

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

~~1~~ ~~26~~

L. inw. ....

hen

Allgemeine  
und  
physikalische Chemie

VON

Prof. Dr. Max Rudolphi

15199332 3899756

# Sammlung

# Göfchen

Unser heutiges Wissen  
in kurzen, klaren,  
allgemeinverständlichen  
Einzeldarstellungen

Jede Nummer in eleg. Leinwandband 80 Pf.

---

G. J. Göfchen'sche Verlagshandlung, Leipzig

---

Zweck und Ziel der „Sammlung Göfchen“ ist, in Einzeldarstellungen eine klare, leichtverständliche und übersichtliche Einführung in sämtliche Gebiete der Wissenschaft und Technik zu geben; in engem Rahmen, auf streng wissenschaftlicher Grundlage und unter Berücksichtigung des neuesten Standes der Forschung bearbeitet, soll jedes Bändchen zuverlässige Belehrung bieten. Jedes einzelne Gebiet ist in sich geschlossen dargestellt, aber dennoch stehen alle Bändchen in innerem Zusammenhange miteinander, so daß das Ganze, wenn es vollendet vorliegt, eine einheitliche systematische Darstellung bilden dürfte.

---

Ein aus  
Numme

erschienenen  
Bändchens

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000295824

# Kleine Bibliothek zur Chemie und Chemischen Technologie

aus der Sammlung Göschen.

Jedes Bändchen in Leinwand gebunden 80 Pfennig.

---

**Geschichte der Chemie** von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart. 2 Bände. Nr. 264 und 265.

**Anorganische Chemie** von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 37.

**Metalloide (Anorganische Chemie I)** von Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Kgl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 211.

**Metalle (Anorganische Chemie II)** von Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Kgl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 212.

**Organische Chemie** von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 38.

**Chemie der Kohlenstoffverbindungen** von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. 4 Bde. Nr. 191—194.

**Analytische Chemie** von Dr. Johannes Hoppe. 1. u. 2. Bd. Nr. 247 u. 248.

**Maßanalyse** von Dr. Otto Röhm in Stuttgart. Nr. 221.

**Technisch-Chemische Analyse** von Dr. G. Lunge, Professor an der Eidgenöss. Polytechn. Schule in Zürich. Mit 16 Abbildungen. Nr. 195.

**Stereochemie** von Dr. E. Wedekind, Professor an der Universität Tübingen. Mit 34 Abbildungen. Nr. 201.

**Allgemeine und physikalische Chemie** von Dr. Max Rudolphi, Professor an der Technischen Hochschule in Darmstadt. Mit 22 Figuren. Nr. 71.

**Elektrochemie** von Dr. Heinrich Danneel. I. Teil: Theoretische Elektrochemie u. ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. Mit 18 Fig. Nr. 252.

**Agrikulturchemie I: Pflanzenernährung** von Dr. Karl Grauer. Nr. 329.

**Das agrikulturchemische Kontrollwesen** von Dr. Paul Krische in Göttingen. Nr. 304.

**Physiologische Chemie** von Dr. med. A. Legahn in Berlin. 2 Bände. Mit 3 Tafeln. Nr. 240 und 241.

**Allgemeine chemische Technologie** von Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg. Nr. 113.

**Brauereiwesen I: Mälzerei** von Dr. Paul Dreverhoff, Direktor der Brauer- und Mälzerschule in Grimma. Mit 16 Abbild. Nr. 303.

**Anorganische chemische Industrie** v. Dr. Gust. Rauter i. Charlottenburg. 3 Bde. Mit 24 Tafeln. Nr. 205—207.

**Metallurgie** von Dr. Aug. Geitz. 2 Bde. Mit 21 Fig. Nr. 313 u. 314.

**Die Industrie der Silikate, der künstlichen Bausteine und des Mörtels** von Dr. Gustav Rauter. 2 Bde. Mit 24 Tafeln. Nr. 233 u. 234.

**Die Teerfarbstoffe** mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden von Dr. Hans Bucherer, Professor an der Kgl. Techn. Hochschule Dresden. Nr. 214.

**Das Wasser und seine Verwendung in Industrie und Gewerbe** von Dipl.-Ing. Dr. Ernst Lehrer. Mit 15 Abbildungen. Nr. 261.

---

Weitere Bände sind in Vorbereitung.



Sammlung Göschen

---

Allgemeine  
und  
physikalische Chemie

von

Professor Dr. Max Rudolphi

---

Zweite, verbesserte Auflage

Dritter Abdruck

---

Leipzig

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung

1907

326

Das Uebersetzungsrecht von der Verlagshandlung  
vorbehalten.

**BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA**

**KRAKÓW**  
**Literatur.**

- ~~1906~~ 1-301313
- Berthelot. Praktische Anleitung zur Ausführung thermochemischer Messungen. Leipzig 1893.
- Helm. Grundzüge der mathematischen Chemie. Leipzig 1894.
- Jahn, H. Die Grundsätze der Thermochemie. 2. Aufl. Wien 1892.
- Jahn, H. Grundriss der Elektrochemie. 2. Aufl. Wien 1905.
- Le Blanc. Lehrbuch der Elektrochemie. 3. Aufl. Leipzig 1903.
- Meyer, Lothar. Grundzüge der theoretischen Chemie. Leipzig 1902. 3. Aufl.
- Nernst. Theoretische Chemie. Stuttgart 1903. 4. Aufl.
- Oettel. Elektrochemische Übungsaufgaben. Halle 1897.
- Ostwald. Grundriss der allgemeinen Chemie. Leipzig 1899. 3. Aufl.
- Ostwald. Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2 Bände. Leipzig 1903. 2. Aufl.
- Ostwald-Luther. Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen. Leipzig 1902. 2. Aufl.
- Planck. Grundriss der allgemeinen Thermochemie. Breslau 1893.
- Rössing. Einführung in das Studium der theoretischen Chemie. München und Leipzig 1890.

**Akc. Nr.** 30149

# Inhalt.

	Seite
<b>Einleitung</b> . . . . .	
Gesetz der Erhaltung der Kraft — Gesetz der Erhaltung des Stoffes . . . . .	7
<b>Allgemeine Chemie</b> . . . . .	
Chemische Verbindung und mechanisches Gemenge — Element — Atom — Molekül — Symbole der Elemente — Atomgewichte — Einheit derselben — Bestimmung derselben — Tabelle der Atomgewichte der Elemente — Gesetz der multiplen Proportionen — . . . . .	9
Die 3 Aggregatzustände — der gasförmige Zustand — das Boyle-Mariotte'sche Gesetz — das Gay-Lussac-Dalton'sche Gesetz — Absoluter Nullpunkt — . . . . .	15
Volumverhältnisse chemischer Verbindungen — Dichte chemischer Verbindungen im Gaszustande — Dampfdichtebestimmungen — (nach Dumas — Gay-Lussac und v. Hofmann — V. Meyer) — Dampfdichten von Verbindungen . . . . .	18
Avogadro's Regel — Berechnung von Dampfdichten aus den Molekulargewichten . . . . .	24
Abnorme Dampfdichten — Dissociation der Gase . . . . .	25
Kinetische Theorie der Gase — Mittlere Geschwindigkeiten, der Gase — Zustandsgleichung der Gase . . . . .	26
Spezifische Wärmen der Gase ( $c_p$ und $c_v$ ) — Molekulärwärmen — Bestimmung von $c_p/c_v$ . . . . .	31
Flüssigkeiten — Oberflächenspannung und innere Reibung — Kritische Daten (Temperatur, Druck und Volum) . . . . .	36
Molekulare Verdampfungswärmen — Siedepunkte — Dampfdruck-, Siedepunkts- und Schmelzpunktsregelmässigkeiten — Molekularvolumen und Atomvolumen . . . . .	39
Fester Aggregatzustand — Schmelzpunkt — Sublimation — Sublimationswärme — Ueberkaltung . . . . .	42
Amorpher und krystallisierter Zustand — Geometrische Krystallographie — die Krystalssysteme — Zwillingskrystalle — Isomorphismus — Polymorphismus . . . . .	44

Molekularvolumen fester Körper — Spezif. Wärme fester Körper Atomwärmen — Molekularwärmen — Berechnung derselben für Verbindungen — Abweichende Atomwärmen — . . .	48
Lösungen — Gase in Gasen — Diffusion — Gase in Flüssigkeiten — Absorption — Henrys Absorptionsgesetz — . . .	52
Flüssigkeitsgemische — Lösungen fester Körper — Gesättigte, ungesättigte, verdünnte Lösungen . . . . .	54
Osmotischer Druck — Dampfdruckerniedrigungen von Lösungen — Siedepunktserhöhungen — Molekulargewichtsbestimmungen aus Siedepunktserhöhungen und Gefrierpunkterniedrigungen — Dissociation in Lösungen — Kolloidale Lösungen — Dialyse — Dichte von Lösungen . . . . .	56
Lichtbrechung — in festen Körpern — in flüssigen Körpern — Spezifisches Brechungsvermögen — Molekularrefraktion — Atomrefraktion . . . . .	63
Polarisation des Lichts — Drehung der Polarisations-ebene — asymmetrisches Kohlenstoffatom — Magnetische Drehung der Polarisations-ebene — Molekularrotation . . . . .	72
Absolute Grösse und absolutes Gewicht der Moleküle — . . . . .	77
Periodisches System und Wertigkeit der Elemente . . . . .	78
Chemische Verwandtschaft oder Affinität — Chemischer Umsatz — Einfacher Umsatz — Geschwindigkeit des Umsatzes — Katalyse — Zuckerinversion — Doppelter Umsatz — Umkehrbare Reaktionen . . . . .	83
Gleichgewichtszustand — Guldberg und Waage's Gesetz der Massenwirkung — Experimentelle Prüfung desselben — Gleichgewicht zwischen einem festen Körper und einem Lösungsmittel . . . . .	88
Dissociationserscheinungen — Aenderung der Gleichgewichtszustände bei Temperatur- und Druckänderungen — . . . . .	92
Affinitätskoeffizienten — Bestimmung derselben — Abhängigkeit derselben von der Natur und Konstitution der Stoffe . . . . .	94
<b>Thermochemie</b> . . . . .	
Geschichtliches — Princip der Konstanz der Wärmesummen . . . . .	96
Thermochemische Reaktionsgleichungen — . . . . .	98
<b>I. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie</b> Thermochemische Kalorie — Temperaturzählung — Aeusserer Arbeit in Wärmemass — Berücksichtigung derselben — . . . . .	99
Thermochemische Schreibweise — . . . . .	107
Bunsen's Eiskalorimeter — das Verbrennungskalorimeter — Kalorimetrische Bombe — Mahler'sche Granate — . . . . . Verbrennungswärmen . . . . .	109



	Seite
Berechnung der Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe	114
Bildungswärmen . . . . .	117
Das Kalorimeter — Wärmeaustausch . . . . .	118
Lösungswärmen (molekulare) — Lösungswärmen gasförmiger, flüssiger, fester Stoffe — Dissociationswärmen	119
Hydratationswärmen — Berechnung derselben — Mischungswärmen und Verdünnungswärmen — Reaktionswärmen —	121
Neutralisationswärmen — Bestimmung derselben — Neutralisationsvorgang . . . . .	126
II. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie — Berthelot's Princip des Arbeitsmaximums — Gültigkeit desselben . . . . .	130
<b>Photochemie</b> . . . . .	
Umwandlung chemischer Energie in Lichtenergie . . . . .	132
Lichtemission — Spektralanalyse . . . . .	132
Gesetzmässigkeiten in der Verteilung von Spektrallinien	133
Kirchhoff'sches Gesetz — Absorptionsspektren . . . . .	134
Chemische Umsetzungen in Folge der Einwirkung des Lichts . . . . .	135
Entwicklung der Photographie — das Collodiumverfahren — Bromsilbergelatineplatten — der Kopirprozess	135
Wirkung des Lichts auf den Lebens- und Athmungsprocess der Tiere und Pflanzen — Umwandlung chemischer Elemente u. Verbindungen durch Einwirken des Lichts —	137
Aktinometer — Chlorsilber-, Chlorknallgas-, Quecksilber-Aktinometer — Elektrochemisches Aktinometer —	138
Photochemische Induktion — Photochemische Extinktion — Gesetze der photochemischen Wirkung — Chemische und optische Sensibilisatoren . . . . .	142
<b>Elektrochemie</b> . . . . .	
Geschichtliches — Spannungsreihe — Leiter erster und zweiter Klasse — . . . . .	144
Galvanische Elemente — galvanische Batterie — Element von Bunsen, Grove, Daniell, Clark, Leclanché — das Chromsäure Element — Trockenelemente —	
Schaltung von Elementen — . . . . .	146
Elektromotorische Kraft — Intensität — Widerstand — Ohm'sches Gesetz . . . . .	150
Galvanische Polarisation — Polarisationsstrom — . . . . .	151
Sekundäre Elemente — Akkumulatoren — Planté'sches Element — Tudor-Akkumulatoren — . . . . .	151

	Seite
Umwandlung elektrischer in chemische Energie . . . . .	152
Elektrolyte — Elektrolytische Dissociation — Hydrolyse — Elektrolyse — Grundgesetze der Elektrolyse —	152
Voltameter — Silber-Voltameter — Kupfer-Voltameter — Wasser-Voltameter — Knallgas-Voltameter — . . .	156
Vorgang im Element — Widerstandsmessung — Spezifischer Widerstand — Spezifische Leitfähigkeit — . . . .	158
Äquivalent — Leitvermögen von Elektrolyten (Molekular-Leitvermögen) — Bestimmung desselben —	159
Wheatstone-Kirchhoff'sche Brücke — Widerstandsgefäße — Widerstandskapazität . . . . .	161
Leitfähigkeit des Lösungsmittels — des Wassers — Aenderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur — Aenderung derselben mit der Verdünnung — Leitfähigkeit unendlich verdünnter Lösungen . . . . .	164
Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen — Absolute Geschwindigkeit der Ionen — . . . . .	167
Dissociationsgrad — Ostwalds Verdünnungsgesetz	170
Analyse durch Elektrolyse — Sekundäre Erscheinungen bei Elektrolysen — Synthese durch Elektrolyse — Darstellung von Jodoform — Quantitative Analyse durch Elektrolyse — Elektrolyse oxalsaurer Doppelsalze . . . . .	172
Reinmetallgewinnung auf elektrolytischem Wege — Kupfergewinnung . . . . .	177
Elektrolyse geschmolzener Substanzen — Aluminiumgewinnung . . . . .	178
Galvanostegie — Versilberung — Galvanoplastik	178
<b>Magnetisch-Chemische Erscheinungen . . . . .</b>	
Paramagnetische und diamagnetische Stoffe . . . . .	180
Magnetismus der Elemente — . . . . .	181
Magnetismus von Gasen und Flüssigkeiten . . . . .	181
Spezifischer Magnetismus chemischer Verbindungen — Magnetismus von Lösungen — Molekularmagnetismus — Atommagnetismus . . . . .	182
—————	
Alphabetisches Namen-Register . . . . .	184
Alphabetisches Sach-Register . . . . .	185

Motto: Die tiefgehende gegenseitige Berücksichtigung der physikalischen und chemischen Forschungen und Fortschritte liegt im eigenen Interesse der heranwachsenden naturwissenschaftlichen Generation. \*)

Nernst.

## Einleitung.

### Gesetz der Erhaltung der Energie. Gesetz der Erhaltung der Materie.

*Πάντα ῥεῖ* Alles fließt, alle Dinge sind in stetigem Flusse, in ununterbrochener Bewegung und Wandelung begriffen, so lautete das Grundprinzip der Heraklitischen Weltanschauung. Alles geht in andere Bildungen über, nichts bleibt sich gleich, allein der Prozess des Wechsels ist ewig, sagt Heraklit.

Den Wechsel der Dinge, ihre Umwandlungen in einander zu erkennen zu suchen, die diese beherrschenden Gesetzmässigkeiten zu ergründen, das ist die Aufgabe der Naturwissenschaften.

Für uns handelt es sich hier um die beiden Hauptzweige der Naturwissenschaften, um Physik und Chemie, um die Lehre von der Kraft und die Lehre vom Stoff.

Die Chemie beschäftigt sich mit der Materie oder vielmehr mit den Grundstoffen, aus denen die Materie

---

\*) In der Festrede gehalten am 2. Juni 1896 zur Einweihung des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie der Georgia Augusta zu Göttingen.

besteht. Sie sucht den Stoff in seine Grundbestandteile zu zerlegen, sie untersucht die Eigenschaften derselben, und sie erstrebt das Entstehen neuer Verbindungen durch Vereinigen der verschiedenen Grundstoffe an.

Die Physik beschäftigt sich mit der Umwandlung der verschiedenen Energiearten in einander, wie z. B. der elektrischen Energie in Wärmeenergie, und sucht die hierbei herrschenden Gesetzmässigkeiten aufzudecken und zu erkennen.

Zwei Grundgesetze, deren Gültigkeit heute unumstösslich feststeht, bilden die Grundmauern, auf denen die Lehrgebäude der Physik und Chemie sich aufbauen, das Gesetz von der Erhaltung der Energie und das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes. Der Stoff ist ewig und die Kraft ist unvergänglich.

*Bei allen chemischen Prozessen ist die Summe der in die Reaktion eintretenden Bestandteile stets gleich der Summe der sich bildenden Endprodukte.*

So lautet das Grundgesetz der Chemie. Es spricht die Anwendung des Gesetzes der Erhaltung des Stoffes auf die chemischen Reaktionen aus.

Bei den Reaktionen sind zwei entgegengesetzte Arten zu unterscheiden. Es handelt sich entweder darum, verschiedene Stoffe miteinander zu einem neuen, einheitlichen Körper zu vereinigen oder darum, zusammengesetzte Stoffe in ihre einfachsten Bestandteile zu zerlegen. Es handelt sich natürlich hier nur um Vereinigen und Zerlegen auf chemischem Wege, durch chemische Reaktionen, nicht aber um solches auf mechanischem Wege.

## Allgemeine Chemie.

### Chemische Verbindung und mechanisches Gemenge.

Mischt man zwei verschiedene Stoffe und mengt sie so gut durcheinander, dass sie eine einheitliche Substanz zu bilden scheinen, man hat es doch nur mit einer Mischung zu thun, keineswegs mit einer chemischen Verbindung. Eine chemische Verbindung ist dadurch bestimmt, dass die Teile, die sie zusammensetzen, immer nur in ganz bestimmten Verhältnissen zu einander stehen können. Bei einer mechanischen Mischung hingegen kann man das Verhältnis der Teile zu einander in jeder beliebigen Weise abändern. Eine mechanische Mischung ist aber auch kein einheitlicher Körper, der nur auf chemischem Wege verändert werden könnte, rein mechanische Hilfsmittel genügen, um sie wieder in ihre Teile zu zerlegen.\*) Um solche Gemische handelt es sich für uns nicht, hier kommen nur in Betracht die chemischen Verbindungen.

### Element. Atom. Molekül.

Zerlegt man eine chemische Verbindung, so gelangt man schliesslich zu Bestandteilen, deren weitere Zerlegung unmöglich ist, die sich jedenfalls bisher auf keine Weise mehr in einfachere Bestandteile haben trennen lassen. Man bezeichnet sie als Grundstoffe oder Elemente. Wir kennen deren etwa 70, aus denen sich alle Stoffe, die in der Natur vorkommen oder künstlich darstellbar sind, aufbauen. Die kleinsten Teilchen der Elemente, die auf keine Weise weiter geteilt werden können, die kleinsten Teilchen, die Ver-

\*) Vgl. Sammlung Göschen Nr. 37, Anorganische Chemie.

bindungen eingehen können, nennen wir **Atome**. Diese können sich nun sowohl mit anderen Atomen desselben Elementes wie solchen anderer Elemente vereinigen. Für sich allein sind die Atome im allgemeinen nicht existenzfähig. Das kleinste existenzfähige Teilchen Silber ( $\text{Ag}_2$ ) besteht nicht aus einem, sondern aus 2 Atomen Silber, man nennt den kleinsten für sich existenzfähigen Teil eines Elementes **Molekül**. Die Moleküle sind also im allgemeinen Atomkomplexe; das Silbermolekül eine Vereinigung von 2 Silberatomen, ein Silbernitratmolekül ( $\text{AgNO}_3$ ) ein Komplex von 5 Atomen.

### Symbole der Elemente.

#### Atomgewicht. Einheit der Atomgewichte.

Wie die Stenographie eine abgekürzte Schreibweise aller Sprachlaute bezweckt, so hat die Chemie ihre eigene abgekürzte symbolische Schreibweise, um alle Vorgänge kurz, genau und doch unzweideutig auszudrücken. Die Buchstaben ihres Alphabets, das aus den Elementen besteht, drückt sie nicht durch die Namen derselben, wie Silber, Gold, Eisen aus, sondern durch ein oder zwei Buchstaben, die zumeist die Anfangsbuchstaben der die Elemente in lateinischer Sprache bezeichnenden Worte sind. So bedeutet Fe (von ferrum) Eisen, Au (von aurum) Gold, Ag (von argentum) Silber. Diese Buchstaben bezeichnen zugleich ganz bestimmte Mengen dieser Elemente und zwar die kleinsten in Verbindungen vorkommenden Mengen, also **Atome**.

Au bedeutet also ein Atom Gold, Fe ein Atom Eisen, aber nicht nur ein Atom Gold, ein Atom Eisen, sondern ein Atomgewicht Gold resp. ein Atomgewicht Eisen, also die kleinste Gewichtsmenge Gold oder Eisen, mit der diese Elemente in Verbindungen eintreten können. Man kann diese Gewichtsmengen nicht absolut bestimmen, sondern nur relativ d. h. in Bezug auf den kleinsten in eine Verbindung eintretenden Gewichtsteil eines Elementes, dessen Gewicht man willkürlich festsetzt. Man hat sich bei dieser Wahl theils für den Wasserstoff entschieden und dessen Atomgewicht gleich 1 festgesetzt, weil sein Atomgewicht das kleinste ist unter denen aller Elemente, theils auch für den Sauerstoff.

In Bezug auf das Atomgewicht des Wasserstoffs, dieses gleich 1 gesetzt, wurde das des Sauerstoffs zu 15,96 bestimmt. Die hierauf bezüglichen Atomgewichtsbestimmungen sind noch in Gebrauch. Es kommen aber heutzutage diejenigen mehr auf, die auf Sauerstoff bezogen sind. Ein Grund, diese vorzuziehen, ist vorhanden. Das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs ist sehr schwer genau zu bestimmen, weil er äusserst schwierig genügend rein zu erhalten ist. Da das Verhältnis des Atomgewichts des Sauerstoffs zu dem des Wasserstoffs angenähert  $16 : 1$  ist, so hat man das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16 gesetzt.

### Bestimmung der Atomgewichte.

Es möge nun an einem einzigen Beispiel gezeigt werden, wie man die relativen Atomgewichte der übrigen Elemente bestimmt.

Glüht man Kupferoxyd, und leitet man einen Strom von Wasserstoffgas darüber, so entzieht der Wasserstoff dem Kupferoxyd den Sauerstoff, er reduziert, wie man sagt, das Kupferoxyd zu metallischem Kupfer und vereinigt sich mit dem Sauerstoff zu Wasser ( $H_2O$ ). Man fängt das Wasser auf und wägt dessen Menge. Sie sei 12,197 g, welche Menge seiner Zeit von Berzelius und Dulong, die diese Methode zuerst anwandten, erhalten wurde. Das Kupferoxyd, das vor und nach dem Versuch gewogen wurde, hatte an Gewicht 10,832 g verloren. So viel Sauerstoff war also dem Kupferoxyd entzogen. Es hatten sich also 10,832 g Sauerstoff mit  $(12,197 - 10,832 =)$  1,365 g Wasserstoff zu 12,197 g Wasser vereinigt. Setzt man nun die Masse des Sauerstoffs gleich 16, so können wir die Proportion aufstellen:

$$16 : x = 10,832 : 1,365,$$

und erhalten:

$$x = \frac{16 \times 1,365}{10,832} = 2,016.$$

Wenn nun in keiner wasserstoffhaltigen Verbindung weniger als 2,016 Gewichtsteile H gefunden wären, so würde das Atomgewicht desselben 2,016 sein. In anderen Verbindungen findet sich aber der Wasserstoff nur mit der halb so grossen Gewichtsmenge. Wir haben also im Wasser nicht eine Verbindung von 1 Atom Sauerstoff mit einem, sondern mit zwei Atomen Wasserstoff. Das Atomgewicht desselben ist also gleich  $x/2$ , also gleich 1,008 zu setzen.



**Tabelle der Elemente.**  
Internationale Atomgewichte 1907.

Sym- bol	Element	Atom- gewicht	Sym- bol	Element	Atom- gewicht
Ag <sup>*)</sup>	Silber	107,93	Ir	Iridium	193,0
Al	Aluminium	27,1	J	Jod	126,97
Ar	Argon	39,9	K	Kalium	39,15
As	Arsen	75,0	Kr	Krypton	81,8
Au	Gold	197,2	La	Lanthan	138,9
B	Bor	11,0	Li	Lithium	7,03
Ba	Baryum	137,4	Mg	Magnesium	24,36
Be	Beryllium	9,1	Mn	Mangan	55,0
Bi	Wismut	208,0	Mo	Molybdän	96,0
Br	Brom	79,96	N	Stickstoff	14,01
C	Kohlenstoff	12,00	Na	Natrium	23,05
Ca	Calcium	40,1	Nb	Niobium	94
Cd	Kadmium	112,4	Nd	Neodymium	143,6
Ce	Cerium	140,25	Ne	Neon	20
Cl	Chlor	35,45	Ni	Nickel	58,7
Co	Kobalt	59,0	<b>O</b>	<b>Sauerstoff</b>	<b>16,000</b>
Cr	Chrom	52,1	Os	Osmium	191
Cs	Cäsium	132,9	P	Phosphor	31,0
Cu	Kupfer	63,6	Pb	Blei	206,9
Er	Erbium	166	Pd	Palladium	106,5
Eu	Europium	152	Pr	Praseodymium	140,5
F	Fluor	19,0	Pt	Platin	194,8
Fe	Eisen	55,9	Ra	Radium	225
Ga	Gallium	70	Rb	Rubidium	85,5
Gd	Gadolinium	156	Rh	Rhodium	103,0
Ge	Germanium	72,5	Ru	Ruthenium	101,7
H	Wasserstoff	1,008	S	Schwefel	32,06
He	Helium	4,0	Sb	Antimon	120,2
Hg	Quecksilber	200,0	Sc	Skandium	44,1
In	Indium	115	Se	Selen	79,2

\*) Da wegen des Wechsels der deutschen Orthographie verschiedene Möglichkeiten für die alphabetische Anordnung bestehen, wurde die Tabelle von der internationalen Atomgewichtskommission alphabetisch nach den von der Orthographie unabhängigen Symbolen der Elemente geordnet.

Sym- bol	Element	Atom- gewicht	Sym- bol	Element	Atom- gewicht
Si	Silicium	28,4	Tu	Thulium	171
Sm	Samarium	150,3	U	Uran	238,5
Sn	Zinn	119,0	V	Vanadium	51,2
Sr	Strontium	87,6	W	Wolfram	184
Ta	Tantal	181	X	Xenon	128
Tb	Terbium	159,2	Y	Yttrium	89,0
Te	Tellur	127,6	Yb	Ytterbium	173,0
Th	Thor	232,5	Zn	Zink	65,4
Ti	Titan	48,1	Zr	Zirkonium	90,6
Tl	Thallium	204,1			

### Gesetz der multiplen Proportionen.

*Verbindet sich ein Element mit einem anderen in mehreren Verhältnissen, so stehen die Massen desselben zu einander in einfachen, rationalen Verhältnissen.*

Dieses ist das zweite wichtige Gesetz der Vereinigung chemischer Elemente miteinander, das Gesetz der multiplen Proportionen. Es entdeckt zu haben, ist Daltons Verdienst.

Es besagt, wenn sich ein Element mit einem anderen in mehreren Verhältnissen verbindet, so stehen die Massen desselben zu einander in Verhältnissen wie 1:2:3:4 u. s. w.

Sauerstoff vereinigt sich z. B. mit Stickstoff wie mit Schwefel in verschiedenen Verhältnissen zu Verbindungen. So vereinigen sich z. B.:

12 Gewichtst. C	sowohl mit	16 Gewichtst. O,	als auch
12	" C	" 2 × 16	" O, und
32,06	" S	" 2 × 16	" O, als auch
32,06	" S	" 3 × 16	" O.

Die Gewichtsmengen des Sauerstoffs, die sich mit einem Kohlenstoffatom vereinigen, stehen also im Verhältnis 1:2, die Gewichtsmengen, die sich mit einem Schwefelatom vereinigen, im Verhältnis 2:3 zu einander. Die Gewichtsmengen, in denen sich die Elemente vereinigen, verhalten sich zu einander wie ihre Atomgewichte, oder wie ganze Vielfache derselben.

### Die drei Aggregat-Zustände.

Alle Elemente, überhaupt alle Naturkörper lassen sich nach ihrem Aggregatzustande in drei Klassen sondern, in gasförmige, flüssige und feste oder (wie neuerdings vorgeschlagen wird) krystallisierte Körper. Die meisten Körper lassen sich durch Temperaturänderungen aus einem Aggregatzustand in den anderen überführen. Von vielen Stoffen sind alle drei Aggregatzustände bekannt; erwähnt seien von den Elementen der Schwefel, der in krystallisiertem Zustande in der Natur vorkommt, leicht schmelzbar und auch leicht in den gasförmigen Zustand überzuführen ist, von den Verbindungen das Wasser ( $H_2O$ ). Letzteres in seinen drei Aggregatzuständen kennen zu lernen, hat jeder schon Gelegenheit gehabt.

### Die Gase.

#### Boyle-Mariotte'sches Gesetz.

Während wir an den Krystallen nicht nur Regelmässigkeit der Form, sondern häufig auch die schönen Farben derselben mit Bewunderung wahrnehmen, sehen wir die Gase, da sie zum grössten Teil farblos sind, meist überhaupt nicht. Im Gaszustande erfüllt ein

Körper zudem jedes beliebige Volumen, jeden Raum, den man ihm darbietet, gleichmässig aus.

Lässt man aber auf eine beliebige Gewichtsmenge eines Gases bei einer bestimmten Temperatur  $t$  einen Druck  $p$  einwirken, so nimmt das Gas ein bestimmtes Volumen  $v$  ein. Ändert man den Druck, so ändert sich gleichzeitig das Volumen, welches die Gasmenge einnimmt. Wächst der Druck, so nimmt das Volumen ab; nimmt der Druck ab, so wächst das Volumen. Es nehme ein Gas bei der Temperatur  $t$  unter dem Drucke  $p$  ( $= 4$  Atmosphären) ein Volumen  $v$  (von 4 Litern) ein. Geht der Druck auf 2 Atmosphären ( $= p_1$ ) herab, so nimmt das Volum um weitere 4 Liter (es ist jetzt also  $v_1 = 8$  Liter) zu. Das Volumen wird aber halb so gross, also gleich 2 Litern ( $= v_2$ ), wenn der Druck sich verdoppelt und auf 8 Atmosphären ( $= p_2$ ) anwächst. Bilden wir in den 3 Fällen das Produkt aus Druck und Volum, so erhalten wir:

$$p v, p_1 v_1, p_2 v_2 \text{ resp. } 4 \times 4, 2 \times 8, 8 \times 2 \text{ oder} \\ 16 = 16 = 16 \text{ und demnach } p v = p_1 v_1 = p_2 v_2.$$

Das diesem Verhalten aller Gase zu Grunde liegende Boyle-Mariotte'sche Gesetz lautet in allgemeiner Fassung:

*Bei konstanter Temperatur ist das Produkt aus Druck und Volumen einer Gasmasse konstant* oder

*Bei konstanter Temperatur stehen die Volumina einer Gasmasse in umgekehrtem Verhältnisse zu einander wie die zugehörigen Drucke.*

In Form von Gleichungen geschrieben, haben wir also:  $v p = v_1 p_1$  oder  $v_1 : v = p : p_1$ .

## Gay-Lussac-Dalton'sches Gesetz.

Normaldruck. Ausdehnungskoeffizient. Spannungskoeffizient. Absoluter Nullpunkt.

Gay-Lussac und Dalton machten nun gleichzeitig die weitere Entdeckung, dass

*bei gleichen Temperaturänderungen das Volum eines Gases (wenn man den Druck konstant erhält), resp. (wenn man das Volum konstant erhält) der Druck desselben um einen bei allen Gasen gleichen Betrag wächst.*

Diese Zunahme beträgt für eine Temperaturerhöhung von  $1^\circ$  für das Volum 1 (bei konstantem Druck)  $\frac{1}{273}$  oder 0,00367 des Volums bei  $0^\circ$ , ebensoviel bei konstantem Volum für den Druck. Als Normaldruck gilt der einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe bei  $0^\circ$ . Für einen Quadratcentimeter ist derselbe gleich dem Gewicht einer 760 mm hohen Quecksilbersäule von 100 qmm Querschnitt, also gleich 1033 g.

Die Volumzunahme  $\alpha$  pro  $1^\circ$  bezeichnet man als Ausdehnungskoeffizienten, die Druckzunahme  $\alpha$  als Spannungskoeffizienten eines Gases. Wir können daher folgende Gleichungen aufstellen, die ohne nähere Erklärungen verständlich sein werden:

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t) = v_0 (1 + 0,00367 t),$$

wenn der Druck konstant erhalten wird, und

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t) = p_0 (1 + 0,00367 t),$$

wenn das Volum konstant erhalten wird, und

$$(p v)_t = p_0 \cdot v_0 (1 + \alpha t) = p_0 \cdot v_0 (1 + 0,00367 t),$$

wenn sich Druck und Volum gleichzeitig ändern, also das Produkt aus Druck und Volum die entsprechende Änderung  $\alpha$  pro  $1^\circ$  erfährt.

Messen wir nun die Temperatur durch Zählen der Temperaturgrade von  $273^{\circ}$  unter Null, vom sogenannten absoluten Nullpunkt ab, und ersetzen wir in unserer letzten Gleichung  $t$  durch  $T$ , so müssen wir dafür schreiben  $T - 273$  ( $=t$ ), erhalten also

$$p v = p_0 v_0 \left(1 + \alpha (T - 273)\right) = p_0 v_0 \left(1 + \frac{T - 273}{273}\right),$$

$p v = \frac{p_0 v_0}{273} T$  resp.  $p v = R T$ , wenn wir die Konstante  $\frac{p_0 v_0}{273} = R$  setzen.

Der absolute Nullpunkt ( $-273^{\circ}$ ) ist dadurch charakterisiert, dass ein auf diese Temperatur abgekühltes Gas gar keinen Raum einnimmt; sein Volumen ist gleich Null, da ja bei Abkühlung der Temperatur eines Gases unter  $0^{\circ}$  das Volum desselben pro  $1^{\circ}$  um  $\frac{1}{273}$  abnimmt. Dies ist aber nur ein angenommener idealer Grenzfall. Wir wissen nicht, ob das Gesetz für so tiefe Temperaturen noch Gültigkeit hat. Der Gültigkeit der Temperaturzählung von  $-273^{\circ}$  ab thut dieser Umstand natürlich keinen Abbruch. Ueberhaupt zeigt das Verhalten der Gase kein strenges Innehalten obiger Gesetzmässigkeiten. So lassen sich Gase, welche dem Punkte der Umwandlung in Flüssigkeiten nahe sind, im allgemeinen stärker zusammendrücken, als der zu erwartenden Gesetzmässigkeit entspricht.

#### Volumverhältnisse chemischer Verbindungen.

Streng gültig hat sich aber das gleichfalls von Gay-Lussac aufgestellte Gesetz erwiesen, dass

*nov Gasen, die sich miteinander verbinden, stets in*

*einfachem rationalem Zahlenverhältnisse stehende Volumina in Reaktion treten, und dass*

*das Volum des hierbei entstandenen Stoffes, wenn dieser ebenfalls gasförmig ist, zu dem der ursprünglichen Gase gleichfalls in rationalem Verhältnisse steht.*

So geben 1 Vol. gasförmigen Chlors (Cl) und 1 Vol. Wasserstoff (H) 2 Vol. Chlorwasserstoff (HCl); 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Wassergas; 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Ammoniakgas. Man erhält also bei der Vereinigung von 2 Litern Wasserstoffgas mit 1 Liter Sauerstoffgas 2 Liter Wassergas.

### Dampfdichte.

Die Dichten chemischer Verbindungen im Gaszustande kann man hiernach berechnen, sofern man diejenigen der in Reaktion tretenden Gase resp. der gasförmigen Elemente und die Volumverhältnisse bei der Reaktion kennt. Dies geschieht dann in gleicher Weise, wie man etwa das spezifische Gewicht irgend einer Legierung berechnet, wenn man die spezifischen Gewichte der diese bildenden Metalle und deren Mengenverhältnis zu einander kennt.

Das spezifische Gewicht der Gase ist ebenso eine Verhältniszahl wie das Atomgewicht. Handelt es sich dort um das Verhältnis des Atomgewichtes eines beliebigen Elements zu demjenigen des als Vergleichselement angenommenen, so kommt es hier darauf an, das Verhältnis der spezifischen Gewichte der Gase zu dem eines Normalgases zu bestimmen. Auch hier gilt es wieder die Frage, welches Gas man sich für entscheiden

soll. Nach dem Vorgange der Physiker hat man sich hier für atmosphärische Luft entschieden, obwohl diese keine chemische Verbindung, sondern ein Gemisch wechselnder Zusammensetzung ist. Am passendsten wäre es wohl gewesen, ein Element in gasförmigem Zustande, auch hier vielleicht den Sauerstoff zu wählen, wie dies angebahnt wird. Man setzt also jetzt das spezifische Gewicht der Luft gleich 1 und bezieht darauf das spezifische Gewicht aller Gase.

Als spezifisches Gewicht eines festen Körpers bezeichnet man das Verhältnis der Masse desselben zu der Masse des gleichen Volumens Wasser von 4°. Das spezifische Gewicht eines Gases giebt das Verhältnis des Gewichtes eines Gasvolumens zu dem des gleichen Volumens atmosphärischer Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck. Dies Verhältnis bleibt konstant, wenn man Temperatur oder Druck beider Gase gleichmässig ändert; denn die dadurch hervorgerufenen Veränderungen der Volumina, als auch der Massen und Gewichte sind für beide Gase dieselben, wie aus dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz hervorgeht.

Für das spezifische Gewicht eines Gases ist die Bezeichnung „Dampfdichte“ gebräuchlich. Man bestimmt die Dampfdichten nach folgenden Methoden.

### Dampfdichtebestimmungen.

#### I. Die Dumas'sche Methode.

Ein gut getrockneter Glasballon von etwa 100 bis 300 ccm Inhalt mit angeschmolzenem Glasrohr mit



ausgezogener Spitze (Fig. 1) wird mit einigen Grammen der betreffenden Substanz beschickt. Man lässt dann den Ballon in eine Flüssigkeit (gewöhnlich Wasser) eintauchen und erhitzt diese bis auf etwa  $20^{\circ}$  über den Siedepunkt der zu verdampfenden Substanz. Die Substanz verdampft im Kolben, sie strömt aus der Oeffnung aus. Sobald das Ausströmen aufhört, schmilzt man das ausgezogene Rohr zu und liest Temperatur und Barometerstand ab. Man wägt nun den mit Gas gefüllten Kolben, den man vorher leer gewogen hat, und liest wiederum Temperatur und Druck ab. Die Gewichts-differenz beider Wägungen giebt das Gewicht der Gasmenge. Um das Volum derselben zu erhalten, füllt man jetzt den Ballon mit Wasser von bekannter Temperatur, also auch von bekanntem spezifischem Gewicht. Die Differenz der dritten und ersten Wägung durch das spezifische Gewicht des Wassers dividiert giebt den Rauminhalt des Ballons d. h. das Volum der Gasmasse. Diese Grösse mit dem spezifischen Gewicht der Luft multipliziert giebt das Gewicht des gleichen Volumens atmosphärischer Luft. Die Daten zur Berechnung der Dampfdichte des betreffenden Gases sind somit jetzt vorhanden.



Fig. 1.

## II. Gay-Lussac-Hofmann'sche Methode.

In einem kleinen, etwa 2 ccm fassenden Fläsch-

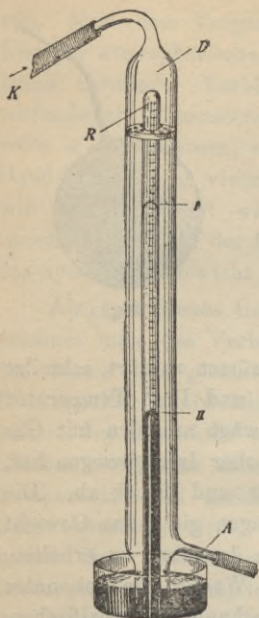


Fig. 2.

chen, das zuerst leer gewogen wird, wägt man eine kleine Menge der zu vergasenden Flüssigkeit ab und bringt dasselbe dann unter Quecksilber in die kalibrierte Röhre *R*. Es steigt sofort und schwimmt in der Röhre auf der Quecksilbermasse. Leitet man nun von einem Kesselchen (*K*) die Dämpfe einer siedenden Flüssigkeit in das Rohr *D*, welches die Röhre *R* umgiebt, so erhitzt sich diese auf die Temperatur der siedenden Dämpfe; bei Wasserdämpfen also auf  $100^{\circ}$ , bei Amylalkohol auf  $130^{\circ}$ . Die Temperatur dieser Dämpfe muss etwas höher liegen als der Siedepunkt der in dem Fläschchen befindlichen Substanz. Diese verdampft. Stand das Quecksilber bisher bis zur Höhe *I*, so sinkt es jetzt bis zur Stellung *II*, da die verdampfende Substanz sich ausdehnt und das Quecksilber zurückdrängt. Das Volum, welches die Substanz erfüllt, kann man an der Teilung der Röhre direkt ablesen. Es sei  $v$ . Das Gewicht des gleichen Luftvolumens ist  $v \cdot \lambda$ , wenn  $\lambda$  das spezifische Gewicht der Luft bei der betreffenden Temperatur bezeichnet. Das Gewicht der verdampften Flüssigkeit sei  $m$ . Das spe-

chen, das zuerst leer gewogen wird, wägt man eine kleine Menge der zu vergasenden Flüssigkeit ab und bringt dasselbe dann unter Quecksilber in die kalibrierte Röhre *R*. Es steigt sofort und schwimmt in der Röhre auf der Quecksilbermasse. Leitet man nun von einem Kesselchen (*K*) die Dämpfe einer siedenden Flüssigkeit in das Rohr *D*, welches die Röhre *R* umgiebt, so erhitzt sich diese auf die Temperatur der siedenden Dämpfe; bei Wasserdämpfen also auf  $100^{\circ}$ , bei Amylalkohol auf  $130^{\circ}$ . Die Temperatur dieser Dämpfe muss etwas höher liegen als der Siedepunkt der in dem Fläschchen be-

zifische Gewicht derselben im Gaszustande ist dann

$$d = \frac{m}{v \cdot \lambda}.$$

### III. Methode nach Victor Meyer.

Die Substanz wird in ein dünnes, vorher leer gewogenes Glasröhrchen eingeschmolzen. Wägt man nun das ganz gefüllte Gläschen wiederum, so kennt man die Menge derselben. Der eigentliche Apparat besteht aus einem langen, in seinem unteren Teile stark erweiterten Glasrohr. An dem oberen Ende ist ein enges Gasentbindungsrohr angeschmolzen. Das Glasrohr wird im Dampfbade auf konstante Temperatur gebracht und danach das Glasröhrchen mit der Substanz schnell hineingebracht. Die Temperatur des Dampfbades muss über dem Siedepunkt der Substanz liegen. Diese wird sich dann ausdehnen, das Glasröhrchen, in dem sie sich befindet, zersprengen und verdampfen. Der sich bildende Dampf wird aus dem Glasrohr ein gleiches Volumen Luft verdrängen. Diese kann nur durch das Gasentbindungsrohr entweichen und wird über Wasser in einem Messcylinder aufgefangen.

Geeignet sind Dampfbäder von Wasser, Anilin oder Schwefel, die Temperaturen von  $100^{\circ}$ ,  $183^{\circ}$  und  $448^{\circ}$  geben.

#### Dampfdichten von Verbindungen.

Die Dampfdichten gasförmiger Verbindungen lassen sich leicht aus denen der Elemente berechnen. Es sei die Dichte des Wasserstoffs gleich 0,0693, die des Chlors zu 2,4502 gefunden worden. Die Volumverhältnisse bei der Bildung von Chlorwasserstoff

haben wir eben besprochen. Wir wissen, dass bei der Vereinigung von einem Volum Wasserstoff im Gewicht von 0,0693 g mit einem Volum Chlor (Gew. 2,4502 g) 2 Volume Chlorwasserstoff im Gewichte von 2,5195 g entstehen. Demnach wiegt ein Volum Chlorwasserstoff 1,2597 g, das gleiche Luftvolumen 1 g; das spezifische Gewicht des Chlorwasserstoffs ist also gleich 1,2597.

### Avogadro's Regel.

#### Berechnung von Dampfdichten.

Um die Gay-Lussac'sche Entdeckung ungezwungen erklären zu können, stellte Avogadro den Satz auf, dass *alle Gase unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes in gleichen Volumteilen die gleiche Anzahl Moleküle enthalten.*

Dieser Satz spricht kein Gesetz aus, sondern nur eine Hypothese, deren Nützlichkeit sich aber sehr häufig erwiesen hat.

Nehmen wir nun an, dass in einem Volum Wasserstoffgas die gleiche Anzahl Wasserstoffmolekeln vorhanden sind wie Sauerstoffmolekeln in dem gleichen Sauerstoffvolum, so stehen die Gewichte der Molekeln dieser beiden Gase zu einander im Verhältnis ihrer spezifischen Gewichte oder anders ausgedrückt:

*Die Molekulargewichte gasförmiger Stoffe stehen in demselben Verhältnis zu einander wie ihre spezifischen Gewichte.*

Die spezifischen Gewichte gasförmiger Stoffe, die Dampfdichten derselben, sind hiernach für alle möglichen Verbindungen leicht zu berechnen, wenn man deren Zusammensetzung kennt. Man muss zu diesem

Zwecke nur die Dampfdichte eines einzigen Elementes, z. B. des Sauerstoffs (1,1056) kennen. Das Molekulargewicht des Sauerstoffs ist 32, das Molekulargewicht jeder anderen Verbindung, deren Konstitution wir kennen, berechnen wir, indem wir für jedes Atom das Atomgewicht einsetzen. Nehmen wir wie vorher Chlorwasserstoff, so haben wir, da  $H=1,01$ ,  $Cl=35,45$  zu setzen ist, dessen Molekulargewicht gleich 36,46. Wir können die Proportion aufstellen:

$$32:36,46=1,1056:x \text{ und erhalten } x=1,2597.$$

Die Dampfdichte des Chlorwasserstoffs ist demnach 1,2597 d. h. Chlorwasserstoff 1,2597 mal so schwer wie atmosphärische Luft.

#### Abnorme Dampfdichten. Dissociation der Gase.

Während im allgemeinen die Dampfdichtebestimmungen die Annahme der Avogadro'schen Hypothese rechtfertigten, hat sich bei einigen derselben ein scheinbarer Widerspruch dagegen gezeigt, den aufzuklären aber vollauf gelungen ist. Es wurden einige Dampfdichten kleiner, andere grösser gefunden, als der Avogadro'schen Regel entsprach. Das bekannteste Beispiel hierfür bietet das Chlorammonium ( $NH_4Cl$ ). Die Dichte des Salmiakdampfes wurde zu 1,01 gefunden. Berechnen wir dieselbe aus der Gleichung

$O_2:NH_4Cl=1,1056:x$  oder  $32:53,49=1,1056:x$ , so finden wir aber  $x=1,845$ . Es gelang nun nachzuweisen, dass das Chlorammonium im gasförmigen Zustande zum grossen Teil in seine Komponenten  $NH_3$  und  $HCl$  zerfallen ist. Durch diesen Zerfall verdoppelt sich natürlich die Zahl der Molekeln und eben-

so das Volum. Jede Molekel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  giebt ja beim Zerfall eine solche  $\text{HCl}$  und eine  $\text{NH}_3$ . Bei Verdoppelung des Volums würde die Dichte natürlich nur halb so gross werden als die ursprüngliche. Etliche Molekeln sind aber noch unzerfallen vorhanden, woraus sich der etwas grössere beobachtete Wert als 0,922 für  $x$  erklärt. Solche Dampfdichten bezeichnet man als *abnorme Dampfdichten*, den Zerfall der Moleküle als *Dissociation*. Auch der umgekehrte Fall kommt vor, nämlich dass sich mehrere Moleküle zu Molekülkomplexen vereinigen. Vereinigen sich 2 oder 3 Moleküle zu einem Komplex, so muss natürlich das Volum auf die Hälfte oder ein Drittel seiner ursprünglichen Grösse zurückgehen. Eine solche Vereinigung mehrerer Moleküle tritt bei einigen Gasen ein, wenn ihre Temperatur sich mehr dem Siedepunkt nähert. Während die Dampfdichte des Schwefels für Dampf von etwa  $1000^\circ$  den erwarteten Wert 2,2 aufwies, wurde dieselbe gegen  $500^\circ$  etwa dreimal so gross gefunden. Spricht der erste Wert für die Annahme eines aus 2 Atomen bestehenden Moleküls ( $\text{S}_2$ ) bei  $1000^\circ$ , so muss man nach dem Wert der Dampfdichte für  $500^\circ$  im Molekül 6 Atome vereinigt annehmen ( $\text{S}_6$ ).

### Kinetische Theorie der Gase.

Die Avogadro'sche Regel hat auch durch die kinetische Gastheorie eine Bestätigung erfahren. Diese bezweckt, das übereinstimmende, einfache Verhalten der Gase auf theoretischem Wege als notwendig abzuleiten. Wir denken uns eine Gasmasse bestehend aus lauter kleinsten Teilchen, den Molekülen, die räum-

lich alle von einander getrennt sind. Entsprechend dem Ausdehnungsbestreben der Gase müssen wir uns diese Molekeln in ständiger Bewegung denken, die überall dieselbe ist. Schliessen wir ein Gas in einen bestimmten Raum, in irgend ein Gefäss ein, so müssen fortwährend Gasmoleküle gegen die Wände desselben anstossen und zurückprallen. Der Druck, den ein Gas ausübt, beruht auf der Wirkung dieser Stösse. Es sei nun eine Gasmasse in einem Würfel von der Kante  $a$  eingeschlossen, das Volum desselben also  $v = a^3$ . Befinden sich in der Volumeinheit  $N$  Moleküle, so ist die Gesamtzahl derselben  $N a^3$ . Alle Moleküle bewegen sich mit derselben Geschwindigkeit, und zwar nach allen Richtungen. Dementsprechend bewegen sich  $\frac{N}{3} a^3$  Molekeln in der Richtung der Koordinate  $a_1$ ,  $\frac{N}{3} a^3$  in derjenigen von  $a_2$  und  $\frac{N}{3} a^3$  in der von  $a_3$ . Die ersten treffen bei ihren Bewegungen auf die Fläche  $a_2 a_3$ , die zweiten auf  $a_1 a_3$  und die dritten auf  $a_1 a_2$ . Sie prallen dann zurück, durchlaufen den Weg  $a_1$  (resp.  $a_2$  oder  $a_3$ ), stossen auf die gegenüberliegende Fläche und treffen wieder auf dieselben Flächen auf, nachdem sie auf dem Rückwege den Weg  $a$  zum zweiten Male zurückgelegt haben. Jedes Molekül der ersten Gruppe stösst also wieder auf die Fläche  $a_2 a_3$ , nachdem es die Wege  $2a$ ,  $4a$ ,  $6a$  u. s. w. zurückgelegt hat. Legt es den Weg  $2a$  mit der Geschwindigkeit  $u$  in der Zeit  $t$  zurück, so stösst es in der Zeiteinheit  $\frac{u}{2a}$  mal auf die Wand  $a_2 a_3$  auf. Es ist ja  $u \cdot t = 2a$ ,  $t = \frac{2a}{u}$ , also

$\frac{1}{t} = \frac{u}{2a}$ . Die Wirkung einer in der Richtung  $a_1$  sich bewegendes Molekel von der Masse  $m$  ist gleich  $2mu$ ; denn beim Aufstossen auf die Wand wird die Bewegungsgrösse  $mu$  abgegeben, beim elastischen Zurückprallen die gleiche, entgegengesetzte aufgenommen. Da jedes Teilchen in der Sekunde  $\frac{u}{2a}$  mal aufstösst, ist die Gesamtwirkung eines jeden Teilchens in dieser Zeit  $2mu \cdot \frac{u}{2a}$  oder  $\frac{mu^2}{a}$  und die Gesamtwirkung aller sich parallel der Richtung  $a_1$  gegen die Flächen  $a_2, a_3$  bewegendes Teilchen  $\frac{N}{3} mu^2 a^2$ . Diese Wirkung wird auf die Fläche  $a_2 a_3$  ausgeübt. Bezeichnen wir nun den Druck auf die Flächeneinheit mit  $p$ , so ist der auf die Fläche  $a_2 a_3$  ausgeübte  $p \cdot a^2$ . Wir haben also

$$p \cdot a^2 = \frac{N}{3} mu^2 a^2 \quad \text{oder} \quad p = \frac{N}{3} mu^2.$$

In dem Würfel befinden sich  $Na^3$  Molekeln, im Volumen 1 also  $N$  Molekeln. Die Masse eines einzigen ist  $m$ , die Masse aller in der Volumeinheit also  $mN$ , das spezifische Gewicht der Gasmasse gleich  $\frac{mN}{1}$ . Setzen wir  $mN$  gleich  $\rho$ , so wird

$$p = \frac{\rho u^2}{3}.$$

Die kinetische Theorie der Gase lehrt uns, dass *der von einer beliebigen Gasmasse ausgeübte Druck proportional ist der Summe der lebendigen Kraft der gradlinig fortschreitenden Bewegung aller in der Volumeinheit enthaltenen Teilchen.*



Unter lebendiger Kraft verstehen wir bekanntlich das Produkt aus der Masse eines bewegten Körpers und dem halben Quadrate seiner Geschwindigkeit.

### Mittlere Geschwindigkeiten der Gase.

Aus unserer Endgleichung  $p = \frac{1}{3} \rho u^2$  können wir die mittlere Geschwindigkeit  $u$  für verschiedene Gase berechnen. Für Wasserstoff beträgt dieselbe fast 2 km in der Sekunde. Der genaue Wert ist 184200 cm. Für alle anderen Gase, deren Konstitution bekannt ist, kann sie nun auf folgendem Wege berechnet werden. Da die Dampfdichten im gleichen Verhältnis stehen wie die Molekulargewichte, gilt  $\rho : \rho_1 = M : M_1$ .  $\rho$  und  $M$  seien Dampfdichte und Molekulargewicht des Wasserstoffs,  $\rho_1$  und  $M_1$  die entsprechenden Grössen für ein anderes Gas. Hat man nun

$$u^2 = \frac{3p}{\rho} \quad \text{und} \quad u_1^2 = \frac{3p}{\rho_1},$$

so verhält sich  $u_1^2 : u^2 = \rho : \rho_1 = M : M_1$ , es wird also

$$u_1 = u \sqrt{\frac{\rho}{\rho_1}} = u \sqrt{\frac{M}{M_1}} = 184200 \sqrt{\frac{M}{M_1}}.$$

### Zustandsgleichung der Gase.

Die oben abgeleitete Gleichung der kinetischen Gastheorie können wir noch genauer formulieren, wenn wir die geringe Anziehung zwischen den Molekülen und deren Volumen berücksichtigen. In dem Würfel vom Volum  $v$  befinden sich  $v \cdot N$  Molekeln. Diese wollen wir jetzt gleich  $n$  setzen. Dann ist  $N = \frac{n}{v}$ ,

und unsere Gleichung  $p = \frac{1}{3} N m u^2$  nimmt die Form

$p v = \frac{1}{3} n m u^2$  an. Unter  $p$  verstehen wir den Druck, den das Gas ausübt, resp. den gleich grossen äusseren Druck, der das Gas zusammenhält. Zu diesem äusseren Druck kommt aber noch die Anziehung der Molekeln untereinander hinzu. Setzen wir dieselbe, da sie umgekehrt proportional dem Volum wächst, gleich  $\frac{a}{v^2}$ , so müssen wir die linke Seite unserer Gleichung schreiben  $\left(p + \frac{a}{v^2}\right) v$ . Es ist klar, dass mit abnehmendem Volum die gegenseitige Anziehung der Moleküle zunehmen muss, weil sie einander näher gerückt werden.

Ferner steht den Molekeln zur freien Bewegung nicht der ganze Raum  $v$  zur Verfügung, sondern nur ein um das von den Molekeln selbst erfüllte Volum kleinerer. Nennen wir den von den Molekeln eingenommenen Raum  $b$ , so haben die Molekeln zur freien Bewegung nur den Raum  $(v - b)$ . Berücksichtigen wir auch diesen Umstand, so lautet unsere Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = \frac{1}{3} n m u^2 \text{ oder}$$

$$\frac{1}{2} \cdot 3 \cdot \left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = \frac{1}{2} n m u^2,$$

worin wir dann auf der rechten Seite in  $n \cdot \frac{m u^2}{2}$  die Summe der lebendigen Kräfte der Molekeln stehen haben. Berücksichtigen wir ferner, dass  $u^2$  der absoluten Temperatur proportional ist, so nimmt unsere Gleichung entsprechend der früher abgeleiteten

$$p v = R T \quad \text{die Form}$$

$$\text{an} \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = R T.$$

Diese Zustandsgleichung der Gase ist von van der Waals abgeleitet worden, man nennt sie deshalb auch Gleichung von van der Waals.

### Spezifische Wärmen der Gase.

Führt man einem Körper Wärme zu, so wird dessen Energiegehalt erhöht. Die Wärmemenge, welche nötig ist, um die Temperatur der Masseneinheit eines Körpers um  $1^\circ$  zu erhöhen, nennt man seine spezifische Wärme. Führen wir einer Gasmenge Wärme zu, so erhöht sich ihre Temperatur. Zugleich ändert sich infolge der Temperaturerhöhung ( $t$ ) das Produkt aus Druck und Volum des Gases. War es zuerst gleich  $p v$ , so ist es jetzt  $p v (1 + \alpha t)$ . Wir können hierbei nun einmal das Volumen konstant erhalten durch Erhöhung des Druckes, ebenso aber auch das Volum entsprechend der Temperaturerhöhung wachsen, den Druck aber konstant bleiben lassen. Führen wir dem Gase in beiden Fällen die gleichen Wärmemengen zu, gleiche Temperaturerhöhungen erhalten wir nicht. Man unterscheidet daher zwischen spezifischer Wärme eines Gases bei konstantem Druck  $c_p$  und spezifischer Wärme desselben bei konstantem Volum  $c_v$ . Letztere experimentell zu bestimmen, ist nicht gut möglich. Man bedenke, dass das Gas, um auf konstantem Volumen erhalten zu werden, in ein Gefäß eingeschlossen sein müsste, das sich bei der Temperaturerhöhung nicht auch ausdehnte. Man bestimmt nur  $c_p$ , die spezifische Wärme bei konstantem Druck. Die erwärmten Gase leitet man durch ein Schlangenrohr, das sich allseitig von Wasser umspült in einem Kalorimeter befindet.

Die Messung der Temperaturerhöhung der bekannten Wassermenge, die Kenntnis der Gasmasse und deren Anfangstemperatur gestatten die Berechnung von  $c_p$ . Kennt man  $c_p$ , so kann man  $c_v$  durch folgende Betrachtung finden.

Hält man das Volum der Gasmenge konstant, so wird alle zugeführte Wärmemenge dazu verbraucht, die Temperatur des Gases um  $1^\circ$  zu erhöhen. Geschieht dies aber nicht, so dehnt sich das Gas gleichzeitig aus. Hierbei wird eine bestimmte äussere Arbeit gegen den Atmosphärendruck geleistet, die durch einen teilweisen Verbrauch der zugeführten Wärmemenge ermöglicht wird. Einer Gasmenge muss also eine dieser Arbeitsleistung äquivalente Wärmemenge mehr zugeführt werden, wenn sie unter konstantem Druck um  $1^\circ$  erwärmt werden soll, als wenn dieses bei konstantem Volum geschieht.

### Molekularwärmen.

Gewöhnlich zieht man Gasmengen in Rechnung, welche dem Molekulargewicht in Grammen entsprechen. Dann sind die Volumina aller Gase gleich gross. Jedes Gasvolum nimmt dann 22,35 Liter bei  $0^\circ$  und 76 cm Atmosphärendruck ein. Die bei einer Temperaturerhöhung um  $1^\circ$  dann gegen den Atmosphärendruck geleistete äussere Arbeit ist 1,98 cal. gleichwertig. Die Berechnung dieser der Arbeitsleistung äquivalenten Wärmemenge ist ausführlich in dem Kapitel Thermochemie durchgeführt. Die Wärmekapacitäten dieser Mengen, die Molekularwärmen, sind natürlich gleich

$M \cdot c_p$  resp.  $M \cdot c_v$  zu setzen, wo  $M$  ein Molekulargewicht in Grammen bedeutet.

Wir haben also  $M \cdot c_p - M \cdot c_v = 1,98$  cal. und

$$c_p - c_v = \frac{1,98}{M}.$$

### Bestimmung von $c_p/c_v$ .

Die Wärmemenge, welche die Temperatur eines Gases bei konstantem Druck um  $1^\circ$  zu erhöhen vermag, wird die Temperatur derselben Gasmenge bei konstantem Volum um  $(1+x)^\circ$  erhöhen. Da das Produkt aus der Temperaturerhöhung und der spezifischen Wärme in beiden Fällen konstant sein muss, da es ja in beiden Fällen, multipliziert mit der Gasmenge, gleich der zugeführten Wärmemenge ist, so können wir setzen

$$c_p \cdot 1 = c_v \cdot (1+x) \text{ oder } \frac{c_p}{c_v} = 1+x = \text{const.}$$

$c_p$  wird gewöhnlich experimentell bestimmt, ebenso das konstante Verhältnis  $c_p/c_v$  und  $c_v$  dann berechnet.

Von den Methoden zur Bestimmung von  $c_p/c_v$  sei die von Clément und Desormes näher beschrieben. Die Bestimmung von  $c_p/c_v$  für Luft z. B. wird darnach folgendermassen ausgeführt. Der Bal-

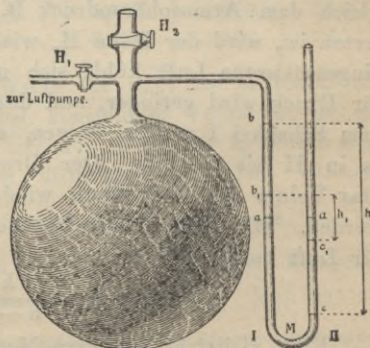


Fig. 3.

lon (Fig. 3) ist mit Luft gefüllt; diese wird verdünnt. Zu dem Zwecke verbindet man den Ballon mit einer Luftpumpe, öffnet den Hahn  $H_1$ , während  $H_2$  geschlossen bleibt, und setzt die Luftpumpe in Thätigkeit. Durch das Quecksilber im Manometer M ist das Luftvolumen gegen die Aussenluft abgeschlossen. Im Anfang steht das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch, etwa bis zum Punkte a. Je mehr die Luft verdünnt wird, um so mehr steigt das Quecksilber in I. Wir schliessen nun den Hahn  $H_1$ . Das Quecksilber steht jetzt in I bis b, in II bis c. Dann steht die Luft unter dem Druck  $B - h$ , wenn der Barometerstand gleich B ist. Ihr Volumen sei V, die Temperatur der Umgebung T. Oeffnet man nun den Hahn  $H_2$ , so strömt von aussen Luft in den luftverdünnten Raum und komprimiert die darin befindliche Luft auf das Volum  $V_1$ . Hierbei wird Wärme entwickelt, die Temperatur der Luft steigt von T auf  $T + x$ . Der Druck wird auch innen gleich dem Atmosphärendruck B. Sobald dies eingetreten ist, wird der Hahn  $H_2$  wieder geschlossen. Die eingeschlossene Luft kühlt sich nun wieder auf T ab, ihr Druck wird geringer, und das Quecksilber wird in dem Schenkel I wieder steigen, etwa bis  $b_1$ , während es in II bis  $c_1$  steht. Der Druck ist jetzt  $B - h_1$ . Das Volum der Luft kann wieder gleich  $V_1$  gesetzt werden. Mit Hilfe dieser Beobachtungen können wir für Luft berechnen:

$$K = c_p/c_v = \frac{h}{h - h_1}.$$

Eine vielleicht genauere Methode zur Ermittlung von K beruht auf der Bestimmung der Schall-

geschwindigkeit in Gasen nach einer von Kundt angegebenen Methode.

In der folgenden Tabelle sind für einige bekannte Stoffe die spezif. Wärmen bei konstantem Druck (bezogen auf Wasser), die Werte für  $c_p/c_v$  und die Molekularwärmen bei konstantem Druck zusammengestellt.

Name und Konstitution	$c_p$	$c_p/c_v^*$	M. $c_p$
Luft . . . . .	0,2375	1,405	—
Sauerstoff ( $O_2$ ) . . . . .	0,2175	1,406	6,96
Stickstoff ( $N_2$ ) . . . . .	0,2438	1,407	6,83
Wasserstoff ( $H_2$ ) . . . . .	3,4090	1,401	6,82
Chlor ( $Cl_2$ ) . . . . .	0,1212	1,33	8,58
Chlorwasserstoff (HCl) . . . . .	0,1852	1,394	6,68
Kohlendioxyd ( $CO_2$ ) . . . . .	0,2167	1,292	9,55
Wasserdampf ( $H_2O$ ) . . . . .	0,4805	1,28	8,65
Ammoniak ( $NH_3$ ) . . . . .	0,5084	1,304	8,64
Alkohol ( $C_2H_6O$ ) . . . . .	0,4534	1,11	20,85
Aether ( $C_4H_{10}O$ ) . . . . .	0,4797	1,029	35,50
Chloroform ( $CHCl_3$ ) . . . . .	0,1567	1,199	18,71

Mit Hilfe der Werte für  $c_p/c_v$  ist es leicht, die spezifische Wärme bei konstantem Volum  $c_v$  zu berechnen. Man hat nur den Wert für  $c_p$  durch denjenigen für  $c_p/c_v$  zu dividieren. Für Luft ist also

$$c_v = \frac{0,2375}{1,405} = 0,169. \text{ Desgleichen kann man aus den}$$

Molekularwärmen bei konstant. Druck die Molekularwärmen bei konstant. Volum berechnen. Man hat nur

\*) Die Werte für  $c_p/c_v$  sind Mittelwerte der von verschiedenen Beobachtern experimentell erhaltenen Zahlen.

von jeder Zahl 2,0 cal. zu subtrahieren, erhält also M. c<sub>v</sub> für Sauerstoff zu 4,96, für Stickstoff gleich 4,83 u. s. w.

### Flüssigkeiten.

#### Oberflächenspannung. Innere Reibung.

Vergrossert man den Druck, unter dem ein Gas steht, so wird sein Volumen kleiner. Haben wir etwa Kohlensäure in ein Gefäss eingeschlossen, in dem wir sie einem Druck von etwa 80 Atmosphären aussetzen können, so beobachten wir, dass an Stelle der gasförmigen, unsichtbaren Kohlensäure bei dem entsprechend hohen Drucke sich eine Flüssigkeit in dem Gefäss befindet. Die gasförmige Kohlensäure ist in flüssige umgewandelt worden.

Sind die Teilchen eines Stoffes im flüssigen Zustande auch noch ziemlich leicht gegen einander verschiebbar, so ist doch der innere Widerstand gegen jede Volumänderung bei weitem bedeutender. Den flüssigen Zustand zeichnet das Bestreben aus, sich selbst überlassen, stets Kugelgestalt anzunehmen. Wassertropfen und Quecksilbertröpfchen jeder Grösse sind bekannte Erscheinungen. Die Kugelgestalt der Flüssigkeitströpfchen ist eine Folge der Oberflächenspannung. Da eine Molekel in der Oberfläche nur auf der Flüssigkeitsseite von anderen Molekeln umgeben ist, die sie anziehen, so wird sie stärker nach innen gezogen. Infolge dieser Spannung sucht jede Flüssigkeit die Form anzunehmen, bei der die Oberfläche am kleinsten ist.

Die Messung der Oberflächenspannung ist auf mehrfache Weise direkt möglich. Man bestimmt dazu entweder das Gewicht der grössten Tropfen, die von einem ge-



gebenen Umfang getragen werden, oder man bedient sich starrer, glatter Wände, die man mit der betreffenden Flüssigkeit in Berührung bringt. Bei diesen Vorgängen wirken auch Adhäsions- und Kohäsionskräfte in erheblichem Masse mit. Die Oberflächenspannung ist abhängig von der Natur der Flüssigkeiten. Die wenig zahlreichen Untersuchungen über den Zusammenhang der Oberflächenspannung mit der chemischen Konstitution haben aber allgemeinere, wichtigere Resultate bisher nicht ergeben. Zahlreichere Untersuchungen liegen zwar über die innere Reibung der Flüssigkeiten vor, allgemein gültige Gesetzmässigkeiten aber haben sich auch hier bisher nicht aufstellen lassen. Man versteht unter innerer Reibung die Wirkung der Molekularanziehung, welche die Moleküle einer Flüssigkeitsschicht auf die Moleküle anderer Schichten derselben Flüssigkeit ausüben.

### Kritische Daten.

Die Verflüssigung eines Gases ist durch Vergrössern des Druckes allein nicht zu bewerkstelligen. Bringen wir die Temperatur unseres Gefässes mit Kohlensäure auf  $40^{\circ}$ , so tritt auch bei weiterer Steigerung des Druckes eine Verflüssigung derselben nicht ein. Es giebt nämlich für jeden Dampf eine Temperatur, oberhalb der er durch keinen, auch noch so grossen Druck in den flüssigen Zustand übergeführt werden kann. Diese Temperatur nennt man seine kritische Temperatur, die Dampfspannung der Flüssigkeit bei dieser Temperatur den kritischen Druck und ihr spezifisches Volum das kritische Volumen. Bevor Andrews diese wichtigen Beziehungen klargelegt hatte,

hatte man die Gase wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff u. s. w. als permanente Gase angesehen d. h. als solche, die auf keine Weise zu Flüssigkeiten verdichtet werden könnten. Nachher aber gelang es Pictet, Cailletet, Wroblewski und anderen, die meisten der bisherigen, sogenannten permanenten Gase zu verflüssigen. Neuerdings ist es auch Linde gelungen, flüssige Luft zu erhalten.

Die wichtigste Aufgabe, um diese Gase verflüssigen zu können, ist die, genügend tiefe Temperaturen zu erhalten; denn die kritischen Temperaturen derselben liegen weit unter Null. Um niedrige Temperaturen zu erzielen, ging man davon aus, dass man zunächst solche Gase komprimierte und kondensierte, deren kritische Temperatur mit gewöhnlichen Mitteln erreichbar war. Dadurch, dass man diese dann unter niedrigem Druck verdampfen liess, gewann man diejenigen Temperaturen, bei welchen ein flüchtigeres Gas demselben Prozess unterworfen werden konnte. Bei der plötzlichen Verdampfung der Flüssigkeiten wird ja schnell viel Wärme verbraucht, die der Umgebung entzogen wird. Und so gelangte man stufenweise zu der gewünschten Temperatur herab. Zuletzt komprimierte man das zu verflüssigende Gas stark und liess es plötzlich ausströmen. Hierbei bildeten sich infolge der starken Abkühlung Flüssigkeitsstrahlen. Da bei einmaligem Ausströmen für verschiedene Gase ausreichende Temperaturerniedrigungen nicht erzielt werden konnten, vereinigte man die Wirkungen beliebig vieler Ausströmungen in der Weise, dass jede vorhergehende zur Vorkühlung des Gases vor der nachfolgenden diene.

## Kritische Daten für einige Gase.

Name und Konstitution	Krit. Temperatur	Krit. Druck	Siede- punkt	Schmelz- punkt
Alkohol ( $C_2H_6O$ )	235,5	67,07	78,4	—
Aether ( $C_4H_{10}O$ )	194,4	35,61	34,9	— 117,4
Ammoniak ( $NH_3$ )	130,—	115,—	— 38,5	— 75,—
Stickoxydul ( $N_2O$ )	36,—	74,—	— 92	— 99,8
Aethan ( $C_2H_6$ )	35,6	45,2	—	—
Kohlendioxyd ( $CO_2$ )	30,92	77,—	— 80	— 57,—
Stickoxyd ( $NO$ )	— 93,50	71,2	— 153,6	— 167
Methan ( $CH_4$ )	— 95,5	50,—	— 164,—	— 185,8
Sauerstoff ( $O_2$ )	— 118,8	50,8	— 182,5	—
Luft	— 140,5	39,3	— 192	—
Stickstoff ( $N_2$ )	— 146,2	34,—	— 195,7	— 214
Wasserstoff ( $H_2$ )	— 220,—	20,—	— 252,5	—

Von der bei der plötzlichen Verdampfung eines verflüssigten Gases verbrauchten Wärmemenge dient ein Teil zur Arbeitsleistung des Gases gegen den Atmosphärendruck, der andere Teil wird bei der Verdampfung von dem Gas aufgenommen. Der Energiegehalt einer Grammmolekel im Gaszustand ist viel beträchtlicher als der einer solchen im flüssigen Zustand.

## Molekulare Verdampfungswärme.

Die Wärmemenge, welche eine Grammmolekel beim Verdampfen aufnimmt, heisst molekulare Verdampfungswärme. Sie ist gleich der Verdampfungswärme d. i. der bei Verdampfung von 1 g Substanz aufgenommenen Wärmemenge multipliziert mit dem Molekulargewicht. In ein Vakuum gebracht, verdampft

eine Flüssigkeit, bis der Druck des entstandenen Gases dem Dampfdruck derselben gleich geworden ist. Ueberhaupt lastet auf der Oberfläche einer Flüssigkeit stets ein Druck, der von dem Druck des über der Oberfläche befindlichen Gases und dem des aus der Flüssigkeit aufsteigenden Dampfes abhängt. Der Dampfdruck der Flüssigkeit ändert sich mit der Temperatur, er wächst bei Temperaturzunahme. Erhöht man dieselbe so weit, dass der Dampfdruck der Flüssigkeit den auf ihr lastenden Druck übersteigt, so beginnt die Flüssigkeit zu sieden..

#### Siedepunkt. Siedepunkt- und Schmelzpunktregel­mässigkeiten.

Als Siedetemperatur einer Flüssigkeit bezeichnet man die Temperatur, bei welcher der Sättigungsdruck ihres Dampfes den herrschenden Luftdruck eben übersteigt. Wächst der Druck, so liegt der Siedepunkt entsprechend höher; im allgemeinen versteht man daher unter Siedepunkt die Siedetemperatur bei einem äusseren Druck von 760 mm Quecksilberhöhe. Beobachtet man den Siedepunkt bei abweichenden Drucken, so ist derselbe auf den Normaldruck (760 mm) zu reduzieren. Allgemein gültige Siedepunktformeln konnten bisher nicht aufgestellt werden. Nur in engeren Grenzen sind einzelne Gesetzmässigkeiten festgestellt, wie die, dass *gleichen Unterschieden der chemischen Zusammensetzung organischer Verbindungen gleiche Unterschiede der Siedepunkte entsprechen.*

So entsprechen Substitutionen von Cl, Br oder J u. s. w. für Reihen organischer Verbindungen bestimmte

Siedepunktänderungen. Doch handelt es sich in allen diesen Fällen nur um Regeln, die mit einer Genauigkeit von einigen Graden zutreffen. Ähnliche, annähernd gültige Regelmässigkeiten hat man für Schmelzpunktänderungen wie für die Molekularvolumina gefunden.

### Molekularvolumina. Atomvolumina.

Als Molekularvolumen bezeichnet man den Quotienten aus Molekulargewicht und spezifischem Gewicht, oder das Produkt aus Molekulargewicht und spezifischem Volum. Das spezifische Volum d. i. das Volum der Gewichtseinheit, ist nämlich gleich dem reciproken Werte des spezifischen Gewichts  $\frac{v}{g}$ , wenn wir mit  $v$  das Volum und mit  $g$  das Gewicht einer Flüssigkeit bezeichnen, deren spezifisches Gewicht  $s$  sei.  $\frac{Mv}{g}$  resp.  $\frac{M}{s}$  ist dann der Ausdruck für das Molekularvolum. Für die Chemie kommen nur diese in Betracht, da es sich hier ja stets um Mengen handelt, die im Verhältnis ihrer Molekulargewichte zu einander stehen. Wie bei den Siedepunkten so fand auch hier H. Kopp die Regelmässigkeit vorherrschend, dass *gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung der Verbindungen gleiche Unterschiede im Molekularvolumen entsprechen*. Er zeigte, dass man für viele Kohlenstoffverbindungen die Molekularvolumina angenähert berechnen kann, wenn deren Konstitution bekannt ist. Für die Atome setzte er folgende Atomvolumina ein: Für Wasserstoff 5,5, für Kohlenstoff 11,0 und für Sauerstoff 12,2 bez. 7,8. 12,2 ist das Atomvolumen von Carbonyl-Sauerstoff d. i.

eines mit seinen beiden Valenzen an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffatoms; 7,8 entspricht dem Atomvolum eines Sauerstoffatoms, das mit seinen Valenzen an zwei Kohlenstoffatome oder an solche anderer Elemente gebunden ist.

Von weiteren Atomvolumen seien gegeben: Chlor (22,8), Brom (27,8), Jod (37,5), Schwefel (22,6), Phosphor (25,4) und Arsen (26,4). Um z. B. das Molekularvolum der Ameisensäure ( $\text{C H}_2 \text{O}_2$ ) zu berechnen, haben wir nur zu berücksichtigen, dass das eine Sauerstoffatom an das eine Kohlenstoffatom gebunden ist, und können für das Molekularvolum ( $\mu$ ) dieser Verbindung die Gleichung aufstellen:

$$\mu = 11,0m + 5,5n + 0p + 0'q.$$

O bedeute den Carbonyl-Sauerstoff. Da  $m=1$ ,  $n=2$ ,  $p=1$  und  $q=1$  ist, erhalten wir

$$\mu = 11,0 + 5,5 \cdot 2 + 12,2 + 7,8 = 42.$$

Beobachtet wurde dasselbe zu 41,5. Die Uebereinstimmung ist in diesem Fall eine gute. In gleicher Weise kann man für viele organische Verbindungen die Molekularvolumina berechnen.

### Fester Aggregatzustand.

Durch Temperaturerniedrigung können wir eine Flüssigkeit in den festen Zustand überführen. Die festen oder starren Körper zeigen die für sie charakteristische Eigenschaft, dass sie der Formänderung grossen Widerstand entgegensetzen. Mit den Flüssigkeiten haben sie grossen Widerstand gegen Volumänderungen, der jene von den Gasen unterscheidet gemein.

**Schmelzpunkt.**

Die Temperatur, bei der eine Flüssigkeit, wenn sie abgekühlt wird, erstarrt, heisst ihr Erstarrungs- oder Gefrierpunkt oder auch ihr Schmelzpunkt, da der betreffende Körper bei derselben Temperatur aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeführt werden kann. Ändert man den Druck, so ändert sich der Schmelzpunkt, jedoch sind die Änderungen sehr gering. Sie stehen in keinem Verhältnis zu den Siedepunkt-änderungen, wie wir sie bei Druckänderungen beobachten. Geht ein Körper unter Volumzunahme aus dem festen in den flüssigen Zustand über, so steigt der Schmelzpunkt desselben bei Steigerung des äusseren Druckes, verflüssigt sich dagegen ein Körper unter Volumverminderung, so sinkt der Schmelzpunkt bei Druckerhöhung, z. B. der des Eises um  $0,008^{\circ}$  bei einer Drucksteigerung um 1 Atmosphäre.

**Ueberkaltung.**

Kühlt man eine Flüssigkeit vorsichtig und langsam ab, so kann man es erreichen, dass die Temperatur unter den Schmelzpunkt sinkt, ohne dass Erstarrung eintritt. Diese Erscheinung bezeichnet man als Ueberkaltung einer Flüssigkeit. Bringt man einen Krystall aus diesem Stoffe in die überkaltete Flüssigkeit so erstarrt dieselbe fast augenblicklich. Analoge Erscheinungen lassen sich auch bei den Dämpfen beobachten.

**Sublimation. Sublimationswärme.**

Manche festen Körper (z. B. Campher) lassen sich, ohne zunächst zu schmelzen, direkt vergasen, man sagt,

sie sublimieren, und spricht in Analogie zum Dampfdruck und der Verdampfungswärme bei den Flüssigkeiten von Sublimationsdruck und Sublimationswärme.

Natürlich kann Sublimation nur stattfinden, wenn der Sublimationsdruck den äusseren Druck übertrifft.

Umgekehrt gehen solche Körper bei hinlänglicher Abkühlung auch wieder direkt aus dem Gaszustand in den festen Zustand über.

### Amorpher und krystallisierter Zustand.

#### Geometrische Krystallographie.

Die festen Körper treten zum Teil in gestaltlosem, amorphem Zustande, gewöhnlich aber in Krystallen d. i. in gesetzmässigen, polyëdrischen Formen auf. Das Verhalten der amorphen festen Körper, wie Pech, Bernstein, Glas zeigt grosse Aehnlichkeit mit demjenigen der Flüssigkeiten mit grosser innerer Reibung. Man kann sie daher als Flüssigkeiten betrachten. Die krystallisierten festen Körper zeigen eine ganz besondere Eigenschaft, nämlich die gesetzmässige Anordnung der kleinsten Teilchen in regelmässigen äusseren Begrenzungen. In den amorphen Körpern haben die physikalischen Eigenschaften nach allen Richtungen gleiche Werte; in Krystallen sind dieselben nach den verschiedenen Richtungen im allgemeinen verschieden, nur für parallele Richtungen sind sie gleich. Sind unter den Richtungen, die man von einem Punkte eines Krystalls ziehen kann, gleichwertige, so redet man von Symmetrieeigenschaften des Krystalls. Es



ist hier nötig, die Grundlagen der geometrischen Krystallographie\*) kurz zu erwähnen. Das Grundgesetz derselben, von Steno entdeckt, besagt, dass

*die Winkel, unter denen zwei bestimmte Krystallflächen zusammenstossen, stets dieselben bleiben.*

Von Hauy wurde dann gefunden, dass die von einer bestimmten Flächenart gebildeten Kanten oder Axenabschnitte in einem rationalen Verhältnis zu den relativen Längen dieser Kanten stehen. Weiss verbesserte die Methode Hauys, er führte die Zonenlehre und damit die Krystallographie in ihrer gegenwärtigen Gestalt ein.

### Die Krystallsysteme.

Um die Betrachtung und Bestimmung der Krystallformen zu erleichtern, denkt man sich Axen hineingelegt. Dies sind Linien, die man sich durch den Mittelpunkt einer Krystallform gezogen denkt, und um welche die Krystallelemente symmetrisch verteilt sind. Die meisten Krystallformen lassen sich auf ein System von drei Axen zurückführen, für eine Gruppe jedoch muss man vier Axen annehmen. Als Unterscheidungsmerkmale dienen bei den Axen die relativen Längen derselben sowie die Winkel, welche sie miteinander bilden.

Solche Formen, die auf das nämliche Axengerüst zurückzuführen sind, bilden eine Gruppe.

Eine Axe des Axensystems muss senkrecht stehen (die Vertikalaxe), eine andere läuft auf den Beobachter zu, die dritte dem Körper desselben parallel. Vertikal

---

\*) Vgl. Sammlung Göschen, Nr. 29, Mineralogie.

gestellt wird diejenige Axe, welche sich von den anderen, den Nebenaxen, unterscheidet. Sie wird auch Hauptaxe genannt. Sind alle drei Axen ungleich, so unterscheidet man: Verticalaxe (c), Längsaxe (a) und Queraxe (b) [siehe Fig. 4]. Die Längsaxe läuft auf den Beobachter zu, die Queraxe seinem Körper parallel.

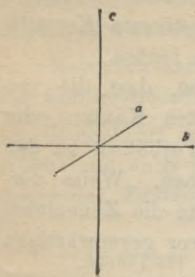


Fig. 4.

Man gruppiert nun sämtliche Krystallformen unter folgende sechs Krystallsysteme:

- I. Reguläres System. 3 gleich grosse, aufeinander senkrecht stehende Axen.
- II. Hexagonales System, das einzige System von 4 Axen. 3 gleiche Nebenaxen, die sich in einer Ebene unter  $60^\circ$  schneiden, die vierte, die Hauptaxe, ist länger oder kürzer als jene und steht auf jeder der Nebenaxen senkrecht.
- III. Quadratisches System. 3 zu einander senkrechte Axen, 2 gleiche Nebenaxen, dazu eine dritte, von jenen verschiedene Hauptaxe.
- IV. Rhombisches System. 3 ungleiche, aufeinander senkrechte Axen.
- V. Monoklines System. 3 ungleiche Axen, von denen 2 schiefwinklig zu einander, die dritte senkrecht zu diesen steht.
- VI. Triklinen System. 3 ungleiche, zu einander schiefwinklig stehende Axen.

Die Abgrenzung der Krystallsysteme voneinander geschieht nach dem Vorhandensein der Zahl von Ebenen, durch welche sie in gleiche und parallele, einander entgegengesetzte Hälften geteilt werden können. Die eine Hälfte des Krystalls ist dann das Spiegelbild der anderen. An solchen Symmetrieebenen weisen die einzelnen Systeme auf: das erste 9, das zweite 7, das dritte 5, das vierte 3, das fünfte 1, das sechste 0.

### Zwillingskrystalle.

Von Krystallbildungen besonderer Art sind noch die Zwillingskrystalle zu erwähnen. Es sind dies Doppelindividuen zweier gesetzmässig in nicht paralleler Stellung miteinander verwachsener Einzelkrystalle oder von Teilen solcher. Sie sind leicht zu erkennen an einspringenden Winkeln oder an Nähten, welche die Zusammensetzungsflächen anzeigen.

### Isomorphismus. Isomorphe Mischungen.

Nahm man früher an, dass die verschiedenen Stoffe verschiedene Krystallformen, jeder einzelne Stoff aber nur eine besitze, so sah man doch bald den Irrtum dieser Annahmen ein. Mitscherlich zeigte 1819, dass verschiedenen, chemisch analog zusammengesetzten Körpern gleiche Krystallform zukomme. Diese Eigenschaft bezeichnet man als Isomorphismus ( $\text{ἰσοϛ}$  gleich, —  $\eta \muορφη$  die Gestalt). Sie findet sich besonders bei zusammengesetzten Körpern, wurde aber auch an einfachen (z. B. Gold, Silber) beobachtet. Solche isomorphen Körper besitzen die weitere Eigentümlichkeit, sich in verschiedenen, jeder Beziehung zu den Atomgewichten entbehrenden Verhältnissen zu isomorphen Mischungen

zu vereinigen, also Mischkrystalle zu bilden in ganz beliebigen Verhältnissen. Die Summe der isomorphen Elemente entspricht jedoch immer genau der Menge, welche die Formel der einfachen Verbindung verlangt.

Solche Elemente, die sich isomorph vertreten können, sind z. B. Cl, Br, J, F einerseits, K, Na, Cs, Rb und Li andererseits.

### **Polymorphismus.**

Als **Polymorphie** bezeichnet man die Fähigkeit verschiedener Stoffe, nicht nur in einer, sondern in verschiedenen Krystallformen auftreten zu können. Die Polymorphie ist eine ziemlich verbreitete Erscheinung. Eines der bekanntesten Beispiele ist der Schwefel, der sowohl in rhombischen Formen krystallisiert als auch monosymmetrisch. Der natürliche Schwefel ist rhombisch, der aus Schmelzfluss erstarrte monoklin.

### **Molekularvolumina fester Körper.**

Obwohl die Ausführung der spezifischen Gewichtsbestimmung eines festen Stoffes an sich keine schwierige Aufgabe ist, so haften doch den Dichtemessungen aus anderen Gründen Ungenauigkeiten an. Die Erkenntnis wahrscheinlich in Bezug auf die Molekularvolumina fester Körper vorhandener Gesetzmässigkeiten ist daher noch nicht weit vorgeschritten, nur innerhalb enger Gruppen haben sich Regelmässigkeiten feststellen lassen.

### **Spezifische Wärme fester Körper.**

#### **Atomwärme. Molekularwärme.**

Zur Zeit der Entdeckung des Isomorphismus wurde von Dulong und Petit eine weitere zwischen einer

physikalischen Eigenschaft der Elemente und ihrem chemischen Verbindungsgewicht bestehende Gesetzmässigkeit beobachtet. Sie lautet:

*Die Atomwärme aller Elemente in festem Zustande ist gleich gross.*

Als Atomwärme bezeichnet man das Produkt aus dem Atomgewicht eines Elements und seiner specifischen Wärme. Die Wärmemenge, die ein Atomgewicht eines festen Elementes in Grammen um 1° erwärmt, ist also für alle Elemente nahezu dieselbe; sie beträgt im Mittel etwa 6,4 cal.

Tabelle der specifischen Wärmen und der Atomwärmen der wichtigsten Elemente:

Element	sp. W.	At. W.	Element	sp. W.	At. W.
Natrium . .	0,293	6,7	Kadmium . .	0,054	6,0
Magnesium . .	0,250	6,1	Zinn . . .	0,055	6,5
Kalium . .	0,166	6,5	Antimon . .	0,051	6,1
Calcium . .	0,170	6,8	Tellur . . .	0,048	6,0
Eisen . . .	0,114	6,4	Jod . . . .	0,054	6,8
Nickel . . .	0,108	6,4	Iridium . .	0,032	6,3
Kupfer . . .	0,095	6,0	Platin . . .	0,032	6,3
Zink . . . .	0,094	6,1	Gold . . . .	0,032	6,4
Arsen . . . .	0,081	6,1	Quecksilber .	0,032	6,4
Selen . . . .	0,076	6,0	Blei . . . .	0,031	6,4
Brom . . . .	0,084	6,7	Wismuth . .	0,030	6,3
Silber . . . .	0,057	6,1	Uran . . . .	0,028	6,6

Die Atomgewichte stehen im umgekehrten Verhältnis zu einander wie die specifischen Wärmen. Da die Bestimmung der specifischen Wärme eines festen

Körpers eine einfach auszuführende Beobachtung erfordert, haben wir hier ein einfaches Mittel zu Atomgewichtsbestimmungen. Dies hat sich besonders bei einigen später entdeckten Elementen sehr nützlich erwiesen, wo es galt, zu entscheiden, ob die auf anderem Wege für das Atomgewicht des Elementes gefundene Grösse wirklich dieses oder ein Vielfaches desselben darstelle.

#### Abweichende Atomwärmen.

##### Berechnung von Atomwärmen und Molekularwärmen.

Die Werte der Atomwärmen einiger Elemente zeigten bedeutende Abweichungen. Es sind dies: Schwefel, Phosphor, Fluor, Sauerstoff, Beryllium, Bor, Wasserstoff und Kohlenstoff. Nun hat aber Weber gefunden, dass die specifischen Wärmen des Kohlenstoffs, Bors und Siliciums sich anfangs mit der Temperatur stark änderten, bis sie bei höherer Temperatur konstant wurden. Legt man die bei diesen hohen Temperaturen gefundenen specifischen Wärmen zu Grunde, so erhält man folgende Atomwärmen für: Bor 5,5, Beryllium 5,64, Kohlenstoff 5,51 und Silicium 5,74, die eine annähernde Uebereinstimmung mit dem üblichen Mittelwerte zeigen.

Es sind dies durchweg Elemente mit kleinem Atomgewichte. Für solche empfiehlt es sich daher nicht, aus der specifischen Wärme allein Schlüsse über die Grösse des Atomgewichts zu ziehen. Ueberhaupt enthält die Dulong-Petit'sche Regel nur eine in grossem Umfange gültige, empirisch gefundene Gesetzmässigkeit, deren theoretische Begründung noch aussteht.

Von Bedeutung ist, dass sie ihre Gültigkeit auch

behält in Bezug auf in festem Zustande befindliche Verbindungen, welche die Elemente eingehen können, und zwar ist die spezifische Wärme fester Verbindungen eine rein additive Eigenschaft, das heisst

*die Molekularwärme einer festen Verbindung ist gleich der Summe der Atomwärmen der in ihr enthaltenen einzelnen Atome.* So ist z. B. die

$$\text{Atomwärme für Kalium} = 39,15 \times 0,166 = 6,5,$$

$$\text{„ „ Jod} = 126,97 \times 0,054 = 6,86,$$

die Molekularwärme für Jodkalium also = 13,36, und

die Atomwärme für Quecksilber  $200,0 \times 0,032 = 6,4$ ,

diejenige für 2 Atome Jod  $= 2 \times 126,97 \times 0,054 = 13,7$ ,

die Molekularwärme für Quecksilberjodid also = 20,1.

Die spezifische Wärme des Jodkaliums ist von Regnault zu 0,819, die des Quecksilberjodids zu 0,0420 experimentell bestimmt. Das Molekulargewicht des Jodkaliums ist 166,12 ( $= 39,15 + 126,97$ ), das des Quecksilberjodids 453,94 ( $= 200,0 + 2 \times 126,97$ ). Die Beobachtung liefert uns also als Molekularwärmern  $166,12 \times 0,819$  bezüglich  $453,94 \times 0,042$ , also die Werte 13,6 bezüglich 19,1. Diese stimmen angenähert mit den vorher berechneten überein.

Man kann daher auf Grund dieser Gesetzmässigkeit direkt nicht bestimmbare Atomwärmern von Elementen berechnen. Messen wir z. B. die specif. Wärme des Chlorkaliums; dieselbe ist 0,173 nach Regnault.

Wir haben also:

Molekularwärme des Chlor-

$$\text{kaliums} \dots \dots \dots = 0,173 \times 74,60 = 12,9,$$

$$\text{Atomwärme des Kaliums} = 0,166 \times 39,15 = 6,5,$$

$$\text{also Atomwärme des Chlors} = \underline{\hspace{10em}} 6,4.$$

Auf gleiche Weise kann man die Atomwärmen anderer Elemente berechnen. Sie sind im Durchschnitt gleich 6,4; abweichende Werte fand man für folgende Atomwärmen: Kohlenstoff 1,8, Wasserstoff 2,3, Bor 2,7, Beryllium 3,7, Silicium 3,8, Sauerstoff 4,0, Phosphor 5,4 und Schwefel ebenfalls gleich 5,4. Mit Hilfe dieser Werte können wir z. B. die Molekularwärme für Natriumkarbonat ( $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ ) zu

$$2 \times 6,7 + 1,8 + 3 \times 4 = 27,2 \text{ berechnen.}$$

Aus Bestimmungen Kopps und Regnaults ergibt sich die specif. Wärme desselben gleich 0,259, also als Molekularwärme ( $0,259 \times 106,10 =$ ) 27,5.

Berechnet man aus dem theoretisch erhaltenen Werte 27,2 die specif. Wärme des Natriumkarbonats, so erhält man 0,256, einen mit dem beobachteten gut übereinstimmenden Wert. Die specif. Wärme des Chlors aus dem für die Atomwärme erhaltenen (6,4) berechnet ist 0,18. Man kann daher annehmen, dass dem Chlor im festen Zustande die specif. Wärme 0,18 zukommt.

### Lösungen.

Mischt man einheitliche Substanzen, also Gase mit Gasen oder Gase mit Flüssigkeiten oder feste Körper mit Flüssigkeiten, sofern es sich um physikalisch wie chemisch homogene Gemische handelt, nicht aber um rein mechanische Gemische, was für gesetzmässige Aenderungen werden eintreten?

### Gase in Gasen.

Die einfachsten Verhältnisse treten wieder bei den Gasen auf, deren Fähigkeit, sich miteinander zu vermischen, unbegrenzt ist, sie mischen sich in allen Verhältnissen.



Wenn wir ein Gasgemisch aus  $n$  verschiedenen Gasen haben, denen die Drucke  $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$  zugehören, so gilt für dasselbe die Gleichung

$$P = p_1 + p_2 + \dots + p_n, \text{ die besagt, dass}$$

*der Druck eines Gasgemenges gleich der Summe der Drucke der einzelnen Gase ist.*

Die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Gase, wie die spezifische Wärme, das Lichtbrechungsvermögen u. s. w. erleiden hierbei keine Veränderungen. Kennt man daher diese Werte für die einzelnen Bestandteile des Gasgemisches, so kann man sie für die Mischung berechnen.

### Diffusion in Gasen.

Jedes Gas, das mit einem anderen in Berührung kommt, vermischt sich mit demselben, es diffundiert, wie man sagt, in das andere hinein. Die Ursache dieser Diffusion liegt darin, dass Teilchen des einen Gases bei der ihnen eigenen grossen Geschwindigkeit in das andere Gas hineingeraten, wodurch ein allmählicher ständiger Vermischungsprozess entsteht. Ist erst Gleichförmigkeit der Mischung erzielt, so kann derselbe den Zustand der Mischung nicht mehr ändern. Am schnellsten geschieht diese innige Vermischung bei Gasen mit kleinem Molekulargewicht und von grosser Geschwindigkeit. Diese unbegrenzte Mischbarkeit findet sich nur bei den Gasen.

### Gase in Flüssigkeiten.

#### Absorption. Henry's Absorptionsgesetz.

Ebenso wie ein Gas in ein anderes hineindringt, dringt es auch in eine Flüssigkeit ein; man sagt, das

Gas wird von der Flüssigkeit absorbiert. Das von der Volumeinheit der Flüssigkeit absorbierte Gasvolumen bezeichnet man als Absorptions-Koeffizient. Die Absorptionsfähigkeit der verschiedenen Flüssigkeiten ist für die verschiedenen Gase verschieden. Doch gilt allgemein für die Gasabsorption das Henry'sche Gesetz:

*Gase lösen sich in jedem beliebigen Lösungsmittel proportional ihrem Druck.*

Dieselbe Flüssigkeitsmenge nimmt, heisst dies, bei doppeltem, dreifachem, vierfachem Drucke die doppelte, dreifache resp. vierfache Gasmenge auf.

Der Absorptionskoeffizient ändert sich mit der Temperatur; in den meisten Fällen nimmt er mit steigender Temperatur ab. Von den Bestandteilen der Luft wird Sauerstoff vom Wasser stärker absorbiert als Stickstoff. Für Stickstoff ist der Absorptionskoeffizient bei Zimmertemperatur etwa 0,02, für Sauerstoff etwa doppelt so gross. Die Fische atmen, kann man also sagen, ein viel sauerstoffreicheres Gemisch ein, als die Landtiere.

#### **Flüssigkeitsgemische. Diffusion in Flüssigkeiten.**

Von Flüssigkeiten mischen sich nur wenige in jedem beliebigen Verhältnis miteinander. Am bekanntesten ist diese Eigenschaft vom Wasser und Alkohol. Doch lassen sich die Eigenschaften der Mischung nicht aus denen der beiden Bestandteile berechnen. Es ist leicht zu zeigen, dass beim Vermischen von Alkohol und Wasser das Volum der Mischung kleiner ist als die Summe der Volume der beiden Bestandteile vor der Mischung. Die Mischung ist eine Wirkung der

Molekularkräfte, die ungleichartigen Molekeln üben eine Anziehung auf einander aus. So würden wir auch, wenn wir über Wasser Alkohol schichteten, trotzdem er specifisch leichter ist wie Wasser, doch nach Verlauf einer grösseren Zeit ein gleichartiges Gemisch von Alkohol und Wasser vorfinden. Schichten wir entsprechend über eine Lösung vorsichtig eine Quantität des Lösungsmittels, so mischen sich Lösung und Lösungsmittel ebenso miteinander. Die benachbarte Schicht des Lösungsmittels entzieht der Lösung zuerst Teile des gelösten Stoffes. Gleichgewicht tritt erst ein, wenn die Mischung überall gleich konzentriert geworden ist. Als Konzentration bezeichnet man das Verhältnis des gelösten Stoffes zum Lösungsmittel. Es geht also aus der konzentrierteren Lösung etwas von dem gelösten Stoff in das Lösungsmittel über, man sagt, der gelöste Stoff diffundiert in das Lösungsmittel, und bezeichnet diesen Vorgang als Diffusion.

#### Gesättigte, ungesättigte, verdünnte Lösungen.

In der Hauptsache handelt es sich bei Lösungen um Gemische von festen und flüssigen Stoffen. Hierbei ist die Lösung als Vorgang betrachtet, durch den ein fester Körper in den flüssigen Zustand übergeführt wird, indem er mit einem anderen flüssigen Körper ein physikalisches Gemisch bildet. Dieser Fall tritt ein, wenn wir Zucker oder Salz in Wasser bringen.

Eine bestimmte Menge eines Lösungsmittels vermag bei einer bestimmten Temperatur eine ganz bestimmte Menge eines festen Körpers zu lösen. Eine Lösung, die das überhaupt mögliche Maximum gelöst

enthält, bezeichnet man als gesättigt, enthält sie weniger gelöst, heisst sie ungesättigt. Unendlich verdünnte oder auch nur verdünnte Lösungen nennt man die, in denen das Lösungsmittel in grossem Ueberschuss zum gelösten Stoff steht. Mit der Temperatur nimmt die Löslichkeit eines festen Körpers gewöhnlich zu.

### Osmotischer Druck.

Lösen wir nun Zucker in Wasser, und bringen wir über die Lösung vorsichtig reines Wasser, so dif-

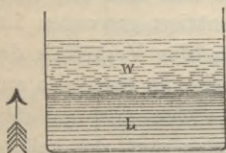


Fig. 5.

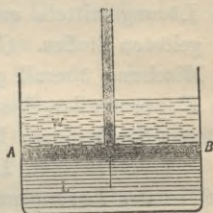


Fig. 6.

fundiert Zucker in dieses hinein. In der Figur 5 ist dieses Bestreben des Zuckers durch die Richtung des Pfeils angedeutet. Bringen wir über die Lösung erst eine „halbdurchlässige“ Wand AB, die das Wasser hindurchlässt, den Zucker aber nicht, und schichten wir dann wieder Wasser darüber, so wird der Zucker nach wie vor das Bestreben haben, in das Wasser hinein zu diffundieren.

Er wird mit einer gewissen Kraft nach oben streben und auf die Wand, die ihn hindert, sich auszubreiten, einen Druck ausüben. Diesen osmotischen Druck, wie man ihn bezeichnet, kann man messen. Ueberzieht man eine poröse Thonzelle mit Kupferferrocyanid, so erhält man eine für Wasser durchlässige,

für viele in Wasser lösliche Stoffe (wie Zucker) aber undurchlässige Wand. Füllt man in eine so präparierte Zelle eine Zuckerlösung und taucht man sie in Wasser, so kann der Druck gemessen werden, sobald die Zelle mit einem Manometer verbunden ist. Bei konstanter Temperatur ändert sich der Druck proportional dem Gehalt der Lösung. So fand Pfeffer für eine 1%ige, 2%ige und 4%ige Zuckerlösung die zugehörigen Drucke 53,5, 101,6 und 208,2 cm, also Werte, die gleichfalls angenähert in dem Verhältnis 1:2:4 stehen.

*Mit der Temperatur nimmt der Druck zu, und zwar proportional der Temperatur und für alle gelösten Stoffe in gleichem Masse, in demselben Masse, in dem der Druck eines Gases bei Temperaturerhöhung wächst, nämlich pro 1° um den 273ten Teil seines Wertes bei 0°.*

Man kann daher den Druck einer gelösten Substanz durch dieselbe Formel darstellen, die wir für den Druck der Gase abgeleitet haben  $p v = R T$ .

*Der gelöste Körper übt somit in der Lösung denselben Druck aus, den er in gasförmigem Zustande ausüben würde, wenn er sich in demselben Raum befände.*

Wir können hieraus schliessen, dass die gelösten Stoffe sich in einem Zustande befinden, der demjenigen der Gase vergleichbar ist, und dass die für die Gase abgeleiteten Gesetze auch für die Lösungen ihre Gültigkeit behalten.

### Dampfdruckerniedrigung.

Haben Flüssigkeiten irgendwelche Stoffe gelöst, so ist ihr Dampfdruck geringer als derjenige der reinen Flüssigkeiten, und zwar nimmt er proportional der Menge des gelösten Stoffes ab. Das Gesetz lautet:

Bei derselben Temperatur verhält die Dampfdruckerniedrigung ( $f - f'$ ) sich zum Dampfdruck des Lösungsmittels ( $f$ ) wie die Anzahl der Moleküle des gelösten Körpers zur Gesamtzahl der Moleküle.

Wir haben also  $(f - f') : f = \frac{g}{m} : \left( \frac{G}{M} + \frac{g}{m} \right)$ , worin  $g$  resp.  $G$  die Gewichtsmengen der gelösten Substanz resp. des Lösungsmittels und  $m$  und  $M$  deren Molekulargewichte bedeuten.

Lösen wir von den einzelnen Stoffen stets Grammmolekulargewichte, so wird  $\frac{g}{m}, \frac{g_1}{m_1}$  u. s. w. gleich 1. Infolgedessen erhalten wir für  $f - f'$  stets denselben Wert.

*Die molekulare Dampfdruckverminderung, die beliebige Stoffe in demselben Lösungsmittel hervorbringen, ist demnach stets dieselbe.*

Unter molekularer Dampfdruckerniedrigung ist die beim Lösen einer Grammmolekel in 100 Gramm des Lösungsmittels auftretende Dampfdruckerniedrigung verstanden. Dieser Umstand giebt uns ein Mittel an die Hand, um Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen. Doch geschieht dies häufiger nach anderen Methoden, denen analoge Gesetzmässigkeiten zu Grunde liegen.

### Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunktserhöhung.

Da der Dampfdruck eines Lösungsmittels geringer wird, wenn in demselben ein Körper gelöst ist, kann die Lösung nur bei höherer Temperatur als das reine Lösungsmittel den Atmosphärendruck überwinden d. h. sieden. Die Siedepunktserhöhungen sind den Dampf-

druckerniedrigungen proportional. Lösungen, die in gleichen Gewichtsteilen desselben Lösungsmittels gleiche molekulare Mengen beliebiger Stoffe gelöst enthalten, zeigen die gleiche Siedepunktserhöhung. Misst man die Siedepunktserhöhung für ein Lösungsmittel, in dem in 100 Grammen als Einheit  $n$  Molekulargewichte eines Körpers gelöst sind, so ist dieselbe  $\Delta = \gamma \cdot n$ , wo  $\gamma$  eine von der Natur des Lösungsmittels abhängige Konstante ist. Werden allgemein in  $G$  Gramm des Lösungsmittels  $g$  Gramm eines Körpers vom Molekulargewicht  $m$  gelöst, so ist

$$n = \frac{g}{m} \quad \text{und} \quad \Delta = \gamma \cdot \frac{100 \cdot g}{G \cdot m}.$$

Kennt man  $\gamma$ , so kann man das Molekulargewicht des gelösten Stoffes berechnen. Es ist  $m = \gamma \cdot \frac{100 \cdot g}{G \cdot \Delta}$ .

Um  $\gamma$  zu bestimmen löst man bekannte Gewichtsmengen eines Stoffes von bekanntem Molekulargewicht. Es ist dann  $\gamma = \frac{\Delta \cdot G \cdot m}{100 \cdot g}$ . Oder man berechnet  $\gamma$  durch Bestimmung der Verdampfungswärme  $w$  von 1 g des Lösungsmittels. Es gilt  $\gamma = \frac{0,02 \cdot T^2}{w}$ , wo  $T$  den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels nach absoluter Zählung bedeutet.

In Worten ausgedrückt lautet unsere Gleichung

$$m = \frac{100 \cdot g \cdot \gamma}{G \cdot \Delta}$$

*Das Molekulargewicht eines gelösten Stoffes ist gleich dem Produkt aus dem Prozentgehalt der Lösung (100 g/G) und der molekularen Siedepunktserhöhung ( $\gamma$ ), dividiert durch die beobachtete Siedepunktserhöhung ( $\Delta$ ).*

Derartige Molekulargewichtsbestimmungen werden heute vielfach ausgeführt. Der dazu von Beckmann angegebene, mit der Zeit vielfach verbesserte Apparat besteht in der Hauptsache aus dem Siedecylinder (A) und dem Thermometer (C). Das Beckmann'sche Thermo-

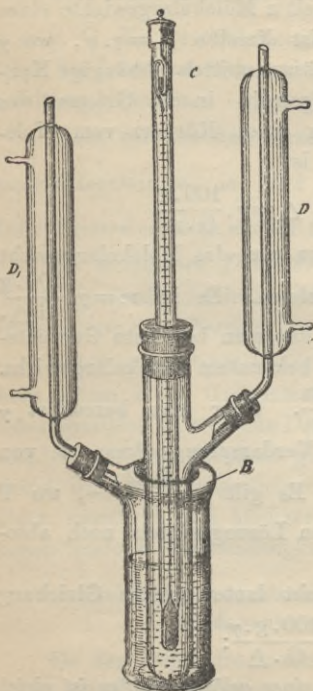


Fig. 7.

meter umfasst etwa 5—7 Grad und ist in  $\frac{1}{100}$  Grade eingeteilt, so dass man mit Hilfe der Lupe noch  $\frac{1}{1000}$  Grade schätzen kann. Da es sich hier nur um Bestimmung von Temperaturunterschieden handelt, sind die Ziffern willkürlich gewählt. Im oberen Teile (bei C etwa) ist die Kapillare des Thermometers umgebogen und zu einem cylindrischen Reservoir erweitert, in das je nach Bedarf eine beliebige Quecksilbermenge hineingetrieben werden kann. Diese Vorrichtung ermöglicht es, ein Thermometer auf verschiedene Temperaturen einzustellen, und kann man daher dasselbe Thermometer zur

Bestimmung von Siedepunktserhöhungen wie von Gefrierpunktserniedrigungen benutzen. (Siehe hierzu Figur 8.)



Der Siedecylinder ist von einem grösseren Siedemantel (B) umgeben, der gewöhnlich ebenfalls aus Glas angefertigt ist. Siedecylinder sowohl wie Siedemantel sind seitlich mit einem Kühlrohr versehen (D und D<sub>1</sub>), in denen sich die siedenden Dämpfe wieder kondensieren sollen.

Zunächst wird der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels bestimmt. Dann bringt man durch den seitlichen Tubus des Siedecylinders schnell eine gewogene Menge Substanz ein und notiert den nach längerem Sieden konstant gewordenen Thermometerstand. Man bringt nach und nach neue, gewogene Mengen Substanz hinzu und bestimmt die Siedepunkte der Lösungen. Hat man bei Lösung der Mengen  $g, g_1, g_2 \dots$  die Siedepunktserhöhungen  $\Delta, \Delta_1, \Delta_2 \dots$  beobachtet, so kann man das Molekulargewicht der gelösten Substanz berechnen aus den Gleichungen

$$m = \frac{100 \cdot g \cdot \gamma}{\Delta \cdot G} = \frac{100 \cdot g_1 \cdot \gamma}{\Delta_1 \cdot G} = \frac{100 \cdot g_2 \cdot \gamma}{\Delta_2 \cdot G} = \dots,$$

wenn die molekulare Siedepunktserhöhung für das Lösungsmittel bekannt ist.

Für folgende gebräuchliche Lösungsmittel hat die Konstante  $\gamma$  diese Werte: Für Wasser: 5,2; Alkohol: 11,5; Aether: 21,—; Benzol: 26,—; Phenol: 30,—; Anilin: 32,—.

Der Apparat steht während des Versuchs auf einem Heizkasten aus Asbest. Der Siedemantel wird immer mit der als Lösungsmittel dienenden Flüssigkeit beschickt.

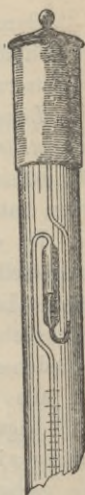


Fig. 8.

Der untere Teil des Siedecylinders enthält Glaskugeln oder Granaten, um das Sieden zu erleichtern und die Anwendung von wenig Flüssigkeit zu ermöglichen.

### Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung.

Ganz analog ist das Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung, das auf Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung beruht. Raoult hat gezeigt, dass

*Lösungen, die bei gleicher Temperatur in gleichen Raumteilen gleich viele Moleküle verschiedener Stoffe gelöst enthalten, den gleichen Gefrierpunkt zeigen müssen, wenn natürlich das Lösungsmittel dasselbe bleibt.*

Da der Gefrierpunkt einer Flüssigkeit sinkt, wenn in derselben ein Körper gelöst wird, so kann man auch sagen: Löst man in gleichen Raumteilen einer Flüssigkeit die gleiche Anzahl von Molekulargewichten verschiedener Stoffe, so ist die Gefrierpunktserniedrigung für alle diese Lösungen dieselbe. Die Gefrierpunktserniedrigungen stehen im Verhältnis der gelösten Molekulargewichte. Bezeichnen wir sie mit  $\Delta$ ,  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2 \dots$ , die gelösten Mengen, deren Molekulargewichte gleich  $m$ ,  $m_1$ ,  $m_2 \dots$  sein mögen, mit  $g$ ,  $g_1$ ,  $g_2 \dots$ , so gilt, wenn  $G$  das Gewicht des Lösungsmittels bedeutet:

$$\Delta : \Delta_1 : \Delta_2 : \dots = \frac{g}{m \cdot G} : \frac{g_1}{m_1 \cdot G} : \frac{g_2}{m_2 \cdot G} : \dots$$

$$\text{oder } \Delta \cdot \frac{g_1}{m_1 \cdot G} = \Delta_1 \cdot \frac{g}{m \cdot G} \dots$$

$$\text{oder } \Delta \cdot \frac{m \cdot G}{g} = \Delta_1 \cdot \frac{m_1 \cdot G}{g_1} = \text{konstant.}$$

Wir bezeichnen als molekulare Gefrierpunktserniedrigung die, welche beim Lösen einer Grammmolekel nicht in 1, sondern in 100 gr. Lösungsmittel als Einheit eintritt. Wir haben also

$$K = \frac{m \cdot \Delta \cdot G}{100 \cdot g}$$

Diese Grösse K ist gleich  $\frac{0,02 \cdot T^2}{w}$ , wo w die latente Schmelzwärme des Lösungsmittels bedeutet.

Zur Berechnung von m umgeformt lautet die Formel

$$m = \frac{100 \cdot g \cdot K}{G \cdot \Delta}, \text{ das heisst, da } \frac{100 \cdot g}{G}$$

den Prozentgehalt der Lösung angiebt:

*Das Molekulargewicht des gelösten Stoffes ist gleich dem Prozentgehalt der Lösung, multipliziert mit der molekularen Gefrierpunktserniedrigung, dividiert durch die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung.*

G, g und  $\Delta$  werden bei den Versuchen betsimmt. K hat für folgende Lösungsmittel diese Werte: für Wasser 18,5, Eisessig 39, Benzol 50, Naphtalin 70, Phenol 70 und Nitrobenzol 70,7. Der Gefrierapparat besteht aus dem Gefriercylinder (A), dem Glascylinder (B), dem Beckmannschen Thermometer (C) und dem Kühlgefäss (D). Fig. 9 zeigt den Apparat.

Das Kühlgefäss dient zur Aufnahme einer Kältemischung, um die Temperatur unter den Gefrierpunkt des Lösungsmittels abzukühlen. In dasselbe taucht der Glascylinder (B), der den Gefriercylinder mit einem Luftmantel umgeben soll, um einen allmählichen Aus-

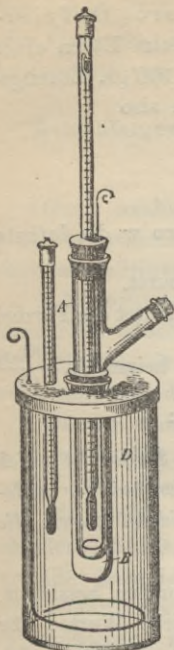


Fig. 9.

gleich der Temperatur herbeizuführen. In dem Gefriercylinder befindet sich das Thermometer. Gefriercylinder und Kühlgefäß sind mit ringförmigen Rührern versehen, um vollständigen Temperaturengleich in der Flüssigkeit herbeiführen zu können.

Man bestimmt zuerst den Gefrierpunkt des Lösungsmittels, bringt dann durch den Seitenansatz die betreffende Substanzmenge in die Flüssigkeit und bestimmt den Gefrierpunkt der Lösung.

Diese Gesetze gelten aber in dieser Form nur für sogenannte indifferente Stoffe, nicht aber für Lösungen von Säuren, Salzen und Basen in Wasser, während sich in anderen Lösungsmitteln diese Stoffe gleichfalls normal verhalten. Die erhaltenen Resultate ergaben für die Molekulargewichte dieser Substanzen, wenn sie in Wasser gelöst waren, stets kleinere Werte, als denselben zukommen. Man musste

zugeben, dass in den Lösungen mehr Molekeln oder diesen gleich wirkende Teile vorhanden seien, als sich unter Zugrundelegen der wirklichen Molekulargewichte berechnen liessen.

### Dissociation in Lösungen.

Zur Erklärung dieser Thatsache machte man, analog wie bei der Erklärung der abnormen Dampfdichten

die Annahme, dass ein Teil der gelösten Molekeln in Teilmolekeln, in sogenannte Ionen, gespalten sei. Man muss annehmen, dass diese Ionen entgegengesetzt elektrisch geladen sind. Es sprechen hier noch elektrische Eigenschaften mit; denn nur die Stoffe, welche dieses abnorme Verhalten zeigen, besitzen die Fähigkeit, in wässriger Lösung in merklicher Weise die Elektrizität zu leiten. Daher kann erst bei der Besprechung der elektrischen Leitfähigkeit solcher Lösungen hierauf näher eingegangen werden. Setzt man das Verhältnis der wirklich vorhandenen Molekeln (d. h. die Summe der Molekeln und der Teilmolekeln) zu der Zahl der Molekeln, die vorhanden wären, wenn eine Spaltung derselben nicht stattgefunden hätte, gleich  $i$ , so ist hierdurch gleichzeitig das Verhältnis des wirklichen Molekulargewichts des gelösten Stoffes zu dem nach einem der vorher beschriebenen Verfahren beobachteten ausgedrückt. Ergab der Versuch für das Molekulargewicht eines beliebigen gelösten Stoffes  $M_w$ , und ist dessen wirkliches Molekulargewicht ( $M$ ) bekannt, so ist  $M/M_w = i$ , und es kann  $i$  berechnet werden. Es sei hier schon erwähnt, dass die so für  $i$  erhaltenen Werte mit den aus den Leitfähigkeitsbeobachtungen berechneten gut übereinstimmen.

Diese Gesetze für Lösungen besitzen nur für verdünntere Lösungen volle Gültigkeit, für konzentriertere nur annähernde, analog wie bei starker Kompression der Druck der Gase stärker zunimmt, als dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze entspricht.

### Kolloidale Lösungen.

Die kolloidalen Lösungen zeichnen sich dadurch aus, dass selbst beträchtliche Mengen der betreffenden Substanzen gelöst nur eine ausnehmend geringe Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung hervorbringen. Die Kolloide sind im Gegensatz zu den Krystalloiden, die leicht in den krystallisierten Zustand übergehen, Substanzen, die im allgemeinen hierzu überhaupt nicht fähig sind. Die ausserordentlich geringen Gefrierpunktserniedrigungen kolloidaler Lösungen sprechen dafür, dass die Kolloide ausserordentlich hohe Molekulargewichte besitzen, was auch andere zur genaueren Bestimmung derselben ausgeführte Untersuchungen bestätigen.

Die kolloidalen Lösungen besitzen zum grossen Teile ferner die Eigenschaft, infolge von Zusatz fremder Substanzen zu gerinnen oder zu gelatinieren. Eine merkwürdige und wichtige Eigenschaft solcher gelatinierter Lösungen ist die, dass sie andere Kolloide nicht mehr aufzunehmen vermögen. Bringt man eine gelatinirte Substanz mit einer wässrigen Lösung von Krystalloiden in Berührung, so gestattet sie sowohl dem Wasser wie den gelösten Krystalloiden den Durchgang; hat man aber Kolloide gelöst, so kann wohl das Wasser hindurchtreten, nicht aber diese.

### Dialyse.

So können kolloidale Lösungen rein dargestellt werden, indem die darin enthaltenen Krystalloide durch Dialyse entfernt werden. Lässt man nämlich eine mit

einer tierischen Membran unterbundene kolloidale Lösung in Wasser tauchen, so diffundieren etwa gelöste Kristalloide in das reine Wasser hinein, die kolloidale Lösung bleibt rein zurück. Diesen Trennungs- oder Reinigungsprozess bezeichnet man als Dialyse.

### Dichte von Lösungen.

Das spezifische Gewicht von Lösungen bestimmt man am genauesten mit Hilfe eines Pyknometers. Figur 10 zeigt ein Hohlzylinderpyknometer nach Rudolphi.\*) Man bestimmt ein für alle Male das Volum des bis zur Marke M gefüllten, und das Gewicht des leeren Pyknometers. Will

man das spezifische Gewicht einer Lösung bestimmen, so füllt man das Pyknometer bei gemessener Temperatur bis zur Marke und wägt dasselbe. Da das Gewicht des leeren Gefäßes bekannt ist, kennt man jetzt Volum und Gewicht der Lösung und kann das spezifische Gewicht derselben berechnen. In anderer Weise kann

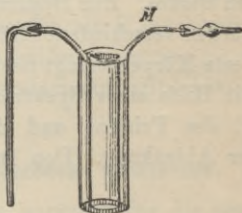


Fig. 10.

man dasselbe durch Messen des Auftriebes, den ein fester Körper erleidet, der in diese Flüssigkeit eintaucht, erhalten. Der reciproke Wert des spezifischen Gewichts giebt das spezifische Volum des Stoffes. Hierfür beobachtete Regelmässigkeiten haben nur für engere Gruppen Gültigkeit.

\*) Angefertigt von der Firma: Müller-Uri, Braunschweig.

### Lichtbrechung. Brechungsexponent.

Eine Eigenschaft der Körper in den verschiedenen Aggregatzuständen soll hier gemeinsam betrachtet werden, ihr Verhalten beim Durchgang von Licht. Tritt ein Lichtstrahl aus einem Medium in ein anderes, so wird er so gebrochen, dass der Sinus des Einfallswinkels zum Sinus des Brechungswinkels in einem bestimmten Verhältnis steht, nämlich in dem der Lichtgeschwindigkeiten in beiden Medien. Man bezeichnet dieses Verhältnis beim Eintritt des Lichts aus dem luftleeren Raum in ein Gas, einen flüssigen oder festen Stoff als den Brechungsexponenten des betreffenden Stoffes. Zur Bestimmung des Brechungsexponenten werden verschiedene Methoden und Apparate angewandt. Feste Körper bringt man in Prismenform und bestimmt mit Hilfe eines Spektrometers den brechenden Winkel ( $\gamma$ ) des Prismas und den Winkel ( $\delta$ ) des Minimums der Ablenkung. Den Brechungsexponenten erhält man

$$\text{dann nach der Gleichung } n = \frac{\sin\left(\frac{\delta + \gamma}{2}\right)}{\sin \gamma/2}$$

Den Brechungsexponenten von Flüssigkeiten kann man auf dieselbe Weise erhalten, wenn man diese in Hohlprismen einschliesst. Häufiger aber bestimmt man hier die Brechungsexponenten mit Hilfe besonderer Apparate. Die Einrichtung derselben beruht auf der Erscheinung der totalen Reflexion. Unter dem Winkel der totalen Reflexion versteht man den Einfallswinkel, zu dem ein Brechungswinkel von  $90^\circ$  gehört. Fällt ein Strahl unter dem Winkel der totalen Reflexion ein,



so kann er in das zweite Medium nicht mehr eintreten, sondern wird total reflektiert.

### Abbes Refraktometer.

Hier sei besonders das Refraktometer von Abbe erwähnt. Es besteht aus einem drehbaren Doppelprisma, zwischen dessen Trennungsflächen sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet. Man neigt die Prismen so, dass die Grenzlinie zwischen der helleren und der dunkleren Hälfte des Gesichtsfeldes auf das Fadenkreuz eingestellt ist. Der Index der Alhidade zeigt dann an der Teilung auf dem Kreisbogen des Instruments direkt den Brechungsexponenten an. Um den Brechungsexponenten fester Körper zu bestimmen, klebt man diese mit einem Tropfen stark brechender Flüssigkeit unter das obere der beiden Prismen.

Neben dem Abbeschen Refraktometer wird häufig das nach Pulfrich benutzt.

### Brechungsexponent für verschiedene Lichtarten.

Der Brechungsexponent ist natürlich für die verschiedenen Lichtarten d. h. für Licht verschiedener Wellenlänge verschieden. Ferner ist er abhängig von der chemischen Natur des betreffenden Stoffes. Man hat daher eine Funktion des Brechungsindex ausfindig zu machen gesucht, die in erster Linie durch die chemische Natur des Mediums bedingt ist.

Landolt zeigte in Uebereinstimmung mit Gladstone und Dale, dass die Funktion  $\frac{n-1}{d}$  ein Mass des Brechungsvermögens gäbe, das sich bei wechselnden

Temperaturen konstant erwies. Dieser Ausdruck besitzt aber nicht mehr seine volle Gültigkeit, wenn es sich um Aenderungen des Aggregatzustandes der betreffenden Körper handelt. Lorenz und Lorentz haben aber gleichzeitig und unabhängig voneinander eine auch für solche Aenderungen gültige Formel aufgestellt. Hiernach ist das spezifische Brechungsvermögen einer Substanz konstant, wenn man es setzt gleich

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

( $n$  bedeutet den Brechungskoeffizienten,  $d$  die Dichte der Substanz).

### Spezifisches Brechungsvermögen. Molekularrefraktion. Atomrefraktion.

Der Ausdruck  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$  giebt das spezifische Brechungsvermögen, einen allein von der chemischen Konstitution des betreffenden Körpers abhängigen Wert. Die Grösse, welche man bei der Multiplikation des spezifischen Brechungsvermögens eines Körpers mit dem Molekulargewicht erhält, bezeichnet man als Molekularrefraktion.

Die wichtigste der für die Molekularrefraktion aufgefundenen Gesetzmässigkeiten lautet:

*Die Molekularrefraktion einer Verbindung ist gleich der Summe der Atomrefraktionen.*

Unter Atomrefraktion ist das Produkt aus specif. Brechungsvermögen und Atomgewicht zu verstehen.

Haben wir eine chemische Verbindung vom Molekulargewicht  $M$ , die aus  $n_1, n_2, n_3 \dots$  Atomen vom

Atomgewichte  $A_1, A_2, A_3$  u. s. w. zusammengesetzt ist, und kennen wir das specif. Brechungsvermögen derselben  $r_1, r_2, r_3$  u. s. w., so können wir

$$M \cdot r = n_1 A_1 r_1 + n_2 A_2 r_2 + n_3 A_3 r_3 + \dots$$

setzen, wo  $r$  das spezifische Brechungsvermögen der Verbindung bedeutet. Wir können also das Brechungsvermögen einer Verbindung berechnen, wenn wir dasjenige ihrer Elemente kennen. Doch ist zu berücksichtigen, dass die Atomrefraktion mehrwertiger Elemente je nach der Art der Bindung derselben verschiedene Werte hat. Für einzelne Elemente sind hier die Werte der Atomrefraktionen in Bezug auf die gelbe Natriumlinie gegeben:

Wasserstoff . . .	1,051	Verbundener	
Hydroxyl-Sauerstoff	1,521	Kohlenstoff . .	2,501
Aether- "	1,683	Doppelbindung	
Carbonyl- "	2,287	zweier Kohlen-	
Alleinstehender		stoffatome . .	1,707
Kohlenstoff . .	2,592	Chlor . . . . .	5,998

Für organische Verbindungen ist eine Reihe speciellerer Gesetzmässigkeiten aufgefunden, in erster Linie diese:

*Bei isomeren Verbindungen ist die Molekularrefraktion die gleiche.*

Die hier gefundenen Gesetzmässigkeiten sind den für die Molekularvolumina aufgestellten häufig analog z. B. die folgende:

*Gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung verschiedener Verbindungen entsprechen gleiche Unterschiede in den Molekularrefraktionen.*

Für anorganische Stoffe haben sich diese Gesetz-

mässigkeiten weniger gut gültig erwiesen. Soweit solche untersucht wurden, ist dies zumeist nur in wässriger Lösung geschehen.

### Polarisiertes Licht.

Reguläre Krystalle und amorphe feste Körper verhalten sich in Bezug auf die Brechung der Lichtstrahlen ebenso wie die Flüssigkeiten. Nehmen wir aber einen rhomboëdrischen Kalkspath und lassen wir senkrecht auf eine Fläche desselben einen Lichtstrahl fallen, so finden wir, dass zwei Strahlen in verschiedenen Richtungen aus dem Krystall austreten, die wir als ordentlichen (ordinären) und ausserordentlichen (extraordinären) Strahl unterscheiden. Der ordentliche Strahl wird beim Durchgang durch den Krystall von seinem Wege nicht abgelenkt, der ausserordentliche wird gebrochen. Lassen wir den ordentlichen Strahl auf einen zweiten solchen Krystall fallen, so geht er nur dann ungeschwächt auch durch diesen, wenn die Hauptschnitte der beiden Krystalle parallel stehen. Unter Hauptschnitten versteht man hierbei solche Ebenen, die durch die kurzen Diagonalen zweier gegenüberliegender Rhombenflächen bestimmt sind, sowie die ihnen parallelen Ebenen. Der ausserordentliche Strahl dagegen geht durch einen zweiten Krystall in dieser Lage nicht hindurch, er geht aber ungeschwächt als ordentlicher Strahl durch denselben, wenn die Hauptschnitte gekreuzt stehen.

Solche Strahlen, die nach verschiedenen Richtungen ein verschiedenes Verhalten zeigen, nennt man polarisierte Strahlen. Man sagt ferner, der ordent-

liche Strahl sei polarisiert im Hauptschnitt resp. der Hauptschnitt sei die Polarisationssebene des ordentlichen Strahls. Der ausserordentliche Strahl ist senkrecht zum Hauptschnitt polarisiert.

Zur Erkennung dieses Zustandes bedient man sich eines Nicolschen Prismas. Dasselbe wird aus einem durch Abspalten erhaltenen, verlängerten Kalkspath-rhomboëder hergestellt. Durch ein solches Nicol geht nur der ausserordentliche Strahl hindurch, der senkrecht zum Hauptschnitt polarisiert ist. Ein Nicolsches Prisma dient also einmal dazu, polarisiertes Licht zu erzeugen, als auch andererseits eine etwa vorhandene Polarisation erkennen zu lassen.

Alle durchsichtigen Krystalle, die nicht dem regulären System angehören, zeigen sich ebenso wie der Kalkspath doppelbrechend. Die Krystalle des quadratischen und hexagonalen Systems zeigen dasselbe Verhalten wie der Kalkspath. Sie besitzen eine krystallographische Hauptaxe und haben eine optische Axe. Die dem rhombischen, monoklinen und triklinen System angehörigen Krystalle, die eine krystallographische Hauptaxe nicht haben, weisen zwei verschiedene Richtungen auf, in denen sich Strahlen von allen Polarisationsrichtungen mit gleicher Geschwindigkeit fortpflanzen. Diese beiden Richtungen, die beiden optischen Axen des Krystalls, schneiden sich unter verschieden grossen Winkeln. In jeder anderen Richtung wird ein einfallender Strahl in 2 Strahlen zerlegt, welche in zwei aufeinander senkrechten Ebenen polarisiert sind.

### Drehung der Polarisationssebene des Lichts.

Die Eigenschaften eines optisch einaxigen Krystalls zeigt von den bekaunteren Materialien sehr gut der Quarz. Daneben zeigt er noch eine besondere Eigenschaft, er dreht die Polarisationssebene.

Geht einfarbiges, durch ein Nicol  $N_1$  linear polarisiertes Licht durch einen Quarz-Krystall parallel der Axe hindurch und darauf durch ein zweites zum ersten gekreuztes Nicol  $N_2$ , so sollte Dunkelheit herrschen. Das ist nicht der Fall, wird aber erreicht, wenn man das zweite Nicol um einen gewissen Winkel dreht. Das Licht ist also nach dem Durchgang durch den Quarz noch polarisiert, seine Polarisationssebene ist aber gedreht. Bei einigen Quarzen wird die Polarisationssebene rechts (Rechtsquarze), bei anderen links (Linksquarze) gedreht. Der Rotations- oder Drehungswinkel, um den das Nicol gedreht werden muss, damit Dunkelheit eintritt, ist der Dicke der durchlaufenen Quarzschicht proportional; er hängt ferner von der Wellenlänge des Lichts und von der Temperatur ab. Man bezeichnet diese Erscheinung der Drehung der Polarisationssebene des Lichts als Zirkularpolarisation und die Substanzen, welche sie hervorrufen, als zirkularpolarisierende oder optisch aktive.

Neben den betreffenden krystallisierten festen Körpern besitzen auch solche in flüssigem resp. gelöstem Zustande diese Eigenschaft. Doch sind dies ausschliesslich organische Körper. Zur Bestimmung des Drehungsvermögens von Flüssigkeiten dienen Apparate, die im wesentlichen aus zwei auf einem Stativ befestigten Nicols bestehen. Das eine, das polarisierende Nicol,

ist fest, das andere, der Analysator, um seine Axe drehbar. Zwischen beiden liegt die mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Röhre. Zuerst stellt man das drehbare Nicol so ein, dass Dunkelheit herrscht. Dann bringt man die Röhre zwischen die beiden Nicols und dreht das vordere derselben, bis wieder Dunkelheit eintritt. Ein mit demselben verbundener Zeiger, der sich auf einem festen Teilkreis bewegt, gestattet den Drehungswinkel abzulesen. Man bezieht die Drehung bei Flüssigkeiten und bei Lösungen aktiver Stoffe auf die Masseneinheit des drehenden Körpers. Bezeichnet man das spezifische Drehvermögen mit  $[\alpha]$ , so ist  $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d}$ , wo  $\alpha$  den Drehungswinkel,  $l$  die Länge der Schicht in dem und  $d$  das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bedeutet. Molekulares Drehvermögen nennt man das Produkt aus spezifischem Drehvermögen und dem Molekulargewicht des Körpers. Man hat also

$$M[\alpha] = \frac{M \cdot \alpha}{l \cdot d}.$$

In der Regel wählt man zu diesen Beobachtungen das gelbe Licht der Natriumflamme und drückt das durch die Bezeichnung  $[\alpha]_D$  aus, weil die Natriumlinie der Linie D im Sonnenspektrum entspricht

#### Asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Der Drehungsvorgang in Flüssigkeiten hat seine Ursache in der Gruppierung der Atome. Nach dem Vorgang von Le Bel und van't Hoff nimmt man zur Erklärung das Vorhandensein eines „asymmetrischen“ Kohlenstoffatoms an. Es sei ein Körper vom Typus

$CR_4$  so angeordnet, dass sich das Kohlenstoffatom in der Mitte, die vier damit verbundenen Radikale  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  an den vier Ecken eines Tetraeders befinden. Sind alle vier Radikale voneinander verschieden, so werden sie sich infolge ungleicher Anziehung auch in verschiedenen Abständen von dem Kohlenstoffatom befinden und so ein irreguläres Tetraeder bilden. Die Radikale können in zweierlei Lage geordnet sein. Die so entstehenden Formen unterscheiden sich voneinander wie ein Gegenstand von seinem Spiegelbild. Infolge der verschiedenen Entfernungen der Radikale von dem Kohlenstoffatom weisen die Ecken dieses Tetraeders in Bezug auf ein und dieselbe Axe eine schraubenförmige Anordnung auf, und zwar einmal mit einer Windung nach rechts, im andern Falle mit einer Windung nach links. Alle bisher als optisch aktiv befundenen Stoffe besitzen mindestens ein derartiges asymmetrisches Kohlenstoffatom, nicht aber sind alle Stoffe, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, optisch aktiv.

Im Einklang mit der Theorie müsste nun jede solche Verbindung in zwei Formen existieren, in einer rechts und einer links drehenden. An einigen Stoffen hat sich dies in der That nachweisen lassen, so kennen wir eine rechts, wie eine links drehende Weinsäure, eine rechts und eine links drehende Apfelsäure u. s. w.

### Magnetische Drehung der Polarisationssebene.

Die Polarisationssebene des Lichts kann durch sehr viele durchsichtige, feste wie flüssige Körper gedreht werden, wenn man diese zwischen die Pole eines



Magneten bringt, oder sie von einem elektrischen Strom umkreisen lässt. Diese magnetische Drehung der Polarisationssebene unterscheidet sich in vielen Beziehungen von der vorher besprochenen. Vor allem dauert sie nur so lange an, als die magnetischen oder elektrischen Einflüsse wirken, ihre Stärke wechselt mit der Intensität derselben, und die Drehung kann in jeder Substanz beliebig nach rechts oder links je nach der Richtung des elektrischen Stromes bezüglich der Lage der Magnetpole hervorgerufen werden.

### Spezifische Rotation. Molekularrotation.

Nach Perkin bezeichnet man als spezifische Rotation das Verhältnis der Drehungen, welche ein Körper einerseits und eine Wassersäule andererseits in demselben Magnetfelde bewirken, deren Längen sich umgekehrt wie ihre spezifischen Gewichte verhalten. Es seien  $w$  der Drehungswinkel,  $l$  die Länge der Säule eines beliebigen Stoffes vom spezifischen Gewichte  $d$ ,  $w_1$ ,  $l_1$  und  $d_1$  die entsprechenden Werte für Wasser, dann ist die spezifische Rotation dieses Stoffes

$$r = \frac{w l_1 d_1}{w_1 l d}.$$

Das Produkt aus dieser Grösse und dem Verhältnis der Molekulargewichte dieses Körpers und des Wassers giebt die Molekularrotation

$$e = r \frac{M}{18} = \frac{M}{18} \cdot \frac{w l_1 d_1}{w_1 l d}.$$

**Absolute Grösse und absolutes Gewicht der Moleküle.**

Wiederholt ist versucht worden, die Moleküle in absoluten Werten zu bestimmen d. h. ihre Grösse, ihr

Gewicht u. s. w. in absolutem Masse festzustellen. Diese Bestimmungen sind mit Vorsicht aufzunehmen, ihre Resultate als Näherungswerte zu betrachten.

So hat man den Durchmesser eines Kohlendioxidmoleküls zu 0,29 Milliontel mm berechnet.

In einem Kubikmillimeter eines Gases — die Zahl der Moleküle ist ja nach Avogadro's Gesetz für alle Gase im gleichen Raum dieselbe — sollen bei 0° und unter Atmosphärendruck enthalten sein

$5,4 \times 10^{16}$  also 54 000 000 000 000 000 Moleküle.

Ein cmm Wasserstoff wiegt . . . 0,00009 mg,

ein Molekül Wasserstoff demnach  $\frac{0,00009}{5,4 \times 10^{16}}$  oder

$16,6 \times 10^{-22}$  mg und ein Atom Wasserstoff halb so viel, also  $8,3 \times 10^{-22}$  mg.

Ein Molekül eines Gases vom Molekulargewicht M wiegt demnach angenähert

$$8,3 \times 10^{-22} \times M \text{ mg.}$$

### Periodisches System der Elemente.

Da die Atomgewichte der Elemente unter allen Umständen unveränderliche Grössen sind, hat man sich schon früh bemüht, aus ihnen allgemeine Schlüsse über das Verhalten der einzelnen Elemente abzuleiten. Mit besonderer Vorliebe ist wiederholt versucht, die Annahme, alle Atomgewichte seien rationale Vielfache des Atomgewichtes eines Grundelementes, wissenschaftlich zu bestätigen. 1815 glaubte Prout dies Grundelement im Wasserstoff gefunden zu haben, da die Atomgewichte einzelner Elemente angenähert Multiple desjenigen des Wasserstoffs waren.

In den meisten daraufhin genau untersuchten Fällen

wurde zuverlässig festgestellt, dass die Abweichungen von den ganzen Zahlen sich grösser erwiesen als die möglichen oder wahrscheinlichen Fehler der experimentell erhaltenen Werte. Dumas suchte später dieselbe Ansicht wiederum wissenschaftlich zu beweisen, als er das Atomgewicht des Kohlenstoffs so genau als möglich zwölf Mal so gross als das des Wasserstoffs fand, aber gleichfalls ohne Erfolg. Wir müssen also, so einfach eine solche Gesetzmässigkeit, nach der alle Atomgewichte rationale Multiple desjenigen des Wasserstoffs seien, auch erscheint, die Annahme derselben als vollkommen unzulässig erklären.

Andere von Doebereiner zuerst beobachtete Beziehungen zwischen den Atomgewichten haben sich besser ausbauen lassen. Er stellte Triaden ähnlicher Elemente zusammen, deren Atomgewichte angenähert gleich gross waren, oder es war das Atomgewicht eines dieser Elemente nahezu das arithmetische Mittel aus den Werten der beiden anderen. Später ordnete Newlands alle Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte und fasste die ähnlichen reihenweise zusammen. Es erwies sich nämlich jedes achte Element der grossen Reihe dem ersten ähnlicher als alle anderen.

Eine ähnliche einheitliche Klassifikation der Elemente findet sich in den Systemen von Lothar Meyer und von Mendelejeff. Beide kamen zu demselben Ergebnis:

*die Eigenschaften der chemischen Elemente sind periodische Funktionen ihrer Atomgewichte.*

Die periodische Einteilung der Elemente giebt L. Meyer in folgender Form:

(Siehe umstehende Tabelle.)

Periodisches System der Elemente nach I. Meyer. (0 = 16,00 gesetzt.)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li 7,03 (11,9)	Be 9,1 (4,3)	B 11,0 (4,1)	C 12,00 (3,4)	N 14,01 (5 ?)	O 16,00 (8 ?)	F 19,0 (13 ?)	
Na 23,05 (23,7)	Mg 24,36 (13,3)	Al 27,1 (10,1)	Si 28,4 (11,4)	P 31,0 (17,0)	S 32,06 (15,7)	Cl 35,45 (25,6)	
K 39,10 (45,5)	Ca 40,1 (25,3)	Sc 44,1 (17 ?)	Ti 48,1 (13 ?)	V 51,2 (9,3)	Cr 52,1 (7,7)	Mn 55,0 (7,7)	Fe 55,9; Co 59,0; Ni 58,7 (6,6) (6,7) (6,7)
Cu 63,6 (7,1)	Zn 65,4 (9,5)	Ga 70 (11,8)	Ge 72,5 (13,3)	As 75,0 (13,3)	Se 79,2 (18,5)	Br 79,96 (25,1)	
Rb 85,5 (56,3)	Sr 87,6 (34,5)	Y 89,0 (25 ?)	Zr 90,6 (21,9)	Nb 94 (14,5)	Mo 96,0 (11,1)	?	Ru 101,7; Rh 103,0; Pd 106,5 (9,2) (9,5) (9,3)
Ag 107,93 (10,3)	Cd 112,4 (13,0)	In 115 (15,3)	Sn 119,0 (16,2)	Sb 120,2 (17,9)	Te 127,6 (20,3)	J 126,97 (25,7)	
Os 132,9 (70,7)	Ba 137,4 (36,6)	La 138,9 (22,9)	Ce 140,25 (20,8)	—	—	—	Os 191; Ir 193,0; Pt 194,8 (8,9) (8,6) (9,1)
—	—	Yb 173,0	—	Ta 181 (17,0)	W 184 (9,6)	—	
Au 197,2 (10,2)	Hg 200,0 (14,8)	Tl 204,1 (17,2)	Pb 206,9 (18,2)	Bi 207,0 (21,2)	—	—	
—	—	—	Th 232,5 (20,9)	—	U 238,5 (13,0)	—	

In den Horizontalreihen folgen die Elemente nach der Grösse der Atomgewichte von links nach rechts aufeinander. An das äusserste der vorhergehenden Reihe schliesst sich das erste der nächsten an.

Die beiden ersten Perioden umfassen nur je sieben Elemente, von denen die untereinander stehenden sehr ähnlich sind. In den folgenden haben die untereinander stehenden Elemente ebenfalls gewisse Eigenschaften miteinander gemein, aber nur die abwechselnd gestellten gleichen sich in den meisten Beziehungen. Die unter VIII aufgeführten Elemente nehmen eine besondere Stellung ein. Es sind dreimal je drei Elemente, die in die Tabelle nicht recht hineinpassen. Die Atomgewichte je dreier dieser Elemente sind angenähert gleich gross, ihre Eigenschaften dementsprechend nahezu dieselben.

Die physikalischen Eigenschaften der Elemente ändern sich innerhalb der einzelnen Perioden in gleicher Weise. Sehr deutlich zeigt sich dies z. B. an der Dichte resp. noch besser am Atomvolumen, weshalb die Atomvolumina bei den einzelnen Elementen in Klammern hinzugefügt sind. Seinen grössten Wert erreicht das Atomvolumen bei den Alkalimetallen (Rb, Cs), den geringsten in den einzelnen Perioden beim C, Al, Ni, Rh und Os. Ferner passen die Schmelzpunkte sehr gut in diese periodische Anordnung hinein.

### Wertigkeit der Elemente.

Andere Eigenschaften wechseln in den grossen Perioden zweimal, doch sind dieselben zum Teil noch

nicht hinreichend genau untersucht. In regelmässiger Weise wechselt mit dem Atomgewicht die Wertigkeit d. h. die Verbindungsfähigkeit der Elemente. Von manchen Elementen kann sich ein Atom nur mit einem Atom eines anderen verbinden, während sich die Atome mancher Elemente mit zwei, drei und mehr Atomen anderer Elemente vereinigen können. Demgemäss unterscheiden wir ein-, zwei-, dreiwertige oder monovalente, bivalente u. s. w. Elemente.

Das Aequivalentgewicht d. h. der Teil des Atomgewichts, der durch ein Atomgewicht Wasserstoff gebunden wird, ist bei einwertigen Elementen natürlich gleich dem Atomgewicht, bei zweiwertigen gleich dem halben Atomgewicht. Die Wertigkeit eines Elementes wird also durch das Verhältnis des Atomgewichts zum Aequivalentgewicht gegeben. Die Bestimmung der Wertigkeit der Elemente geschieht durch Ermittlung der Zusammensetzung ihrer Wasserstoffverbindungen resp. ihrer Verbindungen mit Elementen, die dem Wasserstoff gleichwertig sind, wie Cl, Br, J.

Die Verbindungsfähigkeit der Elemente wechselt in regelmässiger Weise mit dem Atomgewicht, wie folgende Zusammenstellung von Oxyden zeigt. Da das Sauerstoffatom zweiwertig ist, entspricht natürlich die doppelte Zahl der von einem Atom gebundenen Sauerstoffatome der Wertigkeit desselben.

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1- wertig	2- wertig	3- wertig	4- wertig	5- wertig	6- wertig	7- wertig	8- wertig
Li <sub>2</sub> O	Be <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	Mg <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	—
K <sub>2</sub> O	Ca <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	—
Cu <sub>2</sub> O	Zn <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ge <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Se <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Br <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	—
Rb <sub>2</sub> O	Sr <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	—	Ru <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Ag <sub>2</sub> O	Cd <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Te <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	J <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	—
Cs <sub>2</sub> O	Bo <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	—	Os <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Au <sub>2</sub> O	Hg <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	U <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	—	—

Die Elemente der Gruppen V, VI und VII zeigen dem Wasserstoff und den Metallen gegenüber nicht dieselbe Wertigkeit wie dem Sauerstoff gegenüber. Während die Wertigkeit in Bezug auf den Sauerstoff um je eine Einheit wächst, nimmt sie dem Wasserstoff gegenüber um je eine Einheit ab, so dass dem Wasserstoff gegenüber die Gruppe V dreiwertige, VI zweiwertige und VII nur einwertige Elemente umfasst.

Eine ausnahmslose Gültigkeit dieser bisher erkannten Gesetzmässigkeiten ist überhaupt noch nicht erwiesen, die Berechtigung dieser Anordnungsweise heute aber allgemein anerkannt.

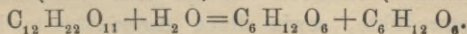
### Chemische Verwandtschaft oder Affinität.

Die Abhängigkeit des Verlaufes eines jeden chemischen Umsatzes von den verschiedenen Verhältnissen ist erst in verhältnismässig wenigen Fällen eingehender untersucht. Im wesentlichen kommt es natürlich auf die Qualität der reagierenden Stoffe an, doch üben auch die Quantität derselben wie der sich bildenden Umsetzungsprodukte, sowie deren Aggregatzustand und

ihre physikalischen Eigenschaften einen wesentlichen Einfluss hierbei aus. Das Wesen der Kraft, die eine Vereinigung der verschiedenen Atome zu Verbindungen bewirkt, der chemischen Verwandtschaft oder Affinität, wie wir sie nennen, ist uns unbekannt, nur ihre Wirkung und deren Abhängigkeit von anderen Grössen können wir erkennen. Die Affinität vermag nur dann eine Wirkung auszuüben, wenn die verschiedenen Moleküle in unendlich kleine Abstände voneinander gebracht werden. Sie äussert sich sowohl als eine verbindende, wie zersetzende Kraft; gewöhnlich verlaufen beide Prozesse nebeneinander, indem die Bildung neuer Verbindungen gleichzeitig mit der Zersetzung vorhandener erfolgt. Feste Körper wirken nur selten aufeinander ein; durch Verflüssigung wie durch Lösen wird eine grössere Beweglichkeit der kleinsten Teilchen erreicht und so eine Affinitätswirkung ermöglicht.

#### Chemischer Umsatz. — Einfacher Umsatz. Geschwindigkeit des Umsatzes. Zuckerinversion.

Bringen wir verschiedene reaktionsfähige Stoffe miteinander in innige Berührung, so tritt eine Reaktion ein. Hat dieselbe ihr Ende erreicht, so sagen wir, das chemische System befinde sich im Gleichgewicht. Der einfachste Fall ist offenbar der, dass ein einziger Stoff eine Umwandlung erleidet. Betrachten wir z. B. den Vorgang der Inversion des Rohrzuckers d. h. den Zerfall desselben unter dem Einfluss einer verdünnten Säure in Dextrose (Traubenzucker) und Laevulose (Fruchtzucker)





Die Säure erleidet keine Aenderung, und das Wasser ist bei diesem Prozess in so grosser Menge vorhanden, dass eine Aenderung derselben unberücksichtigt gelassen werden kann.

*Die Zuckermenge, die in jedem Augenblicke umgesetzt wird, ist der noch vorhandenen nicht umgesetzten, also der Konzentration der Lösung proportional.* Bezeichne:

A die ursprünglich vorhandene Zuckermenge,

t die seit dem Zusatz der Säure verflossene Zeit,

x die in dieser Zeit umgesetzte Zuckermenge, so gilt die Beziehung

$$K = \frac{1}{t} \cdot \log \text{nat.} \frac{A}{A-x}.$$

Man hat die zu jeder Zeit noch unzersetzt vorhandene Menge Rohrzucker aus der Drehung der Polarisationsebene bestimmt und für die Grösse  $\frac{1}{t} \cdot \log \text{nat.} \frac{A}{A-x}$  gut konstante Werte gefunden.

In gleicher Weise verlaufen andere Umsetzungen einzelner Stoffe z. B. der Zerfall des Methylacetats in verdünnter wässriger Lösung in Methylalkohol und Essigsäure bei Gegenwart von Säuren.

Eine Aenderung des Druckes wirkt sehr wenig auf die Reaktionsgeschwindigkeit ein, Temperaturänderungen dagegen sehr stark, oft so stark, dass bei einer Temperaturerhöhung um etwa  $10^{\circ}$  die Reaktionsgeschwindigkeit sich verdoppelt.

Etwas anders gestaltet sich der Umsatz, wenn zwei Stoffe eine Veränderung erleiden. Es gilt hier, dass *das Verhältnis der umgesetzten Menge zu der noch unzersetzt vorhandenen proportional der Zeit veränderlich ist.*

Wir wollen hierbei äquivalente Mengen der einzelnen Stoffe, also Quantitäten, die einander beim Umsetze ersetzen können, betrachten. Ein Beispiel eines derartigen Falles liefert die Verseifung des Essigesters durch Natronlauge in wässriger Lösung. Die in diesem Fall zu berechnende Konstante ist ebenso wie die vorher erwähnte nicht absolut konstant. Sie ändert sich bei der Zuckerinversion sowohl mit der Natur wie mit der Menge der invertierenden Säure. Beobachtungen, die eine Prüfung dieser Beziehungen gestatten, sind, so wichtig sie sind, so selten ausgeführt.

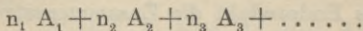
### Katalyse — Katalysatoren.

Zugesetzte Mineralsäuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  z. B.) wirken auf die zwischen dem Methylacetat und dem Wasser bei deren Spaltung in Methylalkohol und Essigsäure stattfindende Reaktion stark beschleunigend ein. Wirkt, wie dies hier der Fall ist, ein fremder d. h. an der Reaktion nicht selbst teilnehmender Körper auf die Reaktionsgeschwindigkeit ändernd ein, so redet man von einer katalytischen Wirkung desselben oder kurz von Katalyse und bezeichnet einen so wirkenden Stoff als Katalysator. Die Katalysatoren können sowohl beschleunigend als aber auch verzögernd auf die Reaktionsgeschwindigkeit einwirken, und unterscheidet man dementsprechend positive und negative Katalysatoren. Streng genommen wirkt jeder fremde Stoff katalytisch, doch zählt man zu den Katalysatoren nur die, von denen schon geringe Mengen eine beträchtliche Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorrufen.

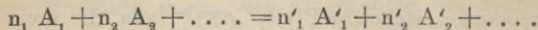
Vertreten sind alle Arten von Stoffen (so Elemente, Verbindungen, und zwar gasförmige, flüssige und feste, u. s. w.) unter den Katalysatoren, am bekanntesten und auch besonders wichtig ist wohl die katalytische Wirkung der Fermente z. B. bei der Alkoholgärung.

### Doppelter Umsatz. Umkehrbare Reaktionen.

Betrachten wir nun ein allgemeines chemisches System. Es bestehe aus  $n_1, n_2, n_3$  u. s. w. Molekülen der einheitlichen Stoffe  $A_1, A_2, A_3, \dots$ . Die Zusammensetzung dieses Systems ist dann symbolisiert durch die Form



Beim Zusammentreten dieser einzelnen Stoffe trete eine Reaktion derart ein, dass sich  $n'_1, n'_2, n'_3, \dots$  Moleküle der Stoffe  $A'_1, A'_2, A'_3, \dots$  bilden. Wir können dann die Reaktionsgleichung aufstellen



Wenn diese Stoffe bei einem gewissen Mengenverhältnis beliebig lange nebeneinander existieren können, ohne dass eine Umsetzung nach obiger Gleichung in dem einen oder im anderen Sinne eintritt, so sagen wir, die Stoffe befinden sich in Bezug auf obige Reaktion im Gleichgewicht. Wir reden von umkehrbaren oder reciproken Reaktionen, wenn diese Reaktionen in dem einen wie im anderen Sinne vor sich gehen können, wenn also die Produkte des Umsatzes den Reaktionsprozess wieder rückwärts durchmachen und in ihren Anfangszustand zurückkehren können.

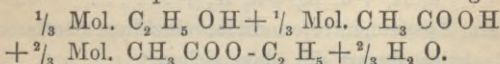
Ein sehr gutes Beispiel für eine umkehrbare Reaktion bietet die Esterbildung, die eintritt, wenn ein

Alkohol mit einer Säure zusammengebracht wird. Nimmt man etwa Essigsäure und Alkohol im Verhältnis ihrer Molekulargewichte, so tritt Esterbildung ein gemäss der Gleichung

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$$

so lange, bis  $\frac{2}{3}$  der ganzen Masse diese Umwandlung erlitten haben.

Umgekehrt tritt, wenn wir Aethylacetat mit Wasser in Berührung bringen, eine Reaktion im umgekehrten Sinne der Gleichung d. h. Bildung von Alkohol und Essigsäure ein, bis wieder Gleichgewicht eintritt unter denselben Bedingungen wie oben. In beiden Fällen hat also das Endprodukt die Zusammensetzung



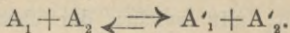
Man setzt in derartigen Gleichungen an Stelle des Gleichheitszeichens zwei entgegengesetzt gerichtete, übereinander stehende Pfeile  $\leftarrow \rightleftharpoons \rightarrow$ , um die umkehrbare Reaktion zu kennzeichnen.

### Gleichgewichtszustand. Gesetz der Massenwirkung.

Der Gleichgewichtszustand ist nun nicht dadurch charakterisiert, dass ein Umsatz überhaupt nicht mehr stattfindet, sondern vielmehr dadurch, dass ebensoviele Teilchen in derselben Zeit eine Umwandlung in der einen wie in der anderen Richtung erfahren. Diese Umsetzung wird natürlich um so häufiger stattfinden, je mehr Teilchen, die dazu fähig sind, in einem bestimmten Raume vorhanden sind.

Betrachten wir ein homogenes System d. h. ein System, das physikalisch und chemisch in allen seinen

Punkten von gleicher Beschaffenheit ist. Es bestehe aus lauter einzelnen Molekülen der Stoffe  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A'_1$  und  $A'_2$ , die sich in einander umsetzen können gemäss der Reaktionsgleichung



Ein Gleichgewichtszustand wird sich herstellen, in welchem in der einen Richtung ein ebenso grosser Umsatz stattfindet wie in der anderen. Wir wollen die Anzahl der einzelnen Teilchen, die dieses Reaktionsgemisch bilden, mit  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p'_1$  und  $p'_2$  bezeichnen. Die Zusammensetzung desselben ist dann gegeben durch die Formel:

$$p_1 A_1 + p_2 A_2 + p'_1 A'_1 + p'_2 A'_2.$$

Unter der Voraussetzung, dass die Umsetzung proportional den Massen stattfindet, wird der Umsatz im Sinne der Gleichung von links nach rechts proportional dem Produkte  $p_1 \cdot p_2$ , der umgekehrte, im Sinne der Gleichung von rechts nach links, proportional dem Produkte  $p'_1 \cdot p'_2$  verlaufen.

Die Umsetzungen, die in der Zeiteinheit im einen oder anderen Sinne stattfinden, werden durch

$$K \cdot p_1 \cdot p_2 \text{ und } K' \cdot p'_1 \cdot p'_2$$

dargestellt, worin  $K'$  und  $K$  von der Natur der Stoffe und der Temperatur abhängige Konstanten bedeuten. Der Gleichgewichtszustand ist dadurch bedingt, dass

$$K \cdot p_1 \cdot p_2 = K' \cdot p'_1 \cdot p'_2$$

ist. Diese Gleichung enthält das Grundgesetz der chemischen Statik.

Wir können weder die Grösse  $K \cdot p_1 \cdot p_2$  d. h. die Geschwindigkeit des Umsatzes im einen Sinne der

Reaktionsgleichung noch die entsprechende Geschwindigkeit  $K' \cdot p'_1 \cdot p'_2$  beim Verlauf des Umsatzes in entgegengesetzter Richtung beobachten, sondern nur die Differenz dieser beiden Grössen messen d. h. diejenige Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Umsatz dem Gleichgewicht zustrebt. Der in jedem Zeitmoment wirklich zu beobachtende Umsatz ist gleich dem Umsatz in dem einen Sinne vermindert um den in entgegengesetztem Sinne. Für die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes gilt daher die Gleichung:

$$V = K \cdot p_1 \cdot p_2 - K' \cdot p'_1 \cdot p'_2,$$

das Grundgesetz der chemischen Kinetik.

Schreiben wir unsere erste Gleichung:

$$K \cdot p_1 \cdot p_2 = K' \cdot p'_1 \cdot p'_2 \text{ in der Form}$$

$$\frac{p'_2}{p_2} = \frac{K}{K'} \cdot \frac{p_1}{p'_1} = x \cdot \frac{p_1}{p'_1},$$

indem wir für  $\frac{K}{K'}$  den Wert  $x$  einsetzen, so können

wir dieses Gesetz, wenn wir  $\frac{p_1}{p'_1}$  und  $\frac{p'_2}{p_2}$  als die Umsetzungsquotienten bezeichnen, so aussprechen:

*Im Gleichgewichtszustande stehen die Umsetzungsquotienten in einem konstanten Verhältnis zu einander.*

Die schon erwähnte umkehrbare Reaktion der Esterbildung gestattet eine gute experimentelle Prüfung dieses Guldberg-Waage'schen Gesetzes der Massenwirkung.

#### Experimentelle Prüfung des Gesetzes der Massenwirkung.

Wird ein beliebiger Alkohol mit einer organischen Säure zusammengebracht, so tritt Esterbildung ein,

eine mit der Neutralisation einer Säure durch eine Basis vergleichbare Reaktion. Durch titrimetrische Bestimmung der vorhandenen Säuremenge lässt sich der Grad der Umsetzung zu den verschiedenen Zeiten ermitteln. Die Zusammensetzung des Gemisches, das sich bei Einwirkung äquivalenter Mengen nach Herstellung des Gleichgewichtes gebildet hat, ist kurz vorher erwähnt worden.

Wir wollen nun aber eine Grammmolekel Essigsäure mit  $m$  Grammmolekeln Alkohol und  $n$  Grammmolekeln Wasser zusammenbringen. Ist der Gleichgewichtszustand hergestellt, so mögen  $x$  Grammmolekeln Essigsäure und natürlich ebensoviele Alkohol umgesetzt sein. Dann ist in unserer Gleichung

$$K \cdot p_1 \cdot p_2 = K' \cdot p'_1 \cdot p'_2$$

$p_1 = (1 - x)$ ,  $p_2 = m - x$ ,  $p'_1 = x$ ,  $p'_2 = n + x$ ;  
und es besteht die Beziehung

$$K (1 - x) (m - x) = K' (n + x) x,$$

worin  $K$  der Geschwindigkeit entspricht, mit der sich Säure und Alkohol,  $K'$  derjenigen, mit der sich Ester und Wasser vereinigen.

Aus dem zuerst erwähnten Fall, in dem  $m=1$ ,  $n=0$  war, ergab sich  $x = \frac{2}{3}$ . Setzt man diese Werte ein, so ergibt sich  $K = 4 K'$  resp.  $\kappa = \frac{K}{K'} = 4$ .

Setzt man diesen Wert in die allgemeine Gleichung ein und löst dieselbe nach  $x$  auf, so erhält man die gebildete Menge Ester. Mischt man nur Säure und Alkohol ohne Zusatz von Wasser, so wird  $n$  gleich 0, und in diesem Fall ergibt sich

$$x = \frac{2}{3} (m + 1 - \sqrt{m^2 - m + 1}).$$

Nach dieser Formel konnte man die gebildete Estermenge berechnen, wenn beliebige Molekulargewichte Alkohol und Säure miteinander gemischt wurden, und  $x$  in den einzelnen Fällen experimentell bestimmen. Es hat sich eine gute Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte ergeben, die auch bestehen blieb, wenn von vornherein geringe Mengen Wasser oder Ester zugesetzt wurden. Der Wert der Gleichgewichtskonstanten ( $\kappa$ ) ist für organische Säuren und Alkohole von analoger Atomverkettung in engeren Grenzen ziemlich gleich.

#### **Gleichgewicht zwischen einem festen Körper und einem Lösungsmittel.**

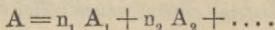
Bedeutend einfacher gestalten sich die Gleichgewichtsbedingungen, wenn wir ein heterogenes System haben, das aus zwei nicht mischbaren Stoffen besteht, z. B. einem festen und einem flüssigen. In diesem Falle ist die wirksame Menge des festen Stoffes unabhängig von seiner wirklichen Menge, der Wert derselben in der Gleichgewichtsgleichung also gleich einer Konstanten zu setzen. Die Gleichgewichtsgleichung besagt dann, dass bei Berührung eines festen Körpers mit einer Flüssigkeit Gleichgewicht nur bestehen kann, wenn eine ganz bestimmte wirksame Menge in der Flüssigkeit vorhanden ist.

#### **Dissociationserscheinungen.**

Bei den Dissociationsvorgängen ist der Gleichgewichtszustand insofern durch einfache Beziehungen charakterisiert, als es sich im allgemeinen um den Zerfall eines einzelnen Moleküls handelt, also um einen



Vorgang, den wir durch folgende Reaktionsgleichung symbolisieren können:



A bezeichnet das dissociierte Molekül,  $A_1$  und  $A_2$  die Dissociationsprodukte. Der Partialdruck jenes sei  $p$ ,  $p_1$  und  $p_2$  diejenigen der Dissociationsprodukte.

Der Gleichgewichtszustand ist bestimmt durch die Beziehung  $\kappa = \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2}}{p}$ , wo  $\kappa$  die sogenannte Dissociationskonstante bedeutet.

#### Aenderung des Gleichgewichtszustandes mit Temperatur- und Druckänderungen.

Bei höherer Temperatur erreicht ein chemisches System den Gleichgewichtszustand viel schneller als bei niederer. Was aber die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichtszustandes von der Temperatur und dem Druck anbetrifft, so sind hier am wichtigsten folgende beiden Gesetzmässigkeiten, die allgemeine Gültigkeit besitzen.

Wird ein chemisches System bei konstantem Volum erwärmt, so findet eine Aenderung des Gleichgewichtszustandes in dem Sinne statt, dass die eintretende Reaktion unter Wärmeabsorption verläuft.

Analog ist der Einfluss des Druckes auf den Gleichgewichtszustand.

Wird ein chemisches System bei konstanter Temperatur komprimiert, so findet eine Aenderung des Gleichgewichtszustandes in dem Sinne statt, dass die eintretende Reaktion unter Volumverminderung verläuft. Man kann diese beiden Sätze so zusammenfassen:

*Aendert man in einem (im Gleichgewicht befindlichen) chemischen System einen der Faktoren des Gleichgewichts so, dass das System einem neuen Gleichgewichtszustand zustrebt, so ändern sich die anderen korrelativen Faktoren in entgegengesetztem Sinne.*

### Affinitätskoeffizienten.

#### Bestimmung der Affinitätskoeffizienten.

Unter den chemischen Reaktionen ist von besonderer Wichtigkeit der Vorgang der Salzbildung, der Neutralisation von Base und Säure. Dass man früher glaubte, in den hierbei auftretenden Wärmetönungen ein Mass der chemischen Verwandtschaft zu erhalten, wird in der Thermochemie näher besprochen.

Diese und andere Untersuchungen liessen erkennen, dass die Wirkungen der chemischen Verwandtschaft durch bestimmte, den wirkenden Stoffen eigentümliche, von der Natur des Vorgangs unabhängige Koeffizienten bedingt seien, ohne aber die Umstände, welche die Reaktionsfähigkeit der Säuren und Basen bedingen, aufzuklären. Für diese Frage erwies sich das Studium elektrochemischer Beziehungen der verschiedenen Stoffe, wie wir später sehen werden, fruchtbar.

Elektrische Leitfähigkeitsmessungen\*) haben zu dem Resultat geführt, dass die Zahlenwerte für dieselben mit denjenigen für die Reaktionsfähigkeit eine gute zahlenmässige Uebereinstimmung zeigten. Der Affinitätskoeffizient wird durch die Zahl der dissociierten Ionen gemessen, und da die Leitfähigkeit einer Lösung ebenfalls durch die freien Ionen bedingt ist, so geben

---

\*) Vgl. hierzu Kapitel: Elektrochemie

die Leitfähigkeitsmessungen ein Mass für die Affinitätskoeffizienten. Die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von der Verdünnung soll nach Ostwald gegeben sein durch die Formel

$$\frac{1}{\varphi} \cdot \frac{(\lambda_{\varphi}/\lambda_{\infty})^2}{(1-\lambda_{\varphi}/\lambda_{\infty})} = K,$$

worin K eine von der Natur des Stoffes abhängige Konstante, zugleich das gesuchte Maass der chemischen Verwandtschaft ist.

### Abhängigkeit der Affinitätskoeffizienten von der Natur und Konstitution der Stoffe.

Einige Beziehungen über die Abhängigkeit der Konstanten K von der Konstitution und Zusammensetzung bei organischen Säuren seien, da sich diese Konstanten als von der Konstitution in hohem Grade abhängig erwiesen haben, hier angeführt.

Je nach der Stellung, die ein Atom im Molekül einnimmt, ist die Wirkung desselben verschieden. So lassen z. B. die hydroxylierten Propionsäuren erkennen, wie die Wirkung der einzelnen Elemente auf die Affinitätseigenschaften von ihrer Stellung abhängt. Während das in der  $\alpha$ -Stellung eingetretene Hydroxyl den Wert der Konstanten der Propionsäure verzehnfacht, wirkt derselbe Substituent von der  $\beta$ -Stellung aus nur etwa verdoppelnd.

Der Einfluss der Stellung kann sogar so gross sein, dass das Vorzeichen der Aenderung, die ein und derselbe Substituent ausübt, mit derselben wechselt. Tritt nämlich ein Hydroxyl in die Benzoesäure ein, so wächst die Konstante, wenn es in die

Orthostellung tritt, auf den 17fachen Wert etwa, dieselbe wird aber um die Hälfte ihres Wertes vermindert, wenn das Hydroxyl in die Para-Stellung tritt.

Was den Einfluss der Natur des Substituenten betrifft, so wird z. B. durch Ersatz von Wasserstoff der Essigsäure durch Hydroxyl die Säure verstärkt, der Wert der Konstanten wächst. Die zweifach hydroxylierten Benzoësäuren zeigen, dass die Affinitätskonstanten mehrfach substituierter Säuren angenähert als Produkte der den einzelnen Substituenten zukommenden Faktoren erscheinen. Ueberhaupt stellt sich im allgemeinen die Affinitätskonstante der Säuren als ein Produkt dar, dessen Faktoren durch die Natur und Stellung der Elementaratome gegeben sind, aus denen sich die Säure zusammensetzt. Aendern sich analoge Stoffe in analoger Weise, so ändern sich nämlich die Konstanten in gleichem Verhältnis.

---

## Thermochemie.

---

### Geschichtliches.

Robert Boyle, der Begründer unserer heutigen Ansicht über die Grundstoffe, war wohl der erste, der sich mit thermochemischen Untersuchungen befasste. Er machte gegen die von Paracelsus vertretene Ansicht, dass sich die Grundbestandteile der Körper durch Anwendung von Feuer sicher erkennen liessen, energisch Front. Er wusste schon, dass Körper bei der Ver-

brennung eine Gewichtsvermehrung erfahren. Hieraus musste auf eine sich dabei abspielende Vereinigung mit anderen Stoffen geschlossen werden. Im Zusammenhang mit physikalischen Arbeiten beschäftigte er sich lebhaft mit der Untersuchung der Luft und ihrer Veränderung, namentlich beim Verbrennungs- und Atmungsprozess.

Im Verfolg der Boyle'schen Ideen zeigte Majow, dass die atmosphärische Luft bei der Verbrennung eines Körpers einen ihrer Bestandteile abgibt, den er spiritus igno aerëus nannte. Lavoisier bewies dann, dass der Sauerstoff der Luft die Verbrennung unterhalte, indem er sich mit dem verbrennenden Körper vereinige, und stellte hiermit den Hauptsatz der heute gültigen Verbrennungstheorie auf. Er war es auch, der thermochemische Messungen zuerst quantitativ durchführte. Gemeinschaftlich mit Laplace führte er Messungen von Verbrennungswärmen aus, speziell suchte er die von tierischen Organismen produzierten Wärmemengen zu messen. Ein Grundgesetz, ein Spezialfall des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft, ist schon von ihm aufgestellt, nämlich dass zur Zerlegung einer Verbindung ebensoviel Wärme erforderlich sei, als bei ihrer Bildung aus den Elementen frei werde. Um auch die bei Wärmemessungen nach aussen abgegebene Wärmemenge zu kennen, war die Kenntnis der spezifischen Wärmen der erwärmten Stoffe notwendig.

Die Lösung dieser Aufgabe wie auch die systematische Anwendung unseres heutigen Wärmemasses, der Kalorie, ist das Verdienst von Hess. Auch stellte er das wichtige

Princip von der „Konstanz der Wärmesummen“, die Hauptgrundlage der heutigen Thermochemie, auf. Er selbst hat es mit folgenden Worten gegeben:

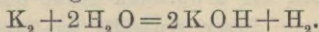
*„Wenn eine Verbindung stattfindet, so ist die entwickelte Wärmemenge konstant, es mag die Verbindung direkt oder indirekt und zu wiederholten Malen geschehen.“*

Das heisst also, die einem chemischen Vorgange entsprechende Wärmeentwicklung ist stets dieselbe, mag nun der Vorgang auf einmal oder in beliebig vielen und beliebig getrennten Abteilungen verlaufen.

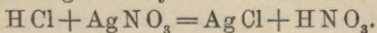
Auf chemische Prozesse ist die mechanische Wärmetheorie zuerst von Julius Thomsen angewandt worden. Wichtige Prozesse wie den Verbrennungsvorgang, Oxydation, Reduktion und die Salzbildung hat er in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen. Auch in der Verbesserung und Verfeinerung thermochemischer Methoden hat er viel geleistet, ebenso wie Berthelot, Horstmann, Stohmann und andere.

### Thermochemische Reaktionsgleichungen.

Eine der ersten chemischen Thatsachen, die dem Anfänger im Studium experimentell vor Augen geführt wird, ist die Zersetzung des Wassers durch metallisches Kalium oder Natrium unter Entwicklung von freiem Wasserstoff. Ist er schon in die symbolische Sprache des Chemikers eingeweiht, so versinnbildlicht ihm dies die kurze Gleichung:



Die Fällung von Chlorsilber mit Salzsäure aus einer Silbernitratlösung wird symbolisiert durch die Formel:



Gleichungen im wahren Sinne des Wortes sind dies nicht. Mit dem Gesetz von der Erhaltung der Materie stimmen sie wohl überein, sie verstossen aber gegen das Gesetz von der Erhaltung der Kraft. Eine Grammmolekel  $\text{HCl}$  mit einer Grammmolekel  $\text{AgNO}_3$  zusammengebracht ergiebt eine Grammmolekel  $\text{AgCl}$  und eine solche  $\text{HNO}_3$ . Wir haben auf jeder der beiden Seiten der Gleichung ein Atomgewicht  $\text{H}$ , eins  $\text{Ag}$ , eins  $\text{Cl}$ , eins  $\text{N}$  und drei  $\text{O}$ . An Materie ist weder etwas fortgegangen, noch etwas hinzugekommen. In Bezug auf die Masse allein ist die Formel gültig.

Für ihre Allgemeingültigkeit ist es aber Bedingung, dass neben den Summen der Massen auch die Summen der einzelnen Energieteile auf beiden Seiten der Gleichung dieselben sind.

Wir unterscheiden ja verschiedene Energiearten, die in einander verwandelt werden können. Das Messen der chemischen Energie in Wärmemass ist die Hauptaufgabe der Thermochemie. Die Spezialisierung des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft auf die Vorgänge, welche Wärme erzeugen oder solche absorbieren, ergab den ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

### 1 Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

Sagt das Gesetz von der Erhaltung der Kraft aus, dass keine Energie geschaffen werden, keine Energie verloren gehen kann, so ist der Inhalt des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie der: Wärmeenergie und mechanische Energie sind äquivalent.

*Die Aenderung der inneren Energie U um die ab-*

gegebene oder aufgenommene Wärmemenge  $Q$  ist gleich der geleisteten äusseren Arbeit  $A$ :

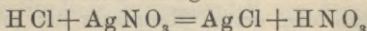
$$U - Q = A.$$

Solange es sich nur um Reaktionen handelt, bei denen keine Gase auftreten, ist die bei den chemischen Reaktionen geleistete äussere Arbeit so gering, dass sie in den Versuchsfehlern verschwindet. Man kann daher in diesen Fällen das Glied  $A$  unserer Gleichung fortlassen, so dass dieselbe die Form annimmt:  $U = Q = U_1 - U_2$ , wo zugleich die Energieänderung  $U$  durch die Differenz von Energie im Anfangszustand ( $U_1$ ) und Energie im Endzustand ( $U_2$ ) ersetzt ist.

Die bei einer Reaktion frei werdende, entwickelte Wärmemenge pflegt man positiv zu rechnen, dabei aber absorbierte, der Umgebung entzogene Wärme negativ.

Die Energie der durch eine chemische Reaktion gebildeten Stoffe ist also um den Betrag der frei gewordenen Wärmemenge geringer als die Energie der Stoffe vor der Reaktion. Es ist  $U_2 = U_1 - Q$ , wobei alle drei Grössen an sich positive Werte haben.

Für die absolute Gültigkeit der Gleichung



wäre erforderlich, dass auch obiges Gesetz darin seinen Ausdruck findet. Eine diesbezügliche Prüfung ist einfach. Wir brauchen nur die chemischen Energien des  $\text{HCl}$  und des  $\text{AgNO}_3$  einerseits, andererseits die des  $\text{AgCl}$  und des  $\text{HNO}_3$  in Wärmeenergie umzuwandeln. Sind die beiderseitigen Summen der Bildungswärmen gleich, so genügt die Gleichung allen Anforderungen.

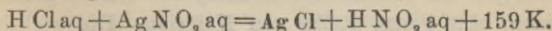
Die Bildungswärme der Salzsäure ist gleich 393 K,



die des Silbernitrats gleich 233 K, während Chlorsilber die Bildungswärme 294 K und Salpetersäure eine solche von 491 K hat. Ersetzen wir jetzt die Formeln dieser Verbindungen durch ihre Bildungswärmen unter Umkehrung der Vorzeichen derselben, so nimmt die Gleichung die Form an:

$$-393 + (-233) = -294 + (-491) \text{ oder } 159 = 0.$$

Als Energiegleichung thut unsere Gleichung ihre Schuldigkeit nicht, auf die gesamte innere Energie der in Aktion tretenden Körper nimmt sie keinen Bezug. An Stelle dieser Gleichung setzt daher die Thermochemie folgende:



An Stelle der chemischen Formeln wurden soeben die Bildungswärmen substituiert, aber mit umgekehrtem Vorzeichen. Man muss dabei beachten, dass die frei werdende Wärmemenge positiv gerechnet wird.

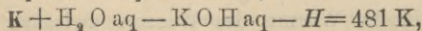
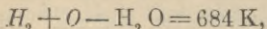
Die Bildungswärme des Wassers ist gleich 684 K heisst: bei Bildung des Wassers aus seinen Elementen werden 684 Kalorien frei. Die betreffende Gleichung schreiben wir  $2\text{H} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 684 \text{ K.}$

Setzen wir die Energie der Elemente gleich Null, so haben wir:

$$0 = \text{H}_2\text{O} + 684 \text{ K} \text{ oder } \text{H}_2\text{O} = -684 \text{ K}$$

und in  $-684$  den bei thermochemischen Rechnungen für  $\text{H}_2\text{O}$  zu substituierenden Wert.

Einige Thermochemiker schreiben daher die Reaktionsgleichungen in der Form:



die für thermochemische Rechnungen unzweifelhaft bequem ist.

### Kalorie.

Was versteht man nun unter einer Kalorie? Gewöhnlich definiert man die Einheit der Wärmemenge, die Kalorie, als diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Masseneinheit reinen destillierten Wassers um  $1^{\circ}$  zu erwärmen. Da aber dessen spezifische Wärme für die verschiedenen Temperaturen verschieden ist, so bedarf es noch einer näheren Angabe der Temperatur. Leider haben wir aber, da die bisherigen Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, eine ganze Reihe von Kalorien. Die wichtigsten sind:

1) Die Nullpunkskalorie gleich der Wärmemenge, die 1 g Wasser von  $0^{\circ}$  auf  $1^{\circ}$  zu erwärmen vermag;

2) die Wärmekalorie von  $15^{\circ}$  auf  $16^{\circ}$ ;

3) die mittlere Kalorie gleich dem hundertsten Teil der Wärmemenge, die 1 g Wasser zugeführt werden muss, um es von  $0^{\circ}$  auf  $100^{\circ}$  zu erwärmen.

Für thermochemische Daten sind sie zu klein. Es werden gewöhnlich an Stelle von 1) und 2) die tausendmal grösseren angewandt, also die zur Erwärmung von 1 kg Wasser um  $1^{\circ}$  erforderlichen Wärmemengen. Von Ostwald und früher von Wüllner ist vorgeschlagen, thermochemisch allgemein die Wärmemenge, welche 1 g Wasser von  $0^{\circ}$  auf  $100^{\circ}$  zu erwärmen vermag, als Kalorie zu wählen. Dies ist der hundertfache Wert der unter 3) aufgeführten Kalorie. Die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen  $0^{\circ}$  und

100° lässt sich einerseits bei weitem schärfer bestimmen als die wahre spezifische Wärme bei 0°, andererseits lassen sich durch diese Kalorie thermochemische Daten in bequemerem Ziffern darstellen. Für diese Darstellung ist daher dieselbe durchweg gewählt. Es ist üblich, sie, wie es schon geschehen ist, mit „K“ zu bezeichnen. Die kleineren unter 1) und 2) angeführten Kalorien bezeichnet man gewöhnlich mit cal., ihre tausendmal grösseren Werte mit Cal.

### Temperaturzählung.

Wir zählen die Temperaturgrade von einem beliebig gewählten Ausgangspunkt ab, dem Schmelzpunkt des Eises, und rechnen von dort ab aufwärts und abwärts positive und negative Grade. Von negativen Temperaturen zu sprechen, hat eigentlich keinen Sinn. Wissenschaftlich haben wir daher neben dieser Zählung, wie schon erwähnt, eine andere von dem absoluten Nullpunkt\*) ausgehende, nämlich von — 273 Grad ab nach der allgemein bekannten Zählung.

### Wärmetönung.

#### Endothermische und exothermische Reaktionen.

Bei fast jedem chemischen Prozesse wird entweder Wärme verbraucht oder frei, jeder chemische Umsatz ist von einer Wärmetönung begleitet. Dieser Name wird nach J. Thomsen's Vorschlag angewandt, um sowohl Wärmeentwicklung wie Wärmeabsorption als Ursache oder als Folge chemischen Umsatzes zu bezeichnen.

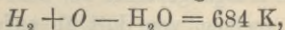
Je nachdem Wärme entwickelt d. h. nach aussen abgegeben oder absorbiert also der äusseren Umgebung

\* Vgl. hierzu Kapitel: Allgemeine Chemie, p. 13.

entzogen wird, unterscheidet man exothermische und endothermische Reaktionen. Erstere bezeichnet man auch als solche mit positiver, letztere als solche mit negativer Wärmetönung.

#### Wärmemass der äusseren Arbeit.

Solange es sich um Reaktionen handelt, bei denen keine Gase auftreten, ist die bei den chemischen Reaktionen geleistete Arbeit so gering, dass sie in den Versuchsfehlern verschwindet. Treten aber Gase auf, so muss die bei Leistung der äusseren Arbeit verbrauchte Wärmemenge in Betracht gezogen werden. Haben wir wieder die Gleichung



so sind beide in Reaktion tretenden Stoffe Gase. Es vereinigen sich 1 Grammmolekulargewicht (2,016 g)  $H_2$  und  $\frac{1}{2}$  Grammmolekulargewicht (16 g) O zu 1 Grammmolekulargewicht (18,016 g)  $H_2O$ . Bei der Vereinigung zu flüssigem Wasser entsteht eine Wassermenge von sehr geringem Volum, es verschwinden aber  $1\frac{1}{2}$  Grammmolekeln Gase. Hierbei leistet der Atmosphärendruck eine Arbeit, die in Wärmemass mit der durch den Umsatz hervorgerufenen Wärmeentwicklung mitgemessen wird d. h. die bei der sich abspielenden Reaktion gemessene Wärmetönung rührt zum grössten Teile her von der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, zu einem kleinen Teil aber von der beim Verschwinden der Gase vom Atmosphärendruck geleisteten Arbeit.

Eine Grammmolekel eines beliebigen Gases nimmt bei  $0^\circ$  22,41 Liter ein, bei der absoluten Temperatur T somit

$$22,41 \cdot T : 273 \text{ oder } 0,0821 \cdot T \text{ Liter.}$$

Verschwindet bei einer chemischen Reaktion eine Grammmolekel eines Gases, so leistet der Atmosphärendruck daher eine Arbeit von  $0,0821 \cdot T$  Literatmosphären. Dieselbe äussere Arbeit wird gegen den Atmosphärendruck geleistet, wenn eine Grammmolekel Gas entwickelt wird. Wenn ein Liter Gas entwickelt wird, wirkt dieses dem Atmosphärendruck um die Länge von 10 cm (Kante des Würfels, dessen Volum 1 Liter) entgegen. Dem Atmosphärendruck gleich ist derjenige einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe. Da das spezifische Gewicht des Quecksilbers 13,596 und die Grundfläche des Würfels von 1 Liter Inhalt 100 qcm ist, beträgt der Druck einer Atmosphäre auf 100 qcm

$$100 \times 76 \times 13,596 = 103330 \text{ g Gewicht.}$$

Wir setzen jetzt die bei Entwicklung eines Liters freien Gases zu leistende Arbeit

$$= 0,0821 \cdot 103330 \cdot 10 T = 84800 T \cdot \text{cm. g.}$$

Es kommt aber hier auf die dieser Arbeitsleistung äquivalente Wärmemenge an d. h. auf die Wärmemenge, welche man durch diese Arbeitsleistung hervorrufen könnte. Wir müssen daher unseren Ausdruck durch das mechanische Wärmeäquivalent (427,50 g-cal.) dividieren und erhalten die Wärmemenge

$$\frac{84800 T}{42750} \text{ g-cal. oder } \frac{1,98 T}{100} \text{ K} = 0,0198 T \cdot \text{K}$$

oder gekürzt  $0,02 \cdot T \cdot \text{K}$ .

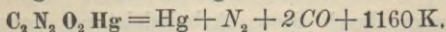
Spielt sich der Umsatz bei  $27^\circ \text{C}$ . ab, so ist  $T$  gleich  $273 + 27$  oder  $300^\circ$  und die bei der Wasserbildung geleistete äussere Arbeit in Wärmemass gemessen gleich  $0,02 \cdot 300 \cdot 1,5 \text{ K} = 9,0 \text{ K}$ , da  $1\frac{1}{2}$  Grammmolekeln Gase verschwunden sind. Diese Wärmemenge

ist nicht frei geworden **durch** den chemischen Prozess, sondern **bei** dem chemischen Prozess. Sie ist, wie man sagt, dem System von aussen zugeführt, die Folge eines sekundären mit der chemischen Umsetzung verknüpften Vorganges. Daher ist sie, will man allein die durch den chemischen Prozess an sich hervorbrachte Wärmemenge erhalten, von der gemessenen Wärmemenge abzuziehen. Das Endresultat der thermochemischen Reaktion bei der Wasserbildung giebt also die Gleichung

$$H_2 + O - H_2 O = 684 - 9 = 675 \text{ K.}$$

Wird bei einer Reaktion Gas in Freiheit gesetzt, so ist die für diese Arbeitsleistung berechnete Wärmemenge zu der gemessenen zu addieren. Die äussere Arbeit wird ja durch Verbrauch von Wärme, die durch den chemischen Prozess entwickelt wird, geleistet.

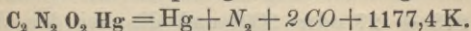
Haben wir z. B. Knallquecksilber ( $C_2 Hg N_2 O_2$ ), und lassen wir dieses explodieren, so zersetzt es sich gemäss folgender Gleichung:



Hierbei sind drei Grammmolekulargewichte Gase in Freiheit gesetzt, nämlich eines Stickstoff und zwei Kohlenoxyd. Wir haben also noch  $3 \cdot 0,02 \text{ T.K}$  zu den  $1160 \text{ K}$  zu addieren.  $T$  sei gleich  $290^\circ$ , dann erhalten wir

$$1160 \text{ K} + 290 \cdot 0,02 \cdot 3 \text{ K} = 1177,4 \text{ K}$$

und können die ursprüngliche Gleichung schreiben:



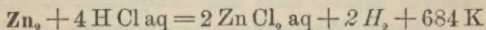
In dem folgenden Teil sind die Wärmetönungen so angegeben, wie sie direkt gemessen wurden. Es ist also in den einzelnen Fällen die auf die äussere Arbeit

entfallende Wärmemenge nicht speziell berechnet worden und addiert, wenn Gase frei geworden, resp. subtrahiert, wenn Gase verschwunden sind. Die Berücksichtigung dieser sekundären Vorgänge ist, wie die Beispiele eben zeigten, einfach. Die einzelnen Werte sind, wenn nötig, sehr leicht daraufhin umzurechnen, sofern man weiss, welche Stoffe vor oder nach der Reaktion als Gase auftreten.

### Thermochemische Schreibweise.

Nach Ostwalds Vorschlag pflegt man daher die thermochemischen Formeln so zu schreiben, dass sie die Aggregatzustände der einzelnen Stoffe kennzeichnen.

Während durch gewöhnliche Buchstaben Flüssigkeiten bezeichnet werden, sollen feste Körper durch Balkenschrift, gasförmige durch Kursivschrift symbolisiert werden. Ein der chemischen Formel angehängtes aq bedeutet, dass sich der Körper in viel Wasser gelöst befindet. Diese Schreibweise ist in den vorhergehenden Gleichungen schon angewandt. Die Gleichung



besagt, dass eine Grammmolekel (130,8 g) festen, metallischen Zinks in Berührung mit 4 Grammmolekeln ( $4 \times 36,46 = 145,84$  g) Salzsäure in wässriger Lösung 2 Grammmolekeln gelösten Zinkchlorids ( $= 2 \times 136,30 = 272,60$  g) und 2 Grammmolekeln gasförmigen Wasserstoffs ( $= 4,04$  g) liefert. Die hierbei auftretende Wärmetönung giebt gemessen 684 K.

Diese Gleichungen gelten im allgemeinen für Zimmertemperaturen, also etwa für  $15^\circ$ — $20^\circ$  Celsius. Die Energie eines Stoffes hängt ja ausser von seiner

Zusammensetzung auch von dem Zustande ab, in dem er sich befindet, also von seiner Temperatur. 130,8 g Zink enthalten bei 100° natürlich mehr Energie als etwa bei 18°. Zink von 18° kann man ja nur durch Zuführen von Wärmeenergie in solches von 100° überführen. Dieser grössere Energiegehalt hängt von der spezifischen Wärme des Stoffes ab. Je grösser diese ist, je mehr Wärme muss ihm zugeführt werden, um ihn um eine bestimmte Anzahl Grade zu erwärmen. Für Zink ist die spezifische Wärme 0,094. 130,8 g Zink enthalten also bei 100°

$$130,8 \cdot 100 \cdot 0,094 \text{ cal.} = 12,29 \text{ K}$$

mehr als bei 0° oder  $12,29 \frac{100 - 20}{100} = 9,832 \text{ K}$   
Energie mehr als bei 20°.

Betreffen die Formeln nicht Zimmertemperatur, so wird die Temperatur des Stoffes besonders angegeben. Man fügt der Formel als unteren Index die Zahl hinzu, welche die Temperatur des Stoffes anzeigt.  $\text{Zn}_{(100)}$  heisst, dass die Temperatur des Zinks 100° ist. Diesen Wert kann man ersetzen durch den  $\text{Zn}_{(20)} + 4,916 \text{ K}$ ; denn wir sahen ja, dass

$$\text{Zn}_{2(100)} = \text{Zn}_{2(20)} + 9,832 \text{ K war.}$$

Ebenso bedeutet

$$\text{H}_2 \text{O}_{(0)} = \text{H}_2 \text{O}_{(0)} + 14,4 \text{ K bezüglich}$$

$$\text{H}_2 \text{O}_{(100)} = \text{H}_2 \text{O}_{(100)} - 96,7 \text{ K,}$$

dass bei Umwandlung eines Grammmolekulargewichtes flüssigen Wassers von 0° in Eis von 0° resp. flüssigen Wassers von 100° in Wasserdampf von 100° 14,4 K frei bezüglich 96,7 K absorbiert werden. Diese Zahlen geben die latente Schmelzwärme resp. die latente Ver-



dampfungswärme des Wassers. Die erste Gleichung besagt also: 18,02 g Wasser von 0° enthalten 14,4 K Wärmeenergie mehr wie 18,02 g Eis von 0°, die zweite: 18 g Wasser von 100° enthalten 96,7 K Wärmeenergie weniger als 18,02 g Wasserdampf von 100°.

Leider wird diese Schreibweise nicht ausschliesslich angewandt. Thomsens Schreibweise, die auch von Nernst häufig angewandt wird, besteht darin, dass diejenigen Stoffe, deren chemische Wechselwirkung gegeben wird, durch ein Komma getrennt, in Klammern eingeschlossen gleich dem entsprechenden Zahlenwert in Kalorien gesetzt werden. So bedeutet bei ihm

$$(H J aq, O^3) = 42626 \text{ cal.},$$

dass die Oxydation von Jodwasserstoff in verdünnter wässriger Lösung von einer Wärmeentwicklung von 42626 (kleinen) Kalorien begleitet ist. Da er das Produkt der Reaktion nicht angiebt, kommen auch Fälle vor, die nicht unzweideutig zu lösen sind.

Nunmehr ist die naturgemässe Frage die: Wie gelangt man zu derartigen Gleichungen? Welches sind die Methoden thermochemischer Messungen?

### Eiskalorimeter von Bunsen.

Die ersten messenden Untersuchungen erstreckten sich auf die Verbrennungerscheinungen. Lavoisier und Laplace suchten schon Verbrennungswärmen zu bestimmen, indem sie die zu untersuchenden Stoffe unter Zuleitung von Sauerstoff vollständig zu verbrennen strebten. Doch hat das Eiskalorimeter dieser Forscher nur noch historisches Interesse. An dessen Stelle ist das Bunsen'sche Eiskalorimeter getreten. Bei

demselben wird die entwickelte Wärmemenge aus der Menge Eis, die sie zu schmelzen vermag, berechnet. Wie viel Eis geschmolzen ist, kann man direkt bestimmen durch Beobachtung der Volumabnahme des im Kalorimeter befindlichen Gemisches von Eis und Wasser.

### Verbrennungskalorimeter.

Mehr Anwendung hat zur Ausführung langsamer Verbrennungen das Verbrennungskalorimeter gefunden. Von Davy und Rumford ist es erdacht, von Favre und Silbermann vervollkommenet worden. Es besteht aus einer einfachen Verbrennungskammer aus Platin oder aus Glas. Figur 11 zeigt ein solches. Durch den Stopfen gehen 2 konzentrische Röhren; die eine dient

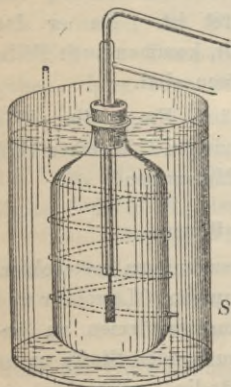


Fig. 11.

zur Zuleitung des zu verbrennenden Gases, durch die andere tritt der dazu nötige Sauerstoff ein. Am unteren Ende befindet sich ein dünnes Platinblech. Man lässt die Gase in Luft austreten, entzündet sie und setzt dann den Stopfen mit den Röhren in die Verbrennungskammer ein. An der Stelle S ist ein Schlangensrohr angesetzt, das sich in vielen Windungen um die Verbrennungskammer herumlegt und zur Ableitung der Endprodukte der Verbrennung dient. Es muss

lang sein, damit die Verbrennungsgase beim Durchströmen alle überschüssige Wärme an das Wasser des

Kalorimeters, das Schlangenrohr und Verbrennungskammer allseitig umspült, auch wirklich abgeben.

Handelt es sich um die Verbrennung flüssiger oder fester Stoffe, so benutzt man eine etwas abgeänderte Verbrennungskammer. Man befestigt dann an dem Stopfen (St) in Figur 12 mittelst eines Platindrahtes ein kleines Schälchen zur Aufnahme der betreffenden Substanz. Entzündet wird diese durch ein kleines, glühendes Stückchen Kohle, das man durch das Rohr R in das Schälchen fallen lässt. Aus der Temperaturerhöhung des Wassers des Kalorimeters, in das die Verbrennungskammer ganz eintaucht, wird die beim Verbrennen entwickelte Wärmemenge berechnet.



Um auch in Sauerstoff allein nicht regelmässig fortbrennende Stoffe untersuchen zu können, mischte Stohman solche Stoffe mit Kaliumchlorat. Dies Verfahren hat sich aber als wenig genau erwiesen und wird selten angewandt.

### Kalorimetrische Bombe. Mahler'sche Granate.

Gegenwärtig dient zur Messung von Verbrennungswärmen fast ausschliesslich die kalorimetrische Bombe. Von Andrews zuerst angewandt ist sie von Berthelot vielfach benutzt und durch ihn allgemein verbreitet worden. Sie unterscheidet sich nur wenig von der Verbrennungskammer. Findet dort eine allmähliche Verbrennung statt, so handelt es sich hier um eine plötzliche Verpuffung; ein solcher Vorgang erfordert ein recht widerstandsfähiges Gefäss, zumal dasselbe mit

Sauerstoff von 24 Atmosphären beschickt wird. Im übrigen haben wir hier wie dort eine Verbrennungskammer, die in ein mit Wasser gefülltes Kalorimeter taucht, das die frei werdende Wärme aufnimmt. Hier besteht sie aber aus einer festen stählernen Kapsel von etwa 250 bis 500 ccm Inhalt, die innen mit Platin ausgekleidet ist. Die Form ist derjenigen der Verbrennungskammer (Fig. 11) ähnlich. Die zu verbrennende Materie wird nicht gewogen, vielmehr aus den Verbrennungsprodukten die verbrannte Masse berechnet. Der Kohlenstoff der Verbindungen verbrennt zu Kohlendioxyd und der Wasserstoff zu Wasser. Ersteres wird beim Durchleiten durch mit Kalilauge gefüllte Liebig'sche Apparate gebunden, letzteres durch Chlorcalciumröhren absorbiert. Das vollständige Entleeren der Bombe nach der Verbrennung geschieht mit Hilfe einer Quecksilberluftpumpe.

Flüssigkeiten, die verbrannt werden sollen, schliesst man ein in kleine Collodiumkapseln, die zugleich ein willkommenes Hilfsmittel zur vollkommenen Entzündung abgeben. Man bringt sie auch in einen kleinen Platingiegel, der mit einem Asbestdocht versehen ist. In diesem Falle tritt an Stelle der plötzlichen Verpuffung eine allmählichere Verbrennung.

Feste Substanzen bringt man in Pastillenform in die Bombe. Die Entzündung geschieht durch einen äusserst dünnen Eisendraht, der durch einen galvanischen Strom zum Glühen gebracht wird. Gasgemenge bringt man zur Verpuffung, indem man den elektrischen Funken überspringen lässt.

Die Anwendung dieser Methode in den Labora-

torien hat zugenommen, seitdem Mahler die Platin-  
auskleidung der Bombe durch einen billigeren Emaille-  
überzug ersetzt hat. Immerhin kostet auch eine Mah-  
ler'sche Granate noch 400—500 Mark.

### Verbrennungswärmen einzelner Stoffe.

Von Berthelot und Thomsen wurden so z. B. die  
Verbrennungswärmen mehrwertiger Alkohole und von  
Kohlehydraten bestimmt. Da diese Stoffe teilweise  
einen grossen Prozentgehalt unserer täglichen Nahrungs-  
mittel bilden, seien für einige derselben die von Thomsen  
gefundenen Verbrennungswärmen angegeben:

Rohrzucker ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) 13527 K.

Stärke ( $C_6H_{10}O_5$ ) x . . 6775 K.

Cellulose ( $C_{12}H_{20}O_{10}$ ) x 6780 K.

Die Verbrennungsvorgänge in unserem Körper sind  
zum grossen Teil dieselben wie in der kalorimetrischen  
Bombe.

Unsere Nahrungsmittel teilen wir ein in Eiweiss-  
stoffe oder stickstoffhaltige Stoffe, in Fette und Kohle-  
hydrate. Die Fette besitzen die grössten Verbrennungs-  
wärmen. Sie sind daher die besten Kraft- und Wärme-  
quellen für den menschlichen und tierischen Körper.  
Um das Verhältnis der beim Verbrennen derselben Ge-  
gewichtsmengen verschiedener Stoffe frei werdenden Wärme-  
mengen leicht erkennen zu lassen, seien hier einmal  
die Verbrennungswärmen einiger Stoffe für 1 g Substanz  
angegeben. Sie betragen für 1 g Butter 92, 1 g Schweine-  
fett 94, 1 g Rohrzucker 40, 1 g Stärke 42 und 1 g  
Eiweiss 47 K. Zum Vergleich sei die Verbrennungs-  
wärme von 1 g Holzkohle 81 K daneben gestellt. Nach  
den Fetten kommen als Kraftquellen für die Menschen

die Kohlehydrate und dann erst die Eiweissstoffe in Betracht. Die Verbrennungswärme dieser ist zwar etwas grösser als die der Kohlehydrate, aber ihre Verbrennung im Organismus ist keine vollständige; denn der Stickstoff verlässt den Körper im Harnstoff als organische Verbindung. Von der Verbrennungswärme des Eiweisses ist noch ein Teil derjenigen des Harnstoffs abzuziehen.

### Berechnung der Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe.

Bei der Untersuchung der Verbrennungswärmen organischer Verbindungen haben sich einzelne gesetzmässige Regelmässigkeiten, besonders für die Kohlenwasserstoffe ergeben.

Macht man die Annahme, dass zur Abtrennung eines Wasserstoffatoms immer die gleiche Wärmemenge ( $V$ ) zugeführt werden muss, und zur Auflösung einer einfachen, doppelten oder dreifachen Kohlenstoffbindung die Wärmemengen  $W_1$ ,  $W_2$  und  $W_3$  nötig sind, so wird bei Zerlegung eines Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung  $C_n H_{2m}$  eine Wärmemenge

$$Q_1 = 2 m V + x W_1 + y W_2 + z W_3$$

verbraucht, worin  $x$ ,  $y$  und  $z$  die resp. Zahlen der einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen bedeuten. Die Kohlenstoffatome haben nun  $4n$  Valenzen;  $2m$  von diesen sind durch Wasserstoff gesättigt.  $4n - 2m$  Valenzen müssen sich demnach paarweise gegenseitig gesättigt haben. Eine einfache Bindung der Kohlenstoffatome untereinander verbraucht nun 2, eine doppelte 4 und eine dreifache 6 von den Valenzen der

gesamten Kohlenstoffatome.  $x$  einfache,  $y$  zweifache und  $z$  dreifache Bindungen verbrauchen demnach  $2x + 4y + 6z$  Valenzen. Diese haben wir der Anzahl der vom Wasserstoff noch nicht gesättigten Valenzen ( $4n - 2m$ ) gleichzusetzen. Wir erhalten:

$$2x + 4y + 6z = 4n - 2m, \text{ und}$$

hieraus 
$$x = 2n - m - 2y - 3z.$$

Dieser Wert für  $x$  eingesetzt ergibt

$$Q_1 = 2mV + (2n - m - 2y - 3z)W_1 + yW_2 + zW_3.$$

Setzen wir nun die bei der Verbrennung eines freien Kohlenstoffatoms entwickelte Wärmemenge gleich  $P$ , die bei Verbrennung eines freien Wasserstoffatoms entwickelte gleich  $U$ , so beträgt die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung der nicht gebundenen Atome mit Sauerstoff

$$Q_2 = nP + 2mU \quad \text{Kalorien.}$$

Die Verbrennungswärme bei konstantem Volum ist dann gleich

$$Q_2 - Q_1 = nP + 2mU - 2mV - (2n - m - 2y - 3z)W_1 - yW_2 - zW_3.$$

Setzen wir:  $A = P - 2W_1$ ,  $C = 2W_1 - W_2$ ,

$$B = 2U + W_1 - 2V, \quad D = 3W_1 - W_3,$$

so wird die Verbrennungswärme:

$$Q(C_n H_{2m}) = nA + mB + yC + zD.$$

Soll die Verbrennungswärme bei konstantem Druck berechnet werden, so ist zu berücksichtigen, dass die Verbrennung von  $n$  Atomen Kohlenstoff  $n$  Moleküle Sauerstoff und die von  $2m$  Atomen Wasserstoff  $\frac{1}{2}m$  Moleküle Sauerstoff erfordert. Hierbei bilden sich  $n$  Moleküle gasförmiger Kohlensäure und  $m$  Moleküle

flüssigen Wassers. Der eintretenden Volumverminderung von  $(1 - m/2)$  Molekülen entspricht eine Wärmetönung von  $(5,8 - 2,9 \cdot m)$  K.

Wir würden dann B durch  $B - 2,9$  ersetzen und für die Verbrennungswärme bei konstantem Druck erhalten:

$$Q' = nA + m(B - 2,9) + yC + zD + 5,8.$$

Für die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe haben die vier Konstanten A, B, C, D folgende Werte:

$$A = 1061,7; B = 528,2; C = 154,65; D = 430,22.$$

Prüfen wir die Gültigkeit der Formel für den ersten Kohlenwasserstoff der  $C_n H_{2n+2}$  Reihe, für Methan ( $CH_4$ ). Hier ist  $n=1$ ,  $m=2$ ,  $y=0$ ,  $z=0$ . Wir erhalten für Q 2118,1 K, während Thomsen bei der direkten Messung 2119 K fand.

Für einen Kohlenwasserstoff der Reihe  $C_n H_{2n}$  z. B. Propylen ( $C_3 H_6$ ) ist  $n=3$ ,  $m=3$ ,  $y=1$  und  $z=0$ . Wir erhalten also nach unserer Formel als Verbrennungswärme den Wert 4924 K, Thomsen fand als Mittelwert bei seinen Messungen 4927 K.

Die Formel gestattet also eine recht genaue Berechnung der Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe; auf Kohlenwasserstoffe mit geschlossener Kette ist sie nicht anwendbar.

Für Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenantren und einige ähnliche Stoffe kann man für die Verbrennung in krystallisiertem Zustande die Verbrennungswärme nach der Formel:

$$Q(C_n H_{2m}) = 1043 m + 490,9 x + 1054,7 y$$

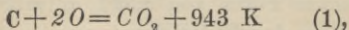
berechnen, worin  $x$  gleich der Zahl der einfachen,  $y$  gleich derjenigen der doppelten Bindungen des Kohlenwasserstoffes ist.



**Bildungswärmen.**

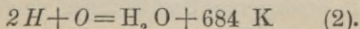
Vor allem sind die Verbrennungