Gesetzmäßigkeiten, welche bei aller Freiheit im einzelnen für die Gesamtheit sehr vieler Moleküle gelten, belehrt uns die statistische Mechanik (Maxwell, Boltzmann).

### Flüssigkeiten.

**20.** Alle Gase können durch Erhöhung des Druckes und Erniedrigung der Temperatur zu Flüssigkeiten verdichtet werden.

Durch Drucksteigerung allein kann ein Gas nur unterhalb einer gewissen Temperatur, die für jedes Gas verschieden ist, verflüssigt werden — Kritische Temperatur. Andrews 1869.

Besonders in der Nähe ihrer Verflüssigung zeigen die bekannten Gase Abweichungen von dem Gesetze  $p \cdot v = RT$ .



21. Diesen Abweichungen suchte van der Waal 1881 durch die Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT$$

Rechnung zu tragen, in der  $a$  und  $b$  Konstante sind, deren Wert für jedes Gas verschieden ist.

Für Kohlensäure z. B. nahm er  $a = 0,00874$ ,  $b = 0,0023$ . Bei niederen Drucken können diese Korrektionsglieder vernachlässigt werden.

$\frac{a}{v^2}$  berücksichtigt die Anziehung der Moleküle aufeinander,  $b$  ihr Eigenvolum.

Die Gleichung von van der Waals gilt für reine homogene Gase und Flüssigkeiten.

Sie ist für  $v$  vom dritten Grade; bei der kritischen Temperatur werden ihre 3 Wurzeln gleich; dann wird das »kritische Volumen«  $v_k = 3b$ , der »kritische Druck«  $p_k = \frac{a}{27b^2}$  und die »kritische Temperatur«  $T_k = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b \cdot R}$ .

22. Alle flüssigen und festen Körper haben das Bestreben, in den gasförmigen Zustand überzugehen, besitzen Dampfdruck; dieser ist bei festen Körpern gewöhnlich unmeßbar klein.

23. Bei der Siedetemperatur ist der Dampfdruck gleich dem äußeren Druck.

24. Bei Änderung des äußeren Druckes ändert sich der Siedepunkt für die verschiedenen Flüssigkeiten in verschiedenem Grade, der sich nach [3] berechnen läßt.

Die Arbeit, die bei der Verdampfung gegen den äußeren Druck  $p$  geleistet wird, ist gleich Druck  $\times$  Volumenzunahme; da das Volumen im flüssigen Zustande gegen das Volumen im Gaszustande sehr klein ist, so kann diese Arbeit gleich Druck  $\times$  Gasvolumen gesetzt werden. Sie ist also für 1 Mol

$$p \cdot v = RT = 2T \text{ cal [10].}$$

Nimmt der Druck um  $dp$  zu, so wächst die Arbeit



um  $v \cdot dp = dp \cdot \frac{2T}{p}$  und der Siedepunkt steigt auf  $T + dT$ . Ist nun  $Q$  die bei der Verdampfung von 1 Mol aufgenommene Wärme, die »Verdampfungswärme«, so wird nach dem zweiten Hauptsatz [4 b]:

$$dp \cdot \frac{2T}{p} = Q \frac{dT}{T}.$$

oder

$$\frac{dp}{p} = Q \frac{dT}{2T^2}.$$

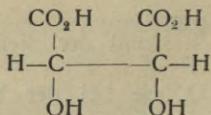
Umgekehrt läßt sich durch diese Gleichung aus der Siedetemperatur und der direkt gemessenen Abhängigkeit des Siedepunktes vom Druck die Verdampfungswärme berechnen.

**25.** Zu den zahlenmäßig festlegbaren Eigenschaften der Stoffe [17] gehört das Volumen, die Lichtbrechung und die Lichtzerstreuung.

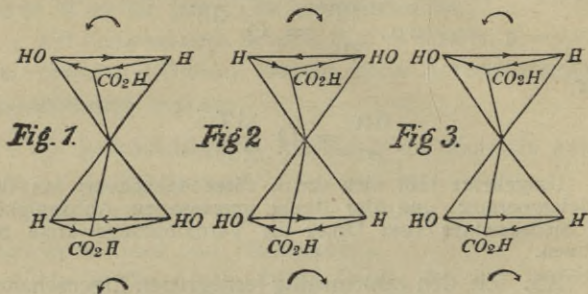
Für Verbindungen sind diese eben genannten Eigenschaften nicht einfach gleich der Summe der für die Bestandteile ermittelten Werte, nicht rein additive Eigenschaften, sondern hängen auch mehr oder minder von der Sonderart der Verbindung ab, sind mehr oder minder konstitutive Eigenschaften. Kopp 1855; Landolt, Brühl; J. Traube.

**26.** Die Drehung der Polarisationssebene ist eine rein konstitutive Eigenschaft: Die Verbindungen, welche optisch aktiv sind, enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, d. h. das mit seinen 4 Valenzen 4 verschiedene Atome oder Atomgruppen gebunden hält. Van't Hoff, Le Bel 1874.

In der »Stereochemie« stellt man das Kohlenstoffatom als Mittelpunkt eines Tetraeders dar, nach dessen 4 Ecken sich seine 4 Valenzen erstrecken. Für die Weinsäure, deren ebene Strukturformel durch das Schema



dargestellt wird, die also 2 asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, erhält man 3 räumliche Anordnungen (Fig. 1—3)



Die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome sind in den Mitten der sich berührenden Tetraeder zu denken; die Tetraederseiten sind ausgezogen, um die räumliche Zeichnung deutlicher zu machen.

2 ist das Spiegelbild von 1; 3 ist optisch inaktiv, weil hier die beiden Atomgruppierungen  $\text{OH} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{CO}_2\text{H}$  entgegengesetzten Drehungssinn haben (vom Berührungspunkt der Tetraeder aus gesehen!) und sich in ihrer Wirkung auf das polarisierte Licht aufheben.

### Fester Zustand.

27. Die Flüssigkeiten gehen durch Temperaturerniedrigung in den festen Zustand über, der entweder amorph oder krystallinisch ist.

28. Krystallinische Körper zeigen in verschiedenen Richtungen (zu ihren Krystallaxen) Verschiedenheiten in ihren physikalischen Eigenschaften, amorphe Körper nicht.

29. Krystallinische Stoffe haben einen bestimmten Schmelzpunkt und Gefrierpunkt, amorphe erweichen allmählich.

Daher kann man amorphe Körper als unterkühlte Flüssigkeiten ansehen.

**30.** Beim Schmelzpunkt sind die Dampfdrucke des festen und des flüssigen Körpers gleich.

Hat eine Substanz schon unterhalb ihres Schmelzpunktes erheblichen Dampfdruck, so kann sie aus dem festen Zustande geradenwegs, ohne zu schmelzen, in den Gaszustand übergehen. Sublimation.

Beispiele: Jod, Naphtalin. Auch Eis hat meßbaren Dampfdruck (bei  $-1^{\circ}$  4,3 mm).

**31.** Nimmt ein Körper im flüssigen Zustand weniger Raum ein als im festen, so wird sein Schmelzpunkt durch Druckzunahme erniedrigt, ist das Volumen der Flüssigkeit größer, erhöht.

Allgemein wird ein Vorgang, der mit Volumverminderung verbunden ist, durch Druckerhöhung befördert; und umgekehrt.

Die Volumänderung beim Schmelzen ist viel kleiner als beim Verdampfen, und der Einfluß des Druckes auf die Schmelztemperatur entsprechend gering. Sind die Volumenänderung und die Schmelzwärme bekannt, so läßt sich nach dem zweiten Hauptsatz die Verschiebung des Schmelzpunktes berechnen.

Beispiel: Schmilzt 1 g Eis, so nimmt das Volumen um 0,09 ccm ab; es ist also hier die Volumenzunahme  $dv = -0,09$  ccm. Die Schmelzwärme beträgt 80 cal, die Schmelztemperatur  $T$  ist 273. Setze ich nun das Eis einem Überdruck von 1 Atmosphäre (= 1033 Grammgewicht auf 1 qcm) aus, so ist die dadurch verursachte Mehrarbeit beim Schmelzen

$$\begin{aligned} dA &= -1033 \cdot 0,09 \text{ Grammgewicht} \times \text{cm} \\ &= -\frac{1033 \cdot 0,09}{42720} \text{ cal} = -0,0026 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Gemäß dem 2. Hauptsatz haben wir also [4b]:

$$-0,0026 = \frac{80 \cdot dT}{273} \text{ und damit } dT = -0,0074.$$



Durch Druckerhöhung um 1 Atm. wird also der Schmelzpunkt des Eises um  $0,0074^{\circ}$  erniedrigt.

Ganz entsprechend läßt sich der Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur für jede mit Volumenänderung verknüpfte Umwandlung berechnen.

**32.** Krystallisiert ein Körper in verschiedenen Formen, so nimmt er beim Erstarren häufig zunächst die bei der Erstarrungstemperatur unbeständigere Form an; unterhalb der Temperatur, bei welcher die eine Form neben der andern dauernd bestehen kann (Umwandlungstemperatur), ist der Dampfdruck der dann unbeständigeren Form größer als der der beständigeren, bei der Umwandlungstemperatur gleich.

**33.** Analoge chemische Verbindungen haben oft gleiche Kristallform, sind isomorph (Mitscherlich 1819).

Isomorphe Stoffe besitzen nur im regulären System vollkommen übereinstimmende Krystallwinkel; in andern Fällen können die Abweichungen bis zu mehreren Graden betragen.

**34.** Das Produkt aus der spezifischen Wärme in das Atomgewicht (die Atomwärme) ist für die meisten Elemente (in festem Zustande!) bei gewöhnlicher Temperatur nahe gleich 6,4. Dulong und Petit 1818.

Spezifische Wärme einer Substanz ist die Zahl von Kalorien, welche 1 g der Substanz um  $1^{\circ}$  erwärmt.

Die spezifische Wärme wächst mit der Temperatur und zwar für die verschiedenen Stoffe in verschiedenem Grade. Bei sehr tiefen Temperaturen ist die spezifische Wärme oft sehr klein und infolgedessen die Atomwärme viel niedriger als 6,4.



Z. B. ist für Silber bei  $-190^{\circ}$  (flüssige Luft) die Atomwärme 2,4 und bei  $-241^{\circ}$  (flüssiger Wasserstoff) nur 0,25. Für Diamant ist die Atomwärme in der Nähe des absoluten Nullpunktes sogar unmeßbar gering.

Obwohl daher der Wert 6,4 anscheinend nur zufällige Bedeutung hat, wurde dennoch die Regel von Dulong und Petit vielfach mit Erfolg zur Atomgewichtsbestimmung benutzt.

Die »Molekularwärme« von Verbindungen ist gleich der Summe der Atomwärmen. F. Neumann 1831.

Beispiele: Die »Molekularwärme« von  $\text{HgCl}$  ist rund  $2 \times 6,4$ , von  $\text{HgCl}_2$   $3 \times 6,4$ .

Anmerkung: Bei Gasen unterscheidet man die spezifische Wärme bei konstantem Volumen  $c_v$  von der spez. Wärme bei konstantem Druck  $c_p$ ;  $c_p$  ist um die bei der Ausdehnung geleistete Arbeit größer, also, wenn man auf 1 Mol Substanz bezieht,

$$C_p = C_v + R = C_v + 2.$$

Ändert man das Volumen eines Gases, ohne daß es mit der Umgebung Wärme austauscht, so gilt für diese »adiabatische« Änderung:

$$p \cdot v^{\gamma} = k,$$

worin  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$  (für Luft = 1,4).

Für einatomige Gase, z. B. Quecksilberdampf, hat  $\gamma$  den von der kinetischen Theorie geforderten Wert 1,667.

## Verdünnte Lösungen.

35. Ist ein Stoff in sehr verdünnter Lösung enthalten, so gelten für sein Verhalten gegen Druck- und Temperaturänderungen dieselben Gesetze, als wenn er im gleichen Raume (den die Lösung einnimmt) dampfförmig vorhanden wäre. Van't Hoff 1886. Dem Dampfdruck entspricht hier der osmotische Druck.

**36.** Gewisse Membranen lassen aus Lösungen nur das Lösungsmittel, nicht die gelöste Substanz diffundieren [41]. Solche halbdurchlässigen Scheidewände benutzte Moritz Traube und nach ihm Pfeffer 1877 zur Messung des osmotischen Druckes.

Pfeffer tränkte eine poröse Tonzelle mit Kupfersulfatlösung und behandelte sie dann mit Kaliumferrocyanid; die so erhaltene Haut von Kupferferrocyanid läßt aus Zuckerlösung keinen Zucker austreten, während Wasser hindurchgeht. Je nachdem der osmotische Druck jenseits der Scheidewand kleiner oder größer ist als in der Zuckerlösung, tritt Wasser ein oder aus, bis der hydrostatische Druck dem Unterschied des osmotischen Druckes das Gleichgewicht hält.

**37.** Entsprechend den Gasgesetzen ist der osmotische Druck dem Volumen, welches die gelöste Substanz einnimmt, umgekehrt und der absoluten Temperatur direkt proportional. Bezieht man auf 1 Mol, so gilt die Gleichung

$$P \cdot v = RT,$$

worin  $P$  den osmotische Druck,  $v$  das Volumen der Lösung, in welchem 1 Mol der gelösten Substanz enthalten ist, und  $R$  die Gaskonstante [10] bedeutet.

Ebenso wie man die Arbeit bei der Volumenänderung eines Gases berechnet, findet man auch die beim Verdünnen oder Konzentrieren einer Lösung umgesetzte Arbeit. Um z. B. einer verdünnten Lösung diejenige Menge Lösungsmittel zu entziehen, in welcher  $n$  Mol der gelösten Substanz enthalten waren, muß gegen den osmotischen Druck die Arbeit  $nRT$  geleistet werden.

Bei dieser Rechnung ist die Menge der Lösung relativ so groß angenommen, daß trotz des Verlustes ihr osmotischer Druck konstant bleibt. Ist dies nicht der Fall, sondern ändert sich der Druck, so zerlegen wir die Volumenänderung in sehr viele kleine Stufen, innerhalb deren jeder die Arbeit  $P dv$  geleistet wird. Die Summe dieser Teilarbeiten  $\int P dv$  ergibt die bei der gesamten Verschiebung geleistete Arbeit. Da

$P = \frac{RT}{v}$  ist (worin  $v$  das von 1 Mol eingenommene Volumen Lösung), so wird die Arbeit (auf 1 Mol bezogen!), wenn das Volumen von  $v_1$  auf  $v_2$  abnimmt:

$\int_{v_2}^{v_1} RT \frac{dv}{v} = RT \log \text{nat} \frac{v_1}{v_2}$  (bei konstanter Temperatur) oder, weil die Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  der gelösten Substanz umgekehrt proportional  $v_1$  und  $v_2$  sind, die Konzentrierungsarbeit  $A = RT \log \text{nat} \frac{c_2}{c_1}$ .

Auf dieser Grundlage lassen sich mit Hilfe zweckmäßig gewählter Kreisprozesse die rechnerischen Beziehungen zwischen dem osmotischen Druck einerseits, Dampfspannung, Siedepunkt und Gefrierpunkt andererseits ohne weiteres herleiten.

**38.** Äquimolekulare Lösungen haben gleichen osmotischen Druck. Der Gefrierpunkt des Lösungsmittels wird durch äquimolekulare Mengen verschiedener Substanzen um gleiche Beträge geändert (die aber für verschiedene Lösungsmittel verschieden groß sind). Gleiches gilt von der Erniedrigung der Dampfspannung und der Erhöhung des Siedepunktes.

Äquimolekular heissen solche Mengen, welche zu einander im Verhältnis der Molekulargewichte der betreffenden Stoffe stehen.

Äquimolekulare Lösungen enthalten im gleichen Volumen (oder auf die gleiche Gewichtsmenge des Lösungsmittels) äquimolekulare Mengen der gelösten Stoffe.

Die Siedepunktserhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung werden vielfach zur Bestimmung von Molekulargewichten benutzt. Raoult 1887.

Ist die Gefrierpunktserniedrigung  $dT$ ,  $g$  die Anzahl der Gramme des Stoffes, welche in  $G$  Gramm des Lösungsmittels gelöst sind,  $k$  eine Konstante, so ist das Molekulargewicht des Stoffes  $m = \frac{k \cdot g}{dT \cdot G}$ ;  $k$  ist für Eisessig = 3860, für Benzol = 5000.

Setze ich in dieser Gleichung  $g = m$  ( $= 1$  Mol) und  $G = 1000$ , so wird  $k = 1000 dT$ ; 1 Mol in 1000 Gramm Benzol gelöst gäbe also eine Gefrierpunktserniedrigung von  $5^\circ$ .

Für die Siedepunktserhöhung gilt die gleiche Formel mit verändertem Wert der Konstanten; hier ist für Äthyläther  $k = 2110$ , für Benzol 2670.



39. Die molekulare Siedepunktserhöhung  $k$ , welche Raoult seinerzeit rein empirisch ermittelt hat, ergibt sich nach dem 2. Hauptsatz aus der Verdampfungswärme und der Siedetemperatur zu

$$k = \frac{RT^2}{q}$$

Man führt zur Berechnung folgenden Kreisprozeß durch: Aus einer Lösung, welche auf  $N$  Moleküle des Lösungsmittels  $n$  Moleküle der gelösten Substanz enthält und bei der Temperatur  $T + dT$  siedet, während der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels  $T$  ist, destilliert man bei  $T + dT$   $N$  Mol des Lösungsmittels ab und verflüssigt sie außerhalb bei der Temperatur  $T$ . Dabei sinkt die Verdampfungswärme der  $N$  Mol  $N \cdot Q$  von  $T + dT$  auf  $T$  und liefert nach dem 2. Hauptsatz die maximale Arbeit

$$A = N \cdot Q \frac{dT}{T}$$

Führt man nun die  $N$  Mol Lösungsmittel der Lösung wieder zu, so gewinnt man die osmotische Arbeit [37]

$$A' = n \cdot RT$$

Da nun der Kreisprozeß beendet und alles wieder im alten Zustande ist, so muß sein  $A' = A$  und

$$n \cdot RT = N \cdot Q \frac{dT}{T}$$

oder

$$dT = \frac{RT^2}{Q} \cdot \frac{n}{N}$$

Um auf die unter [38] gegebene Formel umzurechnen, haben wir zu beachten, daß  $Q = M \cdot q$  ist ( $M$  Molekulargewicht des Lösungsmittels,  $q$  seine Verdampfungswärme auf 1 g bezogen), daß  $N = \frac{G}{M}$  und  $n = \frac{g}{m}$  zu setzen ist ( $m$  Molekulargewicht des gelösten Stoffes). Dann wird

$$dT = \frac{RT^2}{M \cdot q} \cdot \frac{g}{m} \cdot \frac{M}{G} = \frac{g}{G \cdot m} \cdot \frac{RT^2}{q}$$

und man erkennt beim Vergleich mit [38], daß die Siedekonstante  $k = \frac{RT^2}{q}$  wird.

Bei der Formel für die Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich die Konstante  $k$  ganz entsprechend aus der Schmelzwärme und der Schmelztemperatur des betreffenden Lösungsmittels.

**40.** Das Diffundieren von Stoffen aus ihrer konzentrierteren in die verdünntere Lösung wird durch die Verschiedenheit der osmotischen Drucke bewirkt. Daß trotz der oft beträchtlichen Größe des osmotischen Druckes (für 1 prozentige Salpeterlösung mehr als 3 Atmosphären) die Diffusion verhältnismäßig langsam vor sich geht, erklärt sich aus der Reibung, die die Molekeln bei der Bewegung in der Lösung erfahren.

Durchlässige Scheidewände verlangsamen die Diffusion verschiedener Substanzen in sehr verschiedenem Grade, so daß man sie zu Trennungen benutzen kann.

Beispiel: Aus einer Lösung von Kieselsäure, die man aus Natriumsilikatlösung durch Zusatz von Salzsäure gewonnen hat, kann man durch Pergamentpapier hindurch das Natriumchlorid auslaugen. Dialyse.

**41.** In konzentrierteren Lösungen gelten für den Zusammenhang zwischen Konzentration und osmotischem Druck kompliziertere Gesetze, die noch wenig aufgeklärt sind.

### Kolloide.

**42.** Solche Stoffe wie Kieselsäure [40], Eisenhydroxyd, Eiweiß, Leim, zeigen in Lösung einen sehr kleinen osmotischen Druck (man folgert daraus für sie ein sehr hohes Molekulargewicht). Derartige Stoffe bezeichnet man als Kolloide (\*leimartige\*) und ihre Lösungen als kolloide Lösungen. Graham 1862.

**43.** Kolloide Lösungen zersetzen sich leicht durch

Erhitzen oder durch Zusatz kleiner Mengen von Elektrolyten [105], indem das Kolloid »ausflockt«. Bei stärkerer Konzentration kann die Lösung als Ganzes erstarren, gelatinieren.

Die gelatinisierte Lösung bezeichnet man als Gel, die flüssige als Sol. Dem Gel schreibt man eine Honigwabenzellenähnliche Struktur zu.

Für Kolloide ist ein Gel undurchlässig [40].

44. Auch von Metallen kann man kolloide Lösungen herstellen, indem man sehr verdünnte Lösungen ihrer Salze mit geeigneten Reduktionsmitteln versetzt (z. B. Goldchlorid mit Formaldehyd) oder indem man sie unter Wasser durch den elektrischen Lichtbogen zerstäubt.

45. Die Größenordnung der in kolloiden Lösungen enthaltenen Teilchen beträgt meist ungefähr  $0,01 \mu = 1$  hunderttausendstel mm. Sind die Teilchen vielmals größer, so spricht man von Suspensionen oder Aufschlämmungen. Je größer die Teilchen, um so rascher setzen sie sich ab.

46. Eine feste Grenze läßt sich zwischen wahren Lösungen, kolloiden Lösungen und Aufschlämmungen nicht ziehen. Man faßt sie in der Sprache der neueren Kolloidchemie unter dem Namen »disperse Systeme« zusammen und unterscheidet von den eigentlichen kolloiden Lösungen einerseits die molekular dispersen, andererseits die grob dispersen Systeme.

Nach der Definition von Lottermoser sind kolloide Lösungen heterogene zweiphasige Gebilde [52], welche eine besonders ausgedehnte Oberfläche zwischen den beiden Phasen besitzen.

47. Nach den Messungen von Perrin (1908) gelten auch für aufgeschlämmte Teilchen dieselben Ge-



setze, welche die kinetische Theorie für die Gasmoleküle fordert.

**48.** Durch sehr helle seitliche Beleuchtung kann man die kolloiden Teilchen unter dem Mikroskop sichtbar machen (Ultramikroskop), man sieht sie dann als glänzende Pünktchen unermüdlich in rascher Zickzackbewegung hinundhereilen — Brownsche Bewegung — und zwar um so rascher, je kleiner sie sind.

Diese Bewegung findet auch statt, wenn in der Flüssigkeit keinerlei Temperaturunterschied oder sonstiges Gefälle herrscht. Wir haben hier einen Widerspruch gegen den 2. Hauptsatz [3], der also für die Bewegungsarbeit der einzelnen Moleküle nicht gilt.

**49.** Wegen ihrer sehr feinen Zerteilung haben Kolloide eine im Verhältnis zu ihrer Masse außerordentlich große Gesamtoberfläche und zeigen deshalb die eigentümlichen Wirkungen der Oberflächenenergie — Adsorption von Gasen, Flüssigkeiten und festen Substanzen z. B. Farbstoffen — in besonders hohem Grade.

Da die Oberflächenenergie die Oberfläche zu verkleinern strebt, so ist sie die Ursache, weshalb die kolloiden Teilchen sich nach Möglichkeit zusammenballen und die Gele schrumpfen.

**50.** Je nachdem die kolloiden Teilchen fest oder flüssig sind, unterscheidet man Suspensionskolloide (z. B. kolloide Goldlösung) und Emulsionskolloide (z. B. Gelatinelösung).

Nur die Emulsionskolloide machen die Lösung dickflüssiger und zwar nimmt hier die Zähigkeit (»innere Reibung«) der Flüssigkeit mit sinkender Temperatur rasch zu.

## Chemische Mechanik.

51. Die chemische Mechanik behandelt die Theorie der chemischen Vorgänge und Gleichgewichtszustände. Man teilt sie in chemische Statik und chemische Dynamik.

### Phasenregel.

52. Phasen nennt man die heterogenen Teile eines Systems, die durch natürliche Trennungsflächen von einander abgegrenzt sind und sich auf mechanischem Wege von einander scheiden lassen.

Man kann auch kürzer sagen: Phasen sind in sich homogene Komplexe, die aneinander gelagert sind.

Gleichgewicht besteht nur dann zwischen den Phasen, wenn überall im System gleicher Druck und gleiche Temperatur herrscht.

Dagegen ist dieses Gleichgewicht davon unabhängig, mit welchen Gewichtsmengen die einzelnen Phasen im System vertreten sind.

Bestandteile eines solches Gebildes sind die Stoffe, aus denen man alle beteiligten Phasen zusammensetzen kann. (Dabei kann die Menge eines Bestandteils einer Phase in einer andern auch Null sein.) Die Existenzfähigkeit solcher Gebilde ist an Bedingungen geknüpft. Die Zahl der Freiheiten, d. h. der Bedingungen (Druck, Temperatur, Zusammensetzung einer Phase), die man ändern kann, ohne das System zu zerstören, ist, wenn  $F$  die Zahl der Freiheiten,  $B$  die der Bestandteile,  $P$  die der Phasen bedeutet:  $F = B + 2 - P$ . Gibbs 1876.

Beispiel 1: Im System: Wasser und Wasserdampf habe ich einen Bestandteil ( $H_2O$ ) und 2 Phasen;  $F = 1 + 2 - 2 = 1$ , d. h. ich darf entweder den Druck variieren oder die Temperatur; ist eine von beiden Größen gegeben, so ist es auch die andere und es sind alle Umstände des Gebildes bestimmt. Das Gebilde »Eis, Wasser, Dampf« ist 1 Bestandteil in 3 Phasen;  $F = 1 + 2 - 3 = 0$ ; es enthält also keine

Freiheit mehr, ist nur bei einer bestimmten Temperatur unter bestimmtem Druck ( $+ 0,0074^{\circ}$  und 4,57 mm Quecksilber) existenzfähig.

Bei diesem Punkte sind die Dampfdrucke von Eis und Wasser einander gleich gemäß [30], nämlich beide = 4,57 mm. Einen solchen Punkt, bei dem 3 Phasen nebeneinander bestehen, nennt man dreifachen oder »Tripel«punkt.

Beispiel 2: Das System »festes Natriumchlorid, seine Lösung in Wasser, Dampf« hat 2 Bestandteile ( $\text{Na Cl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) in 3 Phasen (1 festen, 1 flüssigen und der gasförmigen), also  $2 + 2 - 3 = 1$  Freiheit; ich kann also die Temperatur oder den Druck oder die Konzentration der Salzlösung ändern.

Dieses System festes »Natriumchlorid, seine gesättigte wässrige Lösung, Wasserdampf« bietet das Beispiel eines »vollständigen heterogenen Gleichgewichtes« (Roozeboom). Zu jeder Temperatur gehört eine bestimmte Konzentration der Salzlösung und ein bestimmter Dampfdruck.

**53.** Bei stetiger Änderung der freigelassenen Bedingungen eines Gebildes kann man an eine Grenze gelangen, an welcher zwei Phasen einander gleich werden und dadurch zu einer Phase zusammentreten — kritischer Punkt. So verschwindet der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Gas bei der kritischen Temperatur [20].

**54.** Unter günstigen Umständen kann ein Körper länger in einer Phase verharren, als der Berechnung entspricht — so bei der Überkaltung —; die Anwesenheit (von »Keimen«) der andern Phase verhindert dies.

Einen solchen Zustand, der stabil ist, solange die andere Phase nicht auftritt, bezeichnet Ostwald als metastabil.

**55.** Alle Phasen, welche mit einander im Gleichgewichte stehen, können einander bei beliebigen anderen Gleichgewichten, bei denen ein gemeinsamer Bestandteil in Frage kommt, vertreten.

**56.** Die Mannigfaltigkeit der chemischen Systeme, auf welche sich die Phasenregel anwenden läßt, kann man in eine gewisse Ordnung bringen, indem man sie



je nach der Anzahl der Bestandteile in Gleichgewichte erster, zweiter u. s. w. Ordnung einteilt.

Zu den Gleichgewichten 2. Ordnung zählen die Lösungen eines Stoffes in einem andern.

### Lösungen.

**57.** Lösungen sind Phasen von veränderlicher Zusammensetzung. Hier hängt das Gleichgewicht davon ab, in welchem Massenverhältnis die reagierenden Bestandteile in den Phasen vorhanden sind.

**58.** Gase in Gasen. Die Gase mischen sich in allen Verhältnissen; daher kann in keinem Gebilde mehr als eine Gasphase sein. Im Gasgemisch übt jeder Bestandteil denselben Druck aus, als wenn er im betreffenden Raume allein vorhanden wäre. Teildruck des Bestandteils. Dalton 1805.

**59.** Gase in Flüssigkeiten. Die von einer Flüssigkeitsmenge absorbierte (nicht chemisch gebundene) Gasmenge ist proportional dem Druck. Henry 1803. Strenge gilt dieser Satz nur für verdünntere Lösungen. Übersättigung tritt leicht ein; so ist beim Siedeverzug die Flüssigkeit mit ihrem eigenen Dampfe übersättigt.

**60.** Flüssigkeiten in Flüssigkeiten. Einige Flüssigkeiten haben unbegrenzte Löslichkeit in einander (sind mischbar), bei andern ist die gegenseitige Löslichkeit begrenzt.

Beispiele: Benzol und Toluol sind ineinander unbegrenzt löslich; Wasser und Äthyläther lösen dagegen einander nur in beschränktem Maße [vgl. 62].

**61.** Der Druck hat nur geringen Einfluß auf die Löslichkeit, beträchtlichen die Temperatur. Bei der kritischen Lösungstemperatur wird die gegenseitige

Löslichkeit unbegrenzt, zwei Flüssigkeitsphasen fließen zu einer zusammen.

**62.** In einem System aus 2 Bestandteilen, 2 flüssigen und 1 gasförmigen Phase ist ( $2 + 2 - 3 = 1$ ) 1 Freiheit; also sind bei gegebener Temperatur auch die Konzentrationen in den Phasen bestimmt.

Für die Berechnung von  $F$  ist es gleichwertig, ob man die Gasphase berücksichtigt oder ob man den Druck, unter dem das System steht, als Atmosphärendruck festlegt (also eine Freiheit ausschaltet).

Solche Systeme, die nur aus festen und flüssigen Phasen bestehen, bezeichnete van't Hoff als »kondensierte« Systeme.

**Beispiel.** Setze ich zu einer gegebenen Menge Wasser Äthyläther, so löst sich dieser im Wasser, bis es mit Äther gesättigt ist; weiter zugesetzter Äther bildet über dem Wasser eine Schicht mit Wasser gesättigten Äthers. Nunmehr haben wir eine zweite Flüssigkeitsphase; durch fortgesetztes Zufügen von Äther wird an diesem Gleichgewicht nichts geändert, bis schließlich alles Wasser im Äther gelöst und damit die erste Flüssigkeitsphase verschwunden ist.

**63.** Ist eine Flüssigkeit in einer andern gelöst, so hat der von der Lösung entwickelte Dampf im allgemeinen andere Zusammensetzung als die Lösung; bei der Destillation ändert sich die Lösung, weil der flüchtigere Bestandteil vorzugsweise verdampft, in dem Sinne, daß bei konstanter Temperatur ihr Dampfdruck kleiner wird und bei konstantem Druck ihre Siedetemperatur steigt.

In besonderen Fällen kann die Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit gleich sein — konstant siedende Gemenge. Solche Lösungen hat man früher für chemische Verbindungen gehalten; aber die Zusammensetzung ihres Dampfes ändert sich stetig mit dem Druck.

**64.** Lösungen fester Stoffe in Flüssigkeiten. Hier gibt es nur begrenzte Löslichkeit; vollkommene Unlöslichkeit ist nicht bekannt. Allotropen

Formen desselben Stoffes kommt verschiedene Löslichkeit zu, ebenso Salzen, die sich durch ihren Krystallwassergehalt unterscheiden (z. B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ).

Die Übersättigung wird durch Anwesenheit kleiner Mengen der festen Phase («Krystallkeime») verhindert.

Die Löslichkeit einer Substanz ändert sich stetig mit der Temperatur; plötzliche Änderung der Löslichkeit zeigt eine Umwandlung des festen Stoffes unter der Lösung (des Bodenkörpers) an.

Bei der Umwandlungstemperatur [32] ist die Löslichkeit zweier Formen eines Stoffes gleich.

Der Einfluß des Druckes ist sehr klein.

**65.** Aus einer konzentrierten Lösung eines festen Stoffes scheidet sich gewöhnlich bei sinkender Temperatur ein Teil des Gelösten aus, bei weiterem Erkalten erscheint schließlich daneben auch das Lösungsmittel in fester Form — Kryohydrate. Wir haben 4 Phasen (2 feste Phasen, Lösung, Dampf), 2 Bestandteile, also keine Freiheit — kryohydratischer oder eutektischer Punkt; dann scheiden sich beide Bestandteile gleichzeitig aus — eutektisches Gemisch.

**66.** Feste Lösungen. Van't Hoff 1890. Ihr Kennzeichen ist das gleiche wie für alle Lösungen: Homogenität bei stetig veränderlicher Zusammensetzung und stetig veränderlichen Eigenschaften.

Hierher gehören die Mischkristalle, welche nicht wenige Substanzen in beschränktem Maße, bisweilen auch unbeschränkt mit einander bilden können. Gegenseitige Löslichkeit in allen Verhältnissen findet man z. B. bei Quecksilberjodid und Quecksilberbromid. Manche



natürlichen wasserhaltigen Kristalle, z. B. die Zeolithe, sind ebenfalls als feste Lösungen anzusehen, weil sich das Wasser aus ihnen allmählich austreiben (wobei der Dampfdruck stetig kleiner wird), ja sogar durch Alkohol und andere Flüssigkeiten ersetzen läßt, ohne daß die Kristalle ihre Form oder auch nur ihre Durchsichtigkeit verlieren.

Auch die Gläser, homogene Mischungen verschiedener Silikate, welche ja als unterkühlte Flüssigkeiten zu gelten haben [29], sind feste Lösungen.

Aufnahme eines Gases zu einer festen Lösung finden wir z. B. beim Palladiumwasserstoff.

67. Durch zeichnerische Darstellung wird die Übersicht über die Existenzbedingungen eines Systems erleichtert.

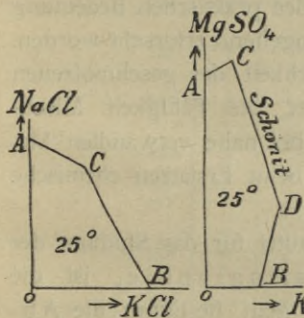


Fig. 4.

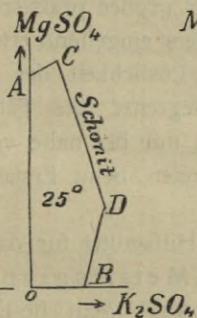


Fig. 5.

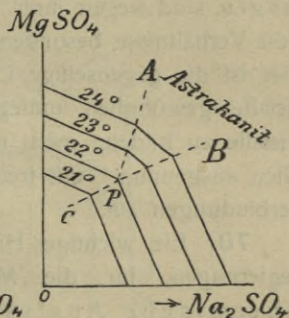


Fig. 6.

Beispiele. Fig. 4—6. Fig. 4: Gleichgewicht zwischen NaCl, KCl als Bodenkörpern und ihrer wässrigen Lösung. Punkt A gibt die Konzentration der gesättigten NaCl-Lösung, B die der ges. KCl-Lösung; C zeigt die Zusammensetzung der Lösung, die gleichzeitig an KCl und NaCl gesättigt ist. Fig. 5 behandelt den Fall, daß sich ein Doppelsalz bildet. Die Linienzüge in 4 und 5 beziehen sich auf konstante Temperatur (25°), es sind Isothermen.

Fig. 6 gibt eine Reihe von Isothermen für ein drittes System. Bei der Umwandlungstemperatur (22°) des Astra-

kanits steht die Lösung in P mit 3 Bodenkörpern im Gleichgewicht; nur oberhalb 22° kann der Astrakanit durch Auskristallisieren gewonnen werden und zwar in reinem Zustande aus Lösungen, deren Zusammensetzung durch PA und PB begrenzt wird.

Bei 3 unabhängigen Bestandteilen benutzt man räumliche Zeichnungen.

**68.** Dieselben Gesichtspunkte wie für das Auskristallisieren aus einer wässrigen Lösung gelten für das Erstarren von geschmolzenen Salzgemischen und von Legierungen. Auch hier hat man die verschiedenen Fälle, daß die Bestandteile des flüssigen Gemisches sich beim Festwerden von einander absondern, oder daß sie auch in festem Zustande mehr oder minder in einander löslich sind und Mischkristalle bilden, wie dies z. B. KCl und NaCl mit einander tun.

**69.** Bei den metallischen Gemischen, den Legierungen, sind wegen ihrer großen praktischen Bedeutung diese Verhältnisse besonders eingehend erforscht worden. Hier ist die gegenseitige Löslichkeit der geschmolzenen Metalle gewöhnlich unbegrenzt, die Fähigkeit Mischkristalle zu bilden, meist nur bei nahe verwandten Metallen ausgeprägt. Oft treten beim Erstarren chemische Verbindungen auf.

**70.** Ein wichtiges Hilfsmittel für das Studium der Legierungen, für die Metallographie, ist die »thermische Analyse«: Man bestimmt die Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelze, indem man die Temperatur eines eingetauchten Pyrometers und die Zeit fortdauernd abliest. Bemerkt man dabei, daß die Abkühlung sich an einer Stelle auffallend verlangsamt, so bedeutet dies, daß bei dieser Temperatur in der Schmelze eine Umwandlung, welche Wärme entwickelt, vor sich geht, z. B. ein Bestandteil auskristallisiert.

Nimmt man solche Abkühlungskurven planmäßig für verschiedene Mischungsverhältnisse zweier Metalle auf, so erhält man die Unterlagen, um die Erstarrungskurve des betreffenden Paares zu zeichnen.

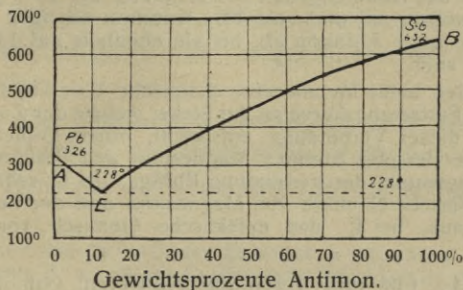


Fig. 7.

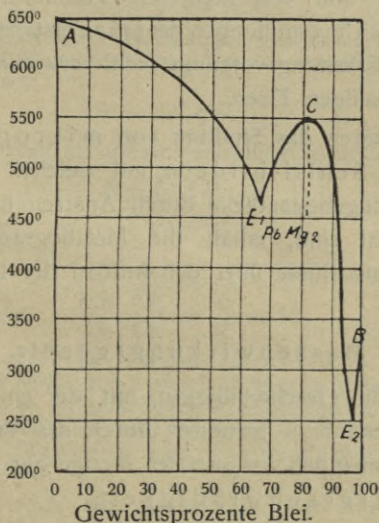


Fig. 8.

Fig. 7 zeigt als Beispiel die Erstarrungskurve für Blei und Antimon. Hier scheidet sich ein eutektisches Gemisch [65] von 87% Blei mit 13% Antimon bei 228° aus. Der Be-



ginn des Erstarrens wird durch den Linienzug AEB, das Ende des Erstarrens durch die Temperatur  $228^{\circ}$ , bei welcher das eutektische Gemisch sich ausscheidet, gegeben. Legierungen mit weniger als 13% Antimon scheiden beim Abkühlen zunächst reines Blei aus bei stetig sinkender Temperatur, bis der Antimongehalt der Schmelze auf 13% gestiegen ist; Schmelzen mit mehr als 13% Antimon scheiden beim Erkalten so lange Antimon ab, bis sie ebenfalls auf 13% angekommen sind.

Bilden beide Metalle eine chemische Verbindung, so zeigt die Erstarrungskurve an der Stelle, welche der Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht, einen Gipfel. Fig. 8 zeigt ein Beispiel hierfür: Magnesium und Blei. C ist der Erstarrungspunkt der Verbindung  $PbMg_2$ ; bei  $E_1$  scheidet sich das eutektische Gemisch von Magnesium und der Verbindung  $PbMg_2$  aus, bei  $E_2$  das eutektische Gemisch von  $PbMg_2$  und Pb.

**71.** Oft sind durch das Auftreten von Mischkristallen und von mehreren Verbindungen, durch nachträgliche Umwandlungen der schon erstarrten Schmelze u. s. w. die Erhaltungsvorgänge recht verwickelt z. B. beim kohlenstoffhaltigen Eisen.

**72.** Durch das Studium von mikrophotographischen Schlibfbildern, auf welchen gewöhnlich einzelne Gefügebestandteile durch Anätzen besser kenntlich gemacht sind, erhält die Metallographie weitere wichtige Aufschlüsse über den Aufbau der Legierungen.

### Massenwirkungsgesetz.

**73.** Die Geschwindigkeit, mit der ein chemischer Vorgang verläuft — gemessen durch das Verhältnis der in der Raumeinheit umgesetzten Menge zur Zeit — heißt Reaktionsgeschwindigkeit.

**74.** Jede chemische Reaktion hat einen Widerstand zu überwinden, der die Umwandlung rückgängig zu machen strebt. Man kann den Vorgang so betrachten,

daß die entgegengesetzten Reaktionen unabhängig neben einander verlaufen. — Prinzip der Koexistenz. Pfaundler 1867. Wird ihre Geschwindigkeit gleich, so findet Gleichgewicht statt.

Bei sogenannten vollständigen Reaktionen ist die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion äußerst klein.

**75.** Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Konzentration der reagierenden Stoffe bedingt.

Die Einheit der Konzentration ist 1 Mol [16] im Liter.

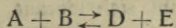
Reagiert ein Molekül der Substanz A mit einem Molekül der Substanz B, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkt der Konzentrationen von A und B proportional:

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B;$$

es entstehe dabei je ein Molekül der Substanzen D und E, die wieder A und B zurückbilden. Die Geschwindigkeit dieser Rückbildung sei:

$$v' = k' \cdot C_D \cdot C_E.$$

Gleichgewicht tritt bei dieser »umkehrbaren Reaktion«



dann ein, wenn  $v' = v$ ,

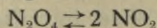
also  $k' C_D \cdot C_E = k \cdot C_A \cdot C_B$ ,

oder  $\frac{C_D \cdot C_E}{C_A \cdot C_B} = \frac{k}{k'} = K.$

K wird als »Gleichgewichtskonstante« bezeichnet. Tritt einer der Stoffe mit 2 oder 3 Molekülen in der Reaktionsgleichung auf, so ist auch seine Konzentration 2 oder 3 mal als Faktor einzuführen, also zu zweiter oder dritter Potenz zu erheben. — Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage 1867.

**76.** Je nach der Anzahl der bei einer Reaktion zusammenwirkenden Moleküle unterscheidet man unimolekulare, bimolekulare und trimolekulare Reaktionen.

Beispiel: Der Zerfall  $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$  ist eine unimolekulare Reaktion, dagegen die Rückbildung  $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$  bimolekular. Das Gleichgewicht

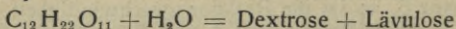


ist erster Ordnung [56]; hier ist  $B = 1$ ,  $P = 1$ , also  $F = 2$ . Verfüge ich über diese beiden Freiheiten, indem ich die Konzentration von  $N_2O_4$  ( $C_1$ ) und die Temperatur festlege, so ist auch die Konzentration von  $NO_2$  ( $C_2$ ) bestimmt und zwar durch:

$$C_2^2 = K \cdot C_1.$$

**77.** Ist die Konzentration einer Molekülart gegenüber den andern so groß, daß sie sich bei der Reaktion nicht wesentlich ändert, so kann man sie als konstant behandeln.

Beispiel: Die Inversion des Rohrzuckers



folgt der Formel für monomolekulare Reaktionen, weil in der wässrigen Lösung die Menge des Wassers gegenüber der des Zuckers sehr überwiegt. Die Inversionsgeschwindigkeit (= Abnahme der Konzentration  $C$  des Rohrzuckers in der Zeiteinheit) wird

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \cdot C.$$

Durch Integration ergibt sich hieraus, wenn ich  $C_0$  die Anfangskonzentration und  $C_t$  die Konzentration nach der Zeit  $t$  nenne:

$$\log \text{nat } C_0 - \log \text{nat } C_t = k \cdot t.$$

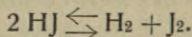
**78.** Eine wichtige bimolekulare Reaktion ist die Verseifung eines Esters durch Alkali.

Beispiel:  $CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$ ; die Geschwindigkeit der Verseifung wird

$$v = k \cdot C_{\text{Ester}} \cdot C_{\text{NaOH}}.$$

Man kann die Geschwindigkeit bequem messen, indem man die Abnahme des Alkalititers in der Lösung durch Entnahme von Proben verfolgt.

**79.** Bimolekular ist auch die Bildung und der Zerfall des Jodwasserstoffes:





Hier ist  $v = k \cdot C_{HJ}^2$ ,  $v' = k' \cdot C_H \cdot C_J$  und für das Gleichgewicht gilt  $C_H \cdot C_J = K \cdot C_{HJ}^2$ .

Hier ist  $B = 2$ ,  $P = 1$ ,  $F = 3$ ; sind die Temperatur und 2 Konzentrationen festgesetzt, so ergibt sich die dritte Konzentration aus der obigen Gleichung.

Da bei dieser Reaktion keine Volumenänderung eintritt, so ist der Druck ohne Einfluß auf das Gleichgewicht [vgl. 31].

**80.** Steigerung der Temperatur erhöht sehr bedeutend die Geschwindigkeit.

Eine Temperaturerhöhung um  $10^\circ$  verdoppelt bis verdreifacht die Geschwindigkeit vieler Reaktionen.

**81.** Die Gegenwart »fremder«, d. h. nicht in der Reaktionsgleichung auftretender Stoffe beeinflusst oft die Geschwindigkeit. Manche Substanzen können, auch wenn sie in sehr kleiner Menge vorhanden sind, die Reaktionsgeschwindigkeit sehr bedeutend ändern — Katalysatoren. Sie üben auch auf die entgegengesetzte Reaktion den gleichen Einfluß aus.

So wird durch die Gegenwart von Schwefelsäure die Esterbildung sehr beschleunigt, ebenso aber auch die Verseifung.

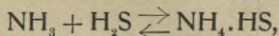
### Heterogene Gleichgewichte.

**82.** Je nachdem eine oder mehrere Phasen beteiligt sind, kann man homogene und heterogene Gleichgewichte unterscheiden. Das Massenwirkungsgesetz läßt sich auf heterogene Gleichgewichte, wie »feste Körper und Gas« oder Flüssigkeit, allgemein anwenden, indem man jedem Körper Dampfdruck [22] und Löslichkeit [64] beilegt, so daß man seine Anwesenheit auch in der Gasphase bzw. Flüssigkeit annehmen kann, und damit die Aufgabe auf ein homogenes Gleichgewicht zurückführt.

Bei konstanter Temperatur ist die Konzentration des betreffenden Körpers in der Gasphase und in der Flüssigkeit konstant zu setzen (so lange er als Bodenkörper vorhanden ist!).

Ausgenommen ist der Fall fester Lösungen.

**83.** Vereinigen sich zwei Gase zu einem festen Körper, z. B.



so vereinfacht sich die Gleichgewichtsbedingung zu:

$$C_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{H}_2\text{S}} = K.$$

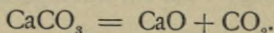
Ver mehrt man also die Konzentration des Ammoniaks allein, so wird die Konzentration des Schwefelwasserstoffs kleiner, indem sich festes Ammoniumhydrosulfid bildet; und umgekehrt.

Im besonderen Falle  $C_{\text{NH}_3} = C_{\text{H}_2\text{S}}$  ist hier die Zusammensetzung des Dampfes bei Änderung der Temperatur dauernd gleich der Zusammensetzung des festen Stoffes, als wenn das Ammoniumhydrosulfid unzersetzt vergaste; da durch die Spaltung die Zahl der Moleküle vermehrt wird, so ist die Dampfdichte kleiner als für die unzersetzte Substanz. In derartigen Fällen »abnormer« Dampfdichte erblickte man früher einen Widerspruch mit der Avogadro'schen Hypothese [12].

Ebenso wie Druckverminderung befördert Beimischung indifferenten Gase wegen der Volumenvergrößerung die Dissoziation.

Mit steigender Temperatur nimmt die Dissoziation und der »Zersetzungsdruck« zu.

**84.** Bei 2 festen Phasen werden 2 Konzentrationen konstant. Ein Beispiel bietet die Zersetzung des Calciumkarbonats durch Glühen:



Hier ergibt das Massenwirkungsgesetz:

$$C_{\text{CO}_2} = K.$$

Wir haben 3 Phasen, 2 Bestandteile, 1 Freiheit: für eine gegebene Temperatur wird der Druck (die Konzentration) der Kohlensäure konstant.

Der Druck eines Gases ist seiner Konzentration proportional. Wird das Volumen eines Gases auf die Hälfte verkleinert, so wird seine Konzentration verdoppelt, ebenso sein Druck [10].

Natürlich wird der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten geändert, wenn wir statt der Konzentrationen die Gasdrucke einsetzen. Nur wenn sich bei der Reaktion das Gesamtvolumen nicht ändert (wenn die Zahl der verschwindenden gleich der Zahl der entstehenden Moleküle ist), hebt sich der Umrechnungsfaktor fort.

**85.** 2 feste, 1 flüssige Phase: Wird Bariumsulfat mit Kaliumkarbonatlösung aufgeschlossen, so bildet sich ein Gleichgewicht zwischen  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , wenn:

$$C_{\text{K}_2\text{SO}_4} = K \cdot C_{\text{K}_2\text{CO}_3}.$$

Wird  $C_{\text{K}_2\text{SO}_4}$  genügend klein gehalten, indem man einen großen Überschuß von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nimmt und die Lösung mehrfach erneuert, so kann praktisch alles  $\text{BaSO}_4$  in  $\text{BaCO}_3$  übergeführt werden.

Für  $100^\circ$  ist hier  $K = \frac{1}{4}$ .

**86.** 2 Lösungen: Wird die Lösung einer Substanz mit einem anderen Lösungsmittel, das im ersten beschränkt löslich ist, geschüttelt, so verteilt sich die gelöste Substanz auf beide Lösungsmittel. Ändert man die Konzentration der ersten Lösung, so wird dadurch die Konzentration in dem andern Lösungsmittel derart beeinflusst, daß das Verhältnis der beiden Konzentrationen, der »Teilungskoeffizient« konstant bleibt, wenn die gelöste Substanz in beiden Lösungen gleiche



molekulare Beschaffenheit hat. Verteilungssatz. Berthelot 1872.

Beispiel 1: Für Bernsteinsäure in Wasser (1) und Äther (2) ist der Teilungskoeffizient  $C_1 : C_2 = K (= 5,3)$ .

Beweis: Nehmen wir die Gasphase zu Hilfe [55], so müssen beide Lösungen mit der Bernsteinsäure in der Gasphase im Gleichgewichte sein; nach dem Satze von Henry [59] ist die Konzentration der einen wie der andern Lösung dem Gasdrucke der Bernsteinsäure proportional, d. h. beide Konzentrationen stehen in konstantem Verhältnis zu einander.

Beispiel 2: Für die Verteilung von Benzoesäure zwischen Wasser (1) und Benzol (2) ist  $C_1 : C_2$  nicht konstant, dagegen  $C_1 : \sqrt{C_2} = k$ , weil die Benzoesäure in Wasser aus einfachen, in Benzol aus Doppelmolekülen besteht.

Die gleiche Voraussetzung, daß die molekulare Beschaffenheit in beiden Phasen gleich ist, gilt auch für den Satz von van't Hoff [35].

**87.** Die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen wird wesentlich durch die Diffusionsgeschwindigkeit in der Grenzschicht zwischen den Phasen bestimmt. Nernst 1903.

Beispiel 1: Bei der Auflösung eines festen Körpers bildet sich an seiner Oberfläche eine gesättigte Lösung, aus der die gelöste Substanz weiter in die Flüssigkeit diffundiert.

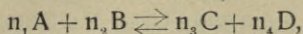
Beispiel 2: Bei der Vereinigung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}$  zu  $\text{SO}_3$  in Berührung mit fein verteiltem Platin [81] bildet sich an der Oberfläche der »Kontaktsubstanz«  $\text{SO}_3$  und verteilt sich dann in dem Gasraum.

**88.** Da die Diffusion durch Erwärmen verhältnismäßig wenig beschleunigt wird, so ist hier der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit viel kleiner als bei Reaktionen im homogenen System [80].

Vollzieht sich die Reaktion zwischen einer festen Substanz und einer Lösung, so kann man aus dem Einfluß, den die Rührgeschwindigkeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, weitere Schlüsse ziehen: Ist der Einfluß des Rührens groß, so hängt der Fortgang der Reaktion vornehmlich von der Diffusionsgeschwindigkeit ab, während die che-

mische Umsetzung in der Lösung rasch verläuft. Hat die Rührgeschwindigkeit wenig Einfluß, so darf man annehmen, daß die Umsetzung in der Lösung besonders langsam ist und daher ihrerseits das Tempo der Reaktion regelt.

**89.** Die maximale Arbeit, welche eine umkehrbare Reaktion, bei der  $n_1$  Moleküle des Stoffes A und  $n_2$  des Stoffes B sich in  $n_3$  Moleküle des Stoffes C und  $n_4$  des Stoffes D umwandeln,



leisten kann, indem A und B von den gegebenen Konzentrationen  $C_A$  und  $C_B$  zu den Gleichgewichtskonzentrationen  $c_A$  und  $c_B$  übergeführt werden, während umgekehrt die entsprechenden Mole der Stoffe C und D von ihren Gleichgewichtskonzentrationen  $c_C$  und  $c_D$  zu  $C_C$  und  $C_D$  übergehen, ergibt sich durch Zusammenzählen der den einzelnen Konzentrationsänderungen entsprechenden Arbeiten zu [vgl. **37**]:

$$A = RT \left[ n_1 \ln \frac{C_A}{c_A} + n_2 \ln \frac{C_B}{c_B} - n_3 \ln \frac{C_C}{c_C} - n_4 \ln \frac{C_D}{c_D} \right]$$

(In oder log nat bedeutet den »natürlichen« Logarithmus mit der Basis  $e = 2,7183$ ) oder anders angeordnet:

$$A = RT \log \text{nat} \frac{C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}}{C_C^{n_3} \cdot C_D^{n_4}} + RT \log \text{nat} \frac{c_C^{n_3} \cdot c_D^{n_4}}{c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2}}$$

und mit Einführung der Gleichgewichtskonstante:

$$A = RT \log \text{nat} \frac{C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}}{C_C^{n_3} \cdot C_D^{n_4}} + RT \log \text{nat} K.$$

Setzt man willkürlich  $C_A, C_B, C_C$  und  $C_D$  alle  $= 1$ , so wird in diesem besonderen Falle einfach

$$A = RT \log \text{nat} K.$$

**90.** Die Änderung der maximalen Arbeit mit der Temperatur steht zu der Wärmetönung der betreffenden umkehrbaren Reaktion in Beziehung [4b]; aus dieser Beziehung ergibt sich gemäß [89] der

Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten und der Wärmetönung:

$$\frac{d \log \text{nat } K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$$

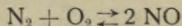
Darin ist  $Q$ , die vom System bei der Umsetzung entwickelte

— daher in [4 b] mit negativem Vorzeichen einzusetzende — Wärme, auf konstantes Volumen bezogen; Nernst bezeichnet deshalb die obige Gleichung als die »Reaktionsisochore«, während er der für konstante Temperatur geltenden Gleichung des Massenwirkungsgesetzes [75] den Namen »Reaktionsisotherme« gibt.

**91.** Folgerung: Ist die Wärmetönung negativ [96], also  $-Q$  positiv, so wächst  $K$  mit der Temperatur; umgekehrt wird  $K$  für wärmeentwickelnde Reaktionen kleiner, wenn die Temperatur steigt; oder mit anderen Worten:

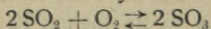
Durch Erwärmen wird das Gleichgewicht in der Richtung derjenigen Umsetzung verschoben, welche Wärme verbraucht.

Beispiel 1. Bei der Bildung von Stickoxyd aus den Elementen:



werden 43200 cal aufgenommen; entsprechend wird die Gleichgewichtskonzentration des Stickoxyds um so größer, je höher die Temperatur.

Beispiel 2. Bei der Oxydation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$



werden 45200 cal entwickelt; entsprechend ist diese Oxydation um so unvollständiger, je heißer das Gasgemisch.

**92.** »Integriert« man die Gleichung [90] zwischen den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ , welchen die Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  entsprechen, so erhält man:



$$\log \text{ nat } K_2 - \log \text{ nat } K_1 = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Bei der Integration ist vorausgesetzt, daß  $Q$  sich in den betreffenden Temperaturgrenzen nicht wesentlich ändert.

Kennt man von den drei Größen  $Q$ ,  $K_1$  und  $K_2$  zwei, so kann man die dritte aus obiger Gleichung ermitteln.

**93.** Die Gleichung [92] kann man unter anderem benutzen, um für das Gleichgewicht zwischen einer gesättigten Lösung und ihrem Bodenkörper [64] aus der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur die Lösungswärme einer Substanz zu berechnen. Man setzt für die Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  die Konzentrationen der gesättigten Lösungen  $c_1$  und  $c_2$  ein und erhält die Lösungswärme für 1 Mol:

$$Q = (\log \text{ nat } c_2 - \log \text{ nat } c_1) R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2}.$$

### Thermochemie.

**94.** Die Thermochemie bestimmt die bei Reaktionen entwickelte oder verbrauchte Wärme.

Die Thermodynamik behandelt dagegen die Beziehungen zwischen Wärme und mechanischer Energie.

**95.** Wärmetönung ist die Summe der bei einer Reaktion entwickelten Wärmemenge und der dabei geleisteten äußeren Arbeit; sie gibt an, wie sich die gesamte Energie des Systems bei seiner Umwandlung ändert [vgl. 4a].

**96.** Solche Vorgänge, welche Wärme entwickeln, heißen *exothermisch*, solche, welche Wärme verbrauchen, *endothermisch*; die Wärmetönung ist in jenem Falle positiv, in diesem negativ.

Vorgänge, deren Wärmetönung unmerklich klein ist, heißen *thermoneutral*.

Ein solcher Vorgang ist z. B. das Vermischen zweier Salzlösungen; dabei ändert sich die Temperatur nicht, vorausgesetzt, daß kein Niederschlag entsteht.

**97.** Man spricht je nach der Art des Vorganges von Bildungswärme, Dissoziationswärme, Verbrennungswärme, Lösungswärme, Neutralisationswärme u. s. w.

Man mißt die Wärmetönung im Kalorimeter: das Gefäß, in welchem man die Reaktion sich vollziehen läßt, befindet sich in einem vor Wärmeverlust geschützten Wasserbade, aus dessen Temperaturänderung man die betreffende Wärmetönung berechnet.

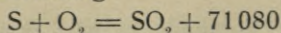
**98.** Die (durch die Wärmetönung gegebene) Energiedifferenz zwischen Anfangszustand und Endzustand ist unabhängig vom Wege. Dieser wichtigste Satz der Thermochemie ist gleichbedeutend mit dem Gesetz der konstanten Wärmesummen von Hess 1840.

Beispiel: Man erhält die gleiche Wärmetönung für die Bildung von Ammoniumsulfat in wässriger Lösung, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit Ammoniak neutralisiert oder wenn man erst konzentrierte Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und dann neutralisiert.

Folgerungen: 1) Die Wärmetönung einer Reaktion ist gleich der Summe der Bildungswärmen der entstandenen Molekülarten, vermindert um die Bildungswärmen der verschwundenen Molekülarten.

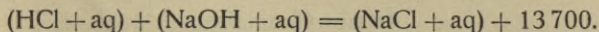
2) Die Wärmetönung einer Reaktion ist gleich der Summe der Verbrennungswärmen der verschwundenen, vermindert um die Verbrennungswärmen der entstandenen Stoffe.

**99.** Die Gleichung

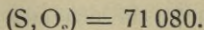


bedeutet, daß bei der Vereinigung von 32 g Schwefel mit  $2 \times 16$  g Sauerstoff eine Wärmemenge von 71080 Kalorien entwickelt wird.

Ist ein Stoff in sehr viel Wasser gelöst, so bezeichnet man dies durch aq:



Wenn aus der Beschreibung des Anfangszustandes der Endzustand sofort zu ersehen ist, pflegt man kurz die Symbole der reagierenden Stoffe durch ein Komma getrennt in eine gemeinsame Klammer zu setzen:



**100.** Die Wärmetönung ist abhängig von der Temperatur.

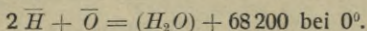
Der Temperaturkoeffizient der Wärmetönung ist gleich der Differenz der Wärmekapazitäten (spezifischen Wärmen) des Systems vor und nach der Umwandlung, d. h.

$$\frac{dU}{dT} = c_2 - c_1.$$

**101.** Wesentlich beeinflusst der Aggregatzustand die Wärmetönung. Um diesen in der Energiegleichung auszudrücken, kann man schreiben (in Kursivschrift):  $\underline{H_2O}$ ,  $(H_2O)$ ,  $\overline{H_2O}$  für Eis, Wasser, Wasserdampf (Pfaundler); Ostwald schreibt  $[H_2O]$ ,  $H_2O$ ,  $(H_2O)$ .

Für jedes Mol eines Dampfes, das sich kondensiert, wird die Wärmetönung um die gewonnene äußere Arbeit  $RT$  cal größer. Bei der Verflüssigung wird außerdem die Verdampfungswärme gewonnen und beim Erstarren kommt noch die Schmelzwärme hinzu.

Die Schmelzwärme des Wassers ist 80, seine Verdampfungswärme bei  $100^\circ$  536,2. Für die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu 1 Mol (18 g) flüssigem Wasser gilt die Energiegleichung:



**102.** Um die Bestimmung von Wärmetönungen haben sich J. Thomsen, Berthelot und Stohmann besonders verdient gemacht.

Energiegleichungen hat zuerst J. Thomsen 1853 geschrieben.



## Ionentheorie.

**103.** Verdünnte wässrige Lösungen von starken Säuren oder Basen oder deren Salzen besitzen einen größeren osmotischen Druck und bewirken entsprechend eine größere Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktserniedrigung, als sich aus ihrem Molekulargewicht berechnet.

**104.** Man nimmt an, daß sich in diesen Lösungen mehr kleinste Teile der gelösten Stoffe befinden, als ihrem Molekulargewicht entspricht, indem eine Anzahl seiner Moleküle in der Lösung gespalten sind, und bezeichnet die Teile, in welche diese Moleküle dissoziiert sind, als Ionen. Arrhenius 1887.

**105.** Alle derartigen Lösungen leiten die Elektrizität. Es werden an den Polen, wo der elektrische Strom der Lösung zugeführt wird, Spaltungsprodukte der gelösten Substanzen abgeschieden und zwar aus den Lösungen verschiedener Substanzen durch gleiche Stromstärke ihren chemischen Äquivalenten proportionale Mengen. — Faraday 1833.

Man bezeichnet die in Ionen gespaltenen Stoffe als Elektrolyte und ihre Spaltung als elektrolytische Dissoziation.

Ein Ampère scheidet in der Sekunde ab: 1,117 mg Ag, 0,3286 mg Cu aus Kupfersulfatlösung.

**106.** Man nimmt an, daß die Ionen den Transport der Elektrizität durch die Lösung besorgen, indem die eine Art, die Anionen, zum positiven, die andern, die Kationen, zum negativen Pol wandern, und zwar, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen und der Kationen unabhängig von einander sind [119].

**107.** Ein zweiwertiges Ion transportiert die doppelte Elektrizitätsmenge wie ein einwertiges; u. s. w.

Um 1 Grammäquivalent =  $\frac{1 \text{ Mol}}{\text{Wertigkeit}}$  abzuscheiden, sind 96540 Coulomb (= Ampère  $\times$  Sekunden) erforderlich. Diesen Wert 96540 Coulomb pflegt man kurz mit  $F$  zu bezeichnen.

**108.** Die Ionen sind als elektrisch geladene Massenteilchen anzusehen. Legt man der Elektrizität atomistische Struktur bei, so kann man ein einwertiges Kation als Verbindung mit einem positiven Elektron, und ein einwertiges Anion als Verbindung eines negativen Elektron auffassen. Entsprechend würden mehrwertige Ionen mehrere Elektronen gebunden halten. Stoney 1874; Helmholtz 1881.

**109.** Analysiert man die an die Pole gewanderten Stoffe, so kann man daraus die Art und die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen bestimmen. Hittorf 1853.

Beispiel: In Kupfersulfatlösung fand Hittorf, daß 0,356 der Gewichtsmenge des an der Kathode abgeschiedenen Kupfers aus dem Anodenraum zugewandert waren; er nannte 0,356 die Überführungszahl des Kupfers. Entsprechend ist die Überführungszahl des Anion  $\text{SO}_4$   $1 - 0,356 = 0,644$ .

Für Kaliumchloridlösung fand er die Überführungszahl des Kations  $n = 0,506$  und die des Anions  $1 - n = 0,494$ .

**110.** Die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung hängt ab von der Konzentration und der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. Nimmt man an, daß diese Geschwindigkeit unabhängig vom Verdünnungsgrade ist, so ist die Leitfähigkeit der Ionenkonzentration proportional.

**111.** Die Leitfähigkeit  $\kappa$  einer Lösung ist gleich dem reziproken Wert des Widerstandes (in Ohm), den ein Würfel von 1 cm Kantenlänge besitzt. Die Äquivalent-

Leitfähigkeit =  $\frac{\text{Leitfähigkeit}}{\text{Konzentration} \times \text{Wertigkeit}}$  wird nach dem Vorgange von Kohlrausch dargestellt durch

$$A = 1000 \cdot \frac{\kappa}{C \cdot \nu} (\nu \text{ Wertigkeit}).$$

Beispiel: Für 0,1 normale KCl-Lösung ist  $\nu = 0,0112$  bei  $18^\circ$ ,  $C = 0,1$ ,  $\nu = 1$ , also  $\Lambda = 112$ .

**112.** Temperaturerhöhung steigert die Leitfähigkeit erheblich.

Durch Erwärmen wird die Geschwindigkeit der Ionen vergrößert, während  $\alpha$  [115] sich meist nur wenig ändert.

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist bei verdünnten Salzlösungen und Basen etwa 0,02; bei Säuren ist er kleiner (0,009 bis 0,016).

**113.** Die Äquivalentleitfähigkeit wächst mit zunehmender Verdünnung bis zu einem Grenzwert.

**114.** Die Ionentheorie nimmt an, daß die elektrolytische Dissoziation mit der Verdünnung zunimmt und daß bei unendlicher Verdünnung die Molekeln des Elektrolyten vollständig dissoziiert sind.

**115.** Für die meisten dissoziierten Stoffe kann der Grenzwert der Leitfähigkeit schon bei meßbaren Verdünnungen festgelegt werden. Dann kann man den Dissoziationsgrad  $\alpha$  einer Lösung von gegebener Konzentration durch Vergleich ihrer Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  mit der bei sehr großer Verdünnung  $\Lambda_\infty$  bestimmen.

Es gilt:  $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ . Arrhenius 1886.

**116.** Ist die Konzentration einer gelösten Substanz  $C$ , ihr Bruchteil  $\alpha$  elektrolytisch gespalten und zwar jede Molekel in  $n$  Ionen, dann beträgt die Gesamtkonzentration der kleinsten Teilchen, durch die der osmotische Druck u. s. w. bedingt wird [103]:

$$C \cdot i = C(1 - \alpha + n\alpha).$$

**117.** Wie durch Dissoziation die Anzahl der kleinsten Teile vermehrt wird, so wird sie durch Assoziation vermindert; hier ist der Faktor  $i < 1$ .

Beispiel: Die meisten hydroxylhaltigen Verbindungen bilden in hydroxylfreien Lösungsmitteln Doppelmolekeln [86, Beispiel 2].



**118.** Assoziation und elektrolytische Dissoziation können nebeneinander bestehen; ist  $n'$  die Anzahl der Molekeln, aus denen sich eine größere Molekel bildet (bei Doppelmolekeln  $n' = 2$ ) und  $\beta$  der Assoziationsgrad, so wird in diesem Falle

$$i = 1 - \alpha + n\alpha - \beta + \frac{\beta}{n'}$$

i kann aus der Gefrierpunktserniedrigung gefunden werden,  $\alpha$  aus der Leitfähigkeit. Kann das Molekül einer Substanz auf verschiedene Weisen dissoziiert bzw. assoziiert sein, so genügen diese Gleichungen nicht, um den molekularen Zustand der gelösten Substanz festzustellen.

**119.** Kohlrausch verknüpfte  $\Lambda$  mit der Überführungszahl  $n$  [109], indem er setzte:

$$\Lambda = \alpha(u + v) \text{ und } n = \frac{u}{u + v},$$

worin  $u$  und  $v$  die »Beweglichkeiten« von Kation und Anion sind; dann wird

$$\Lambda_{\infty} = u + v; \quad u = n\Lambda_{\infty}; \quad v = (1 - n) \cdot \Lambda_{\infty}.$$

Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen. Kohlrausch 1879.

Die Leitfähigkeit  $\Lambda$  läßt sich demnach als die Summe der Leitfähigkeiten von Kation und Anion darstellen; bei  $18^{\circ}$  ist  $u$  für H 318, K 65,  $\text{NH}_4$  64, Ag 55;  $v$  für OH 174, Cl 65.

Anwendungen: Für Ammoniak (mit den Ionen  $\text{NH}_4$  und OH) ist  $\Lambda_{\infty} = 64 + 174 = 238$ . Da für 0,001 normales Ammoniak  $\Lambda = 28$ , so ist hier  $\alpha = \frac{28}{238}$ , also bei dieser hohen Verdünnung Ammoniak erst zu  $12\%$  in Ionen gespalten.

Für Chlorsilber ist  $\Lambda_{\infty} = 55 + 65 = 120$ , für gesättigte Chlorsilberlösung  $\kappa = 1,24 \cdot 10^{-6}$ . Setze ich hier in Anbetracht der sehr geringen Konzentration  $\Lambda = \Lambda_{\infty}$ , so wird  $C = \frac{1000 \kappa}{\Lambda_{\infty}}$

[111] =  $1,03 \cdot 10^{-5}$ , d. h. in 1 Liter Wasser lösen sich  $1,03 \cdot 10^{-5}$  Mol  $\text{AgCl} = 1,5$  Milligramm.

Im absoluten Maße ist Beweglichkeit die Geschwindigkeit, mit welcher 1 Grammion durch die Zugkraft 1 verschoben

wird. Diese Geschwindigkeit ist z. B. in verdünnter Salzsäure, wenn das Potentialgefälle auf den cm 1 Volt beträgt, für das Kation H' 0,00329 cm und für das Anion Cl' 0,00068 cm in der Sekunde, d. h. in der Minute legt H' 2 mm und Cl' 0,4 mm zurück.

**120.** Das Natriumchlorid zerfällt in das Kation Na und das Anion Cl, Schwefelsäure kann in das Kation H und die Anionen HSO<sub>4</sub> und SO<sub>4</sub> zerfallen; die Ionen von Cyansilber in Cyankaliumlösung sind das Kation K und das Anion Ag(CN)<sub>2</sub>. Wasser hat als Kation H und als Anion die Hydroxylgruppe OH; es ist äußerst wenig dissoziiert und ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität.

Das einwertige Kation des Kupfers wird von dem zweiwertigen durch die Schreibweise Cu' und Cu'' unterschieden, entsprechend das zweiwertige Anion SO<sub>4</sub>'' gekennzeichnet.

Ebenso wie mit Grammmolekülen kann man auch mit Grammmionen rechnen; so bedeutet z. B. 1 Grammmion Cl' 35,46 g Chlorionen.

**121.** Solche Ionen, welche eine größere Anzahl Atome enthalten, heißen komplexe Ionen.

Insbesondere nennt man solche Ionen komplex, in denen ein Bestandteil vorhanden ist, der für sich als entgegengesetzt geladenes Ion auftreten kann; z. B. ist Ag(CN)<sub>2</sub> ein komplexes Anion.

**122.** Der Grad der Dissoziation eines Elektrolyten ist in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden: Wasser dissoziiert stark; ähnlich wirkt flüssige SO<sub>2</sub> und flüssiges Ammoniak, in geringerem Grade Alkohol; Benzol dissoziiert fast gar nicht.

**123.** Lösungen, die keine Ionen enthalten, besitzen nach der Theorie kein (elektrolytisches) Leitvermögen.

Auch in Gasen können z. B. durch Strahlen, die von radioaktiven Substanzen ausgehen, Ionen erzeugt werden. Auf diese Weise wird z. B. Luft leitend gemacht; die Konzentration der Luftionen ist immer sehr klein, aber ihre Beweglichkeit groß (im Potentialgefälle 1 Volt 1,36 cm in der

Sekunde). In kurzer Zeit verschwindet diese Leitfähigkeit, indem sich positive und negative Elektronen wieder vereinigen.

### Elektrolytische Gleichgewichte.

**124.** Für die Gleichgewichte zwischen den Ionen untereinander und den nicht gespaltenen Molekeln — elektrolytische Gleichgewichte — gelten entsprechende Formeln wie für die bisher behandelten Gleichgewichte.

**125.** Für das Gleichgewicht zwischen den Ionen und dem nicht dissoziierten Anteil eines Stoffes, dessen Molekül in 2 Ionen zerfällt (eines binären Elektrolyten) gilt, wenn  $C_n$ ,  $C_K$ ,  $C_A$  die Konzentrationen des nicht gespaltenen Anteils, des Kations und des Anions bedeuten:

$$C_K \cdot C_A = K \cdot C_n.$$

Führe ich  $\alpha$  ein [115], so wird  $C_K = C_A = \alpha C$ ,  $C_n = (1 - \alpha) C$ , also

$$C \cdot \alpha^2 = K(1 - \alpha).$$

Setze ich für  $\alpha$  ein  $\frac{A}{A_\infty}$  [115], so wird

$$C \cdot \frac{A^2}{A_\infty(A_\infty - A)} = K.$$

Dieses Verdünnungsgesetz von Ostwald gilt nicht für starke Elektrolyte.

**126.** Bei Salzen von mehrbasischen Säuren oder mehrsaurigen Basen nimmt  $A$  beim Verdünnen um so stärker zu, je größer die Wertigkeit der Säure und der Base ist. Der Unterschied von  $A$  zwischen  $C = \frac{1}{32}$  und  $\frac{1}{1024}$  beträgt für Salze, deren Kationen einwertig und deren Anionen  $\nu$ -wertig sind (oder umgekehrt), rund  $\nu \times 10$ . — Ostwald 1887.

Diese »Ostwaldsche Regel« wird häufig angewandt, um die unbekannt Basizität von Säuren zu ermitteln.



**127.** Vergrößere ich in der Lösung eines Elektrolyten die Konzentration eines Ions, indem ich eine gleichionige Substanz einführe, so wird durch diesen Zusatz wegen der Gleichgewichtsbedingung [125] die Dissoziation zurückgedrängt. Würde dabei der Wert von  $C_n$ , der einer gesättigten Lösung entspricht, überschritten werden, so tritt Fällung ein.

Man bezeichnet deshalb das der gesättigten Lösung entsprechende Produkt  $C_K \cdot C_A$  als Löslichkeitsprodukt.

**128.** Die Reaktionen der analytischen Chemie bestehen vielfach in der Verschiebung elektrolytischer Gleichgewichte, sind Ionenreaktionen.

So ist das Anion Cl ein Reagens auf das Kation Ag; in der Lösung von Silbersalzen in überschüssiger Cyankaliumlösung bewirkt Chlorion nicht die charakteristische weiße Fällung, weil in dieser Lösung das Silber als komplexes Anion  $Ag(CN)_2^-$  enthalten ist.

**129.** Säuren enthalten das Kation H, Basen das Anion OH. Der Neutralisationsvorgang besteht in der Vereinigung dieser beiden Ionen zu Wasser. Daher ist für vollständig dissoziierte Säuren und Basen die Neutralisationswärme gleich.

$$\left( H^{+} aq, OH^{-} aq \right) = 13\,700 \text{ (vgl. [99])}.$$

War die Dissoziation nicht vollständig, so ist die Neutralisationswärme meist kleiner (bei Fluorwasserstoffsäure größer).

**130.** Eine Säure ist um so stärker, je mehr sie dissoziiert ist, je größer die Konzentration der H-Ionen.

Für Säuren, die dem Verdünnungsgesetz folgen [125], ist die Dissoziationskonstante  $K$  ein Maß ihrer Stärke. Affinitätskonstante.

**131.** Ist in zwei Säurelösungen die Konzentration der H-Ionen dieselbe, so ändert sich beim Vermischen ihr Dissoziationsgrad nicht. Zwei Lösungen, welche gegenseitig ihren Dissoziationsgrad nicht ändern, heißen isohydrisch.

Die Sätze 129—131 sind von Arrhenius aufgestellt.

**132.** Die »Verdrängung« einer schwachen Säure aus ihren Salzen durch eine starke Säure ist ein besonderer Fall des elektrolytischen Gleichgewichtes.

Beispiel: Füge ich zu (stark dissoziierter) Natriumacetatlösung Salzsäure, so vereinigt sich  $\text{CH}_3\text{COO}'$  mit dem größten Teile der H-Ionen zu (schwach gespaltenem)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , so daß die Lösung nun im wesentlichen neben  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}'$  und  $\text{Cl}'$  freie Essigsäure enthält.

Umgekehrt kann man eine Säure abstumpfen, indem man das Alkalisalz einer schwächeren Säure zusetzt. Auch durch Einführung ihrer eigenen Alkalisalze kann man eine Säure schwächen, weil dadurch die Dissoziation zurückgedrängt wird [127].

**133.** Hydrolyse. Die Ionen des Wassers beteiligen sich in meßbarer Weise am Gleichgewicht bei der Spaltung von Salzen sehr schwacher Säuren oder Basen (deren Dissoziationsgrad von gleicher Größenordnung ist, wie der des Wassers).

So zerfällt Phenolnatrium bei der Auflösung in Wasser in das Kation  $\text{Na}'$  und das Anion  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}'$ , welches sich mit dem H-Ion des Wassers zu Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (einer sehr schwachen Säure) verbindet. Sind so die vorhandenen freien H-Ionen des Wassers verbraucht, so wird das Gleichgewicht durch Spaltung anderer Wassermoleküle hergestellt, bis die für das Gleichgewicht erforderliche Menge von Phenol entstanden ist, welches sich durch seinen charakteristischen Geruch kenntlich macht; durch die freigewordenen Hydroxylionen des Wassers ist die Lösung merklich alkalisch geworden.

Sodalösung reagiert stark alkalisch, weil die Kohlensäure eine sehr schwache Säure ist;  $\frac{1}{10}$  normale Sodalösung ist bei  $18^\circ$  zu 3,5% »hydrolytisch« gespalten.

Diese Spaltung von Salzen durch das Wasser in Säure und Base nennt man Hydrolyse.

**134. Indikatoren.** Ein alkalimetrischer Indikator ist eine schwache Säure oder Base, welche infolge einer intramolekularen Umlagerung ihre Farbe ändert, sobald in der Lösung die Konzentration der Wasserstoffionen eine für jeden Indikator charakteristische Grenze überschreitet. Bernthsen, Friedländer 1893; Hantzsch 1898.

So schlägt z. B. die Farbe von Dimethylaminoazobenzol von goldgelb in fleischfarben um, sobald die Konzentration der Wasserstoffionen auf  $10^{-3}$  (also im Liter 0,001 g H<sup>+</sup>) ansteigt; dabei wandelt sich die Azoform in einen chinonartigen Aufbau um. Methylorange, die Sulfosäure des Dimethylaminoazobenzols ist bei  $10^{-5}$  gelb, bei  $10^{-4}$  orange und bei  $10^{-3}$  rosenrot. Der Farbumschlag von Phenolphthalein liegt schon zwischen  $10^{-9}$  und  $10^{-10}$ .

Um beim Titrieren einen scharfen Farbwechsel zu erhalten, muß man den Indikator gemäß der Stärke der zu titrierenden Säure und Base wählen, d. h. schwache Säuren und Basen mit einem schon für sehr kleine H<sup>+</sup>-Konzentrationen empfindlichen Farbstoff titrieren.

### Voltasche Ketten.

**135.** In den Voltaschen Ketten (galvanischen Elementen) wird chemische Energie in elektrische verwandelt.

**136.** Die geleistete elektrische Arbeit wird durch das Produkt aus Spannung, Stromstärke und Zeit (Volt  $\times$  Ampère  $\times$  Sekunden) ausgedrückt. Beziehe ich auf 96 540 Ampère  $\times$  Sekunden [107], so wird die elektro-



motorische Kraft in Volt ein Maß der bei Umsetzung eines Grammäquivalentes geleisteten Arbeit.

1 Voltampèresekunde = 1 Wattsekunde = 0,238 cal;  
 96540.E Wattsekunden = 23 046.E cal. Im gleichen elektrochemischen Arbeitsmaß wird die Gaskonstante  $R = \frac{1,985}{23\,046} = 0,861 \cdot 10^{-4}$ .

Ist  $E$  die Spannung und  $U$  die Wärmetönung der die elektrische Energie liefernden umkehrbaren chemischen Umsetzung in der Kette, so wird [4d]:

$$E - U = T \cdot \frac{dE}{dT}.$$

$\frac{dE}{dT}$  nennt man den Temperaturkoeffizienten der Kette.

Solche Ketten, deren Spannung mit steigender Temperatur abnimmt, verwandeln einen Teil ihrer chemischen Energie in Wärme; umgekehrt erzeugen solche Ketten, deren elektromotorische Kraft mit der Temperatur wächst, mehr elektrische Energie, als der in ihnen entwickelten chemischen Energie entspricht; sie decken das Defizit durch Wärmeentnahme aus der Umgebung, arbeiten unter Abkühlung. Helmholtz 1882.

**137.** Bei umkehrbaren Elementen spielen sich an den Elektroden umkehrbare Vorgänge ab. Eine derartige umkehrbare Elektrode ist z. B. Kupfer, eingetaucht in Kupfersulfatlösung. An einer solchen umkehrbaren Elektrode 1. Art geht, wenn sie Anode ist, Metall in Lösung; wenn sie Kathode ist, wird das Metall auf ihr abgeschieden.

Als Elektroden 2. Art bezeichnet man solche Elektroden, die für ein Anion umkehrbar sind, z. B. eine mit Chlorsilber überzogene Silberplatte, die in Chlorkaliumlösung taucht. Ist sie Kathode, so gehen aus ihr durch Reduktion des Chlorsilbers entstandene Chlorionen in Lösung; umgekehrt werden an ihr als Anode Chlorionen entladen und verbinden sich mit Silber zu Chlorsilber.

An der Silberelektrode wirkt das Chlorsilber als »Depolarisator«, welcher das Auftreten einer elektromotorischen Gegenkraft [143] verhütet.

Beispiele: Das Daniell-Element  $Zn | ZnSO_4 | CuSO_4 | Cu$  ist aus zwei umkehrbaren Elektroden 1. Art zusammengesetzt. Das als Normalelement von konstanter EMK (1,0816 Volt bei 20°) viel gebrauchte Weston-Element besteht aus Kadmiumamalgam, gesättigter Kadmiumsulfatlösung und Quecksilber, das mit Merkursulfat überschichtet ist; es enthält also eine Elektrode 1. und eine 2. Art.

**138.** In Oxydations- und Reduktionsketten wird durch diese Reaktionen Elektrizität gewonnen, in Konzentrationsketten durch Änderung der Konzentration von Lösungen.

Gemäß [136] ist  $E$  für umkehrbare stromliefernde Reaktionen ein Maß der Affinität.

**139.** Aus der osmotischen Arbeit berechnete Nernst 1889 die Spannung, die bei der Berührung zweier Lösungen eines Elektrolyten (mit den Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$ ) entsteht, zu

$$E = \frac{u - v}{u + v} RT \log \text{nat} \frac{c_2}{c_1}.$$

Meist sind die Potentialdifferenzen zwischen Lösungen sehr klein.

**140.** Metalle lösen sich unter Bildung positiv geladener Ionen. Der elektrolytischen Lösungstension wirkt der osmotische Druck dieser Ionen entgegen. Die Ionenkonzentration  $C$ , bei der Gleichgewicht eintritt, gibt ein Maß der Lösungstension.

Das Potential, das ein einwertiges Metall mit der Lösungstension  $C$  gegen eine Lösung zeigt, in der seine Ionen die Konzentration  $c$  besitzen, wird

$$\varepsilon = RT \log \text{nat} \frac{C}{c}.$$

Für ein Metall, das  $\nu$ -wertige Ionen bildet, gilt entsprechend:

$$\varepsilon = \frac{RT}{\nu} \cdot \log \text{nat} \frac{C}{c}. \quad \text{Nernst 1889.}$$

Setzt man  $R = 0,861 \cdot 10^{-4}$  [136],  $T = 273 + 18$  (Zimmertemperatur) und nimmt statt der natürlichen die gewöhnlichen Logarithmen, wodurch der Umrechnungsfaktor 2,3026 in die Rechnung eingeht, so wird

$$\varepsilon = \frac{0,0577}{\nu} \cdot \log \frac{C}{c}.$$

**141.** Um das »Einzelpotential« einer Elektrode zu messen, schaltet man sie mit einer genau bekannten Normalelektrode zu einer galvanischen Kette zusammen, deren EMK nun als die der betreffenden Elektrode zukommende Einzelspannung  $\varepsilon$  angenommen wird. Als solche Normalelektroden pflegt man die Kalomелеlektrode und die Wasserstoffelektrode zu benutzen.

Die Normalkalomelektrode besteht aus Quecksilber, das mit Quecksilberchlorür bedeckt ist, und normaler Chlorkaliumlösung. Man verbindet sie durch einen Heber mit der zu messenden Elektrode. Die Normalwasserstoffelektrode besteht aus einem Platinblech, das in 2 n.  $H_2SO_4$  taucht (die im Liter 1 Grammion  $H^+$  enthält) und von Wasserstoffgas umspült wird. Auf diese Elektrode als Nullelektrode bezogen, beträgt das Potential der Normalkalomelektrode + 0,283 Volt.

Man bezeichnet die auf die Normalwasserstoffelektrode bezogenen Potentialwerte mit  $\varepsilon_h$ , die auf die Normalkalomelektrode bezogenen Werte mit  $\varepsilon_c$ .

**142.** Die EMK einer aus zwei Elektroden erster Art [137] gebildeten Kette ergibt sich, wenn man den Potentialunterschied zwischen den beiden Elektrolyten vernachlässigt, zu

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{\nu_1} \cdot \ln \frac{C_1}{c_1} - \frac{RT}{\nu_2} \ln \frac{C_2}{c_2}.$$



### Elektrolyse.

**143.** Leitet man einen elektrischen Strom durch eine Lösung, so tritt eine elektromotorische Gegenkraft auf. Polarisationsspannung. Elektrolyse tritt ein, wenn die Spannung des eingeleiteten Stromes groß genug ist, um je eine der vorhandenen Kation- und Anionarten abzuscheiden. Zersetzungsspannung. Le Blanc 1891.

In folgender Tabelle sind die Zersetzungsspannungen einiger Ionen gegeben, bezogen auf die an ihnen normalen Lösungen (bei O' und OH' auf Lösungen, die an H' normal sind):

Zn <sup>..</sup> + 0,77	H' ± O	O' - 1,23
Cu <sup>..</sup> - 0,33		Cl' - 1,35
Ag <sup>·</sup> - 0,77		OH' - 1,68.

Anwendung: Die Zersetzungsspannung von ZnCl<sub>2</sub> ist demgemäß  $0,77 + 1,35 = 2,12$  Volt, von HCl  $0 + 1,35 = 1,35$  Volt.

Eine Verminderung der Konzentration eines  $\nu$ -wertigen Ions auf  $\frac{1}{10}$  erhöht die Zersetzungsspannung um  $\frac{0,058}{\nu}$  Volt [140].

**144.** An Elektroden aus Blei und besonders an Quecksilberelektroden entwickelt sich Wasserstoff erst, wenn seine Zersetzungsspannung erheblich überschritten wird. — Überspannung.

Durch die an der Kathode herrschende Spannung (Kathodenpotential) wird die Reduktionswirkung des elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoffs bedingt. Haber 1898. Je größer die Überspannung, um so energischer kann die elektrolytische Reduktion sein.

**145.** Indem man das Elektrodenmaterial, die Stromdichte (Anzahl der Ampère auf den qdm Elektrodenfläche), die Konzentration des Elektrolyten und seine Temperatur passend wählt, mit stark oder schwach saurem oder neutralem oder basischem Bade, mit oder ohne Diaphragma

(zwischen Kathodenraum und Anodenraum) arbeitet, kann man die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes vielfach innerhalb gewisser Grenzen regeln.

Außer den genannten Bedingungen beeinflusst oft die Gegenwart von Beimengungen im Bade wesentlich den Erfolg der Elektrolyse.

### Photochemie.

**146.** Photochemie ist die Lehre von den chemischen Wirkungen des Lichtes und den für sie geltenden Gesetzen.

Die wichtigsten chemischen Wirkungen des Lichtes sind das Ausbleichen von Farbstoffen, die Bildung des Blattgrüns, die Reduktion von Silberhaloiden, auf der die Photographie beruht, und das Unlöslichwerden von Chromatleim, welches zu photomechanischen Druckverfahren benutzt wird.

**147.** Nur solche Lichtstrahlen, welche absorbiert werden, können lichtempfindliche Stoffe chemisch verändern. Die zersetzte Stoffmenge ist der absorbierten Lichtmenge proportional [vgl. **150**, Beispiel].

**148.** Licht von verschiedener Wellenlänge kann auf ein und dasselbe System ganz verschiedene Wirkungen ausüben.

Beispiel: Chlorwasserstoff wird durch die äußersten ultravioletten Strahlen in seine Bestandteile gespalten, während sich im gewöhnlichen Lichte umgekehrt Chlor und Wasserstoff vereinigen.

**149.** Wandelt sich das lichtempfindliche System auch ohne Belichtung um, so addieren sich die Geschwindigkeiten der photochemischen und der Dunkelreaktion.

**150.** Manche Lichtreaktionen, die an und für sich weder im Dunkeln noch im Lichte mit merklicher Geschwindigkeit stattfinden, erfordern die Gegenwart von Katalysatoren [**81**]. Photochemische Katalyse

Beispiel: Eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat (Edersche Lösung) verändert sich nur im Lichte bei Gegenwart von Eisensalzen; sie setzt sich dann zu  $\text{HgCl}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  um. Die ausgefallene Gewichtsmenge  $\text{HgCl}$  oder das freigewordene Volumen  $\text{CO}_2$  bieten ein Maß der aufgenommenen Lichtenergie und lassen sich zur Konstruktion eines »Aktinometers« benutzen.

**151.** Wird durch das Licht zunächst ein die Umsetzung des Systems hindernder »negativer Katalysator« zerstört, so beginnt die eigentliche Umsetzung erst einige Zeit nach begonnener Belichtung. **Photochemische Induktion.**

Beispiel: Bei allen Chlorierungen im Lichte muß erst der immer vorhandene Luftsauerstoff, der auch in den kleinsten Mengen stark verzögernd wirkt, verbraucht werden, bevor die Reaktion ihre richtige Geschwindigkeit erreicht. Die photochemische Induktion wurde 1857 von Bunsen und Roscoe beim Chlorknallgas entdeckt.

**152.** Das Gleichgewicht einiger umkehrbarer Reaktionen kann durch Belichten verschoben werden und sich beim Verdunkeln wieder auf den alten Stand einstellen. **Photochemische Gleichgewichte.**

Beispiele: 1) Beschickt man ein Glaskölbchen mit Silberchlorid und Chlorgas und belichtet, so schwärzt sich das Silbersalz; im Dunkeln geht die Schwärzung langsam wieder zurück.

2) Selen verwandelt sich beim Belichten in eine den elektrischen Strom gut leitende Form; verschwindet das Licht, so kehrt das Selen rasch in seine schlechtleitende Form zurück. Hierauf beruht die Anwendung der »Selenzelle« in der Elektrotechnik.

**153.** Der Temperaturkoeffizient photochemischer Reaktionen ist gewöhnlich sehr klein.



## Buchstabenbedeutungen.

log	gewöhnlicher Logarithmus
log nat oder ln	natürlicher Logarithmus
cm	Zentimeter
ccm	Kubikzentimeter
qdm	Quadratdezimeter
g	Gramm
t	Zeit
T	absolute Temperatur
p	Druck; P osmotischer Druck
v	Volumen
$\Delta$	Dampfdichte, bezogen auf Luft
M	Molekulargewicht
$\nu$	Wertigkeit
C, c	Konzentration (Mol im Liter)
K	Gleichgewichtskonstante
R	Gaskonstante
k	andere Konstante
$c_p$	spezifische Wärme bei konstantem Druck
$c_v$	„ „ „ „ Volumen
$\gamma$	$= \frac{c_p}{c_v}$
$C_p, C_v$	Molekularwärmen
Q, q	Wärmemenge
$\alpha$	Dissoziationsgrad
$\beta$	Assoziationsgrad
$\kappa$	Leitfähigkeit (in reziproken Ohm auf den cm-Würfel)
$A$	$= 1000 \cdot \frac{\kappa}{C \cdot \nu}$ ( $A_\infty$ bei unendl. Verdünnung)
n	Überführungszahl des Kations
u, v	Beweglichkeiten von Kation und Anion
E	Spannung
EMK	Elektromotorische Kraft
$\varepsilon$	Einzelpotential
$\varepsilon_h$	Potential geg. die Normalwasserstoffelektrode
$\varepsilon_c$	„ „ „ Normalkalomelektrode

## Atomgewichte.

(O = 16.)

1. Aluminium	Al	27,1	42. Neon	Ne	20,2
2. Antimon	Sb	120,2	43. Nickel	Ni	58,68
3. Argon	A	39,9	44. Niobium	Nb	93,5
4. Arsen	As	74,96	45. Niton	Nt	222,4
5. Baryum	Ba	137,37	46. Osmium	Os	190,9
6. Beryllium	Be	9,1	47. Palladium	Pd	106,7
7. Blei	Pb	207,10	48. Phosphor	P	31,04
8. Bor	B	11,0	49. Platin	Pt	195,2
9. Brom	Br	79,92	50. Praseodym	Pr	140,6
10. Cadmium	Cd	112,40	51. Quecksilber	Hg	200,6
11. Calcium	Ca	40,07	52. Radium	Ra	226,4
12. Cäsium	Cs	132,81	53. Rhodium	Rh	102,9
13. Cerium	Ce	140,25	54. Rubidium	Rb	85,45
14. Chlor	Cl	35,46	55. Ruthenium	Ru	101,7
15. Chrom	Cr	52,0	56. Samarium	Sm	150,4
16. Dysprosium	Dy	162,5	57. Sauerstoff	O	16,00
17. Eisen	Fe	55,84	58. Scandium	Sc	44,1
18. Erbium	Er	167,7	59. Schwefel	S	32,07
19. Europium	Eu	152,0	60. Selen	Se	79,2
20. Fluor	Fl	19,0	61. Silber	Ag	107,88
21. Gadolinium	Gd	157,3	62. Silicium	Si	28,3
22. Gallium	Ga	69,9	63. Stickstoff	N	14,01
23. Germanium	Ge	72,5	64. Strontium	Sr	87,63
24. Gold	Au	197,2	65. Tantal	Ta	181,5
25. Helium	He	3,99	66. Tellur	Te	127,5
26. Indium	In	114,8	67. Terbium	Tb	159,2
27. Iridium	Ir	193,1	68. Thallium	Tl	204,0
28. Jod	J	126,92	69. Thorium	Th	232,4
29. Kalium	K	39,10	70. Thulium	Tu	168,5
30. Kobalt	Co	58,97	71. Titan	Ti	48,1
31. Kohlenstoff	C	12,00	72. Uran	U	238,5
32. Krypton	Kr	82,9	73. Vanadin	V	51,0
33. Kupfer	Cu	63,57	74. Wasserstoff	H	1,008
34. Lanthan	La	139,0	75. Wismuth	Bi	208,0
35. Lithium	Li	6,94	76. Wolfram	W	184,0
36. Lutetium	Lu	174,0	77. Xenon	X	130,2
37. Magnesium	Mg	24,32	78. Ytterbium	Yb	172,0
38. Mangan	Mn	54,93	79. Yttrium	Y	89,0
39. Molybdän	Mo	96,0	80. Zink	Zn	65,37
40. Natrium	Na	23,00	81. Zinn	Sn	119,0
41. Neodym	Nd	144,3	82. Zirkonium	Zr	90,6

# Periodisches System.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
0							
He 4	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19
Ne 20	Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35,5
A 40	K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55, <sub>1</sub>
							Fe 56 Ni 59 Co 59
Kr 82	Rb 85	Sr 88	Y 89	Zr 91	Nb 94	Mo 96	—
							Ru 102 Rh 103 Pd 106
X 130	Ag 107,9	Cd 112	In 115	Sn 119	Sb 120	Te 127	I 126,9
	Cs 133	Ba 137	La 139 etc.	Ce 140	—	—	—
			Yb 172	—	Ta 182	W 184	—
							Os 191 Ir 193 Pt 195
	Au 197	Hg 200	Tl 204	Pb 207	Bi 208	—	—
		Ra 226	—	Th 232	—	U 239	—
			etc.:				
			An diese				
			Stelle ge-				
			hören auch				
			Neodym,				
			Praseodym				



## Inhaltsverzeichnis.

(Die Zahl verweist auf den betreffenden Paragraphen).

Abkühlungsgeschwindigkeit	70	Bestandteile	52
Abnorme Dampfdichte	83	Beweglichkeit der Ionen	119
Absolute Temperatur	10	Bimolekular	76
Abstumpfen	132	Binäre Elektrolyte	125
Additiv	25	Blei + Antimon	70
Adiabatisch	34	Blei + Magnesium	70
Adsorption	49	Bodenkörper	64
Affinität	138	Boltzmann	19
Affinitätskonstante	130	Boyle	10
Aktinometer	150	Brownsche Bewegung	48
Ammoniak	119	Brühl	25
Ammoniumhydrosulfid	83	Calciumcarbonat	84
Amorph	28, 29	Carnot	3
Andrews	20	Clausius	3, 19
Anionen	106	Coulomb	107
Antimon + Blei	70	Dalton	5, 58
Äquimolekular	38	Dampfdichte	14
Äquivalentgewicht	8	Dampfdruck	22, 30
Äquivalentleitfähigkeit	111	Dampfmaschine	3
Arbeitsfähigkeit	4	Daniell-Element	137
Arrhenius	104, 115, 131	Depolarisator	137
Assoziation	117	Destillation	63
Astrakanit	67	Dialyse	40
Asymmetrisches Kohlenstoff- atom	26	Diffusion	40, 87
Atome	7	Disperse Systeme	46
Atomwärme	34	Dissoziation, elektrolytische	105
Aufschlammungen	45	Dissoziationsgrad	15, 115
Avogadro	12	Doppelmolekeln	117
Bariumsulfat	85	Drehung der Polarisations- ebene	26
Basen	129	Dreifacher Punkt	52
Benzoessäure	86	Dulong und Petit	34
Bernsteinsäure	86	Dyne	2
Berthsen	134	Edelgase	13
Berthelot	86, 102	Edersche Lösung	150

Einzelpotential . . . . .	141	Heterogene Gleichgewichte	82
Eis, Dampfdruck . . . . .	30	Hittorf . . . . .	109
Eis, Schmelzpunkt . . . . .	31	van't Hoff . . . . .	26. 35. 62. 66
Elektrolyse . . . . .	143. 145	Hydrolyse . . . . .	133
Elektrolyte . . . . .	105	Indifferente Gase . . . . .	83
Elektrolyt. Gleichgewicht	124. 132	Indikatoren . . . . .	134
Elektrolyt. Lösungstension	140	Induktion, photochemische	151
Elektromotorische Kraft .	142	Innere Reibung . . . . .	50
Elektronen . . . . .	108	Inversion . . . . .	77
Elemente . . . . .	6	Ionen . . . . .	104
Emulsionskolloide . . . . .	50	Isohydrisch . . . . .	131
Endothermisch . . . . .	96	Isomorph . . . . .	33
Erg . . . . .	2	Isothermen . . . . .	67
Erstarrungskurve . . . . .	70	Joddampf . . . . .	13
Exothermisch . . . . .	96	Jodwasserstoff . . . . .	79
Eutektisch . . . . .	65. 70	Joule . . . . .	2
Faraday . . . . .	105	Kalorimeter . . . . .	97
Feste Lösungen . . . . .	66	Kalomelektrode . . . . .	141
Freie Energie . . . . .	4	Kalorie . . . . .	2
Freiheiten . . . . .	52	Katalysatoren . . . . .	81. 150
Friedländer . . . . .	134	Kathodenpotential . . . . .	144
Gasdichte . . . . .	14	Kationen . . . . .	106
Gasionen . . . . .	123	Keime . . . . .	54. 69
Gaskonstante . . . . .	10. 136	Kinetische Gastheorie . . . . .	14
Gasphase . . . . .	58	Koexistenz . . . . .	74
Gay Lussac . . . . .	10. 11	Kohlrausch . . . . .	111. 119
Gebundene Energie . . . . .	4	Kolloide . . . . .	42
Gefrierpunkt . . . . .	29	Komplexe Ionen . . . . .	121
Gefrierpunktserniedrigung	38	Kondensierte Systeme . . . . .	62
Gel . . . . .	43	Konstante Proportionen . . . . .	5
Gelatinieren . . . . .	43	Konstant siedende Gemenge	63
Geschmolzene Salzgemische	68	Konstitutiv . . . . .	25
Gibbs . . . . .	52	Kontaksubstanz . . . . .	87
Glas . . . . .	66	Konzentration, Einheit der	75
Gleichgewichtskonstante	75. 90	Konzentrationsketten . . . . .	138
Graham . . . . .	42	Kopp . . . . .	25
Grammionen . . . . .	120	Kreisprozeß . . . . .	3
Grammolekül . . . . .	16	Kritischer Druck . . . . .	21
Guldberg und Waage . . . . .	75	Krit. Lösungstemperatur . . . . .	61
Haber . . . . .	144	Kritischer Punkt . . . . .	53
Halbdurchlässig . . . . .	36	Kritische Temperatur 20. 21.	53
Hantzsch . . . . .	134	Kritisches Volumen . . . . .	21
Hauptsatz, erster . . . . .	2	Kryohydrat . . . . .	65
» zweiter . . . . .	3	Krystallkeime . . . . .	64
Helmholtz . . . . .	2. 4. 108. 136	Krystallwinkel . . . . .	33
Henry . . . . .	59	Landolt . . . . .	25
Hess . . . . .	98	Latente Wärme . . . . .	4

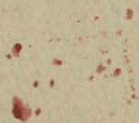
Le Bel . . . . .	26	Ostwald . . . . .	54. 101. 125
Le Blanc . . . . .	143	Ostwaldsche Regel . . . . .	126
Legierungen . . . . .	68. 69	Oxydationsketten . . . . .	138
Leitfähigkeit . . . . .	111	Palladiumwasserstoff . . . . .	66
Lichtbrechung . . . . .	25	Periodisches System . . . . .	9
Lichtstreuung . . . . .	25	Perrin . . . . .	47
Literatmosphären . . . . .	10	Pfaundler . . . . .	74. 101
Löslichkeit 60. 64. 66. 68. 69.		Pfeffer . . . . .	36
	93. 119	Phasenregel . . . . .	52
Löslichkeitsprodukt . . . . .	127	Phenolnatrium . . . . .	133
Lösungen . . . . .	57	Phenolphthalein . . . . .	134
» verdünnte . . . . .	35	Photochemie . . . . .	146
Lösungswärme . . . . .	93	Polarisationsebene, Drehung	
Lösungstemperatur, kritische	61	der . . . . .	26
Lottermoser . . . . .	46	Polarisationsspannung . . . . .	143
Magnesium + Blei . . . . .	70	Radium . . . . .	6. 123
Massenwirkungsgesetz 75. 82		Raoult . . . . .	38
Maximale Arbeit 3. 4. 89. 90		Reaktionsgeschwindigkeit	
Maxwell . . . . .	19		73. 87. 88. 153
Mayer, Robert . . . . .	2	Reaktionsisochore . . . . .	90
Mechanik, chemische . . . . .	51	Reaktionsisotherme . . . . .	90
Mehrbasische Säuren . . . . .	126	Reduktionsketten . . . . .	138
Metallographie . . . . .	70	Rohrzucker . . . . .	77
Metastabil . . . . .	54	Roozeboom . . . . .	52
Methylorange . . . . .	134	Rührgeschwindigkeit . . . . .	88
Mendeleeff . . . . .	9	Säuren . . . . .	129
Meyer, Lothar . . . . .	9	» Stärke der . . . . .	130
Mikrophotographie . . . . .	72	Schliffbilder . . . . .	72
Mischkristalle . . . . .	66. 68. 69	Schmelzpunkt . . . . .	30
Mitscherlich . . . . .	33	Schmelzwärme . . . . .	39
Mol . . . . .	16	» des Wassers 101	
Molare Eigenschaften . . . . .	18	Schönit . . . . .	67
Molekül . . . . .	13	Schwefeldampf . . . . .	13
Molekulargewicht . . . . .	14	Schwefeldioxyd . . . . .	91. 99
Molekularwärme . . . . .	34	Selenzelle . . . . .	152
Multiple Proportionen . . . . .	5	Siedepunktserhöhung . . . . .	38
Natriumacetat . . . . .	132	Silberchlorid . . . . .	119. 152
Nernst . . . . .	87. 90. 139. 140	Siedetemperatur . . . . .	23. 24
Neumann, F. . . . .	34	Sodalösung . . . . .	133
Neutralisation . . . . .	129	Sol . . . . .	43
Normalelektroden . . . . .	141	Spezifische Wärme . . . . .	34
Normalgewicht . . . . .	14	Statistische Mechanik . . . . .	19
Oberflächenenergie . . . . .	49	Stickoxyd . . . . .	91
Ordnung, Gleichgewicht		Stickstoffdioxyd . . . . .	15. 76
erster usw. . . . .	56	Stereochemie . . . . .	26
Osmotische Arbeit . . . . .	37	Stohmann . . . . .	102
Osmotischer Druck . . . . .	35	Stoney . . . . .	108



Stromdichte . . . . .	145	Unbeständige Form . . . . .	32
Sublimation . . . . .	30	Unimolekular . . . . .	76
Suspensionen . . . . .	45	Valenz . . . . .	8
Suspensionskolloide . . . . .	50	Verdampfungswärme 24.39.101	
Teildruck . . . . .	58	» des Wassers	101
Teilungskoeffizient . . . . .	86	Verdrängung einer Säure	132
Temperatur, absolute . . . . .	10	Verdünnte Lösungen . . . . .	35
Temperaturkoeffizient		Verdünnungsgesetz . . . . .	125
4. 88. 100. 112. 136. 153		Verseifung . . . . .	78
Thermische Analyse . . . . .	70	Verteilungssatz . . . . .	86
Thermochemie . . . . .	94	Vollständige Reaktion . . . . .	74
Thermodynamik . . . . .	94	Voltasche Ketten . . . . .	135
Thermoneutral . . . . .	96	van der Waals . . . . .	21
Thomsen, J. . . . .	102	Wanderungsgeschwindigkeit	
Traube, J. . . . .	25	106. 119	
Traube, Moritz . . . . .	36	Wärmeäquivalent . . . . .	2
Traubensäure . . . . .	26	Wärmekapazität . . . . .	100
Trimolekular . . . . .	76	Wärmetönung . . . . .	90. 95
Tripelpunkt . . . . .	52	Wasserstoffelektrode . . . . .	141
Überführungszahl . . . . .	109	Wattsekunde . . . . .	136
Überkaltung . . . . .	54	Weinsäure . . . . .	26
Übersättigung . . . . .	59. 64	Wertigkeit . . . . .	8
Überspannung . . . . .	144	Weston-Element . . . . .	137
Ultramikroskop . . . . .	48	Zähigkeit . . . . .	50
Umkehrbare Elektrode . . . . .	137	Zeolithe . . . . .	66
Umkehrbarer Vorgang . . . . .	3	Zersetzungsdruk . . . . .	83
Umwandlungstemperatur 32. 64		Zersetzungsspannung . . . . .	143

S-96







Im Verlage von

Techni

physi

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

L. inw. 30066

Kdn., Czapskich 4 — 678. I. XII. 52. 10.000

VON

Dr. Kurt Arndt.

1907. Preis Mk. 7.—, geb. Mk. 8.—.

Grundbegriffe  
der höheren Mathematik  
für Chemiker

VON

Dr. Kurt Arndt.

1905. Preis cartoniert Mk. 1.50.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000296941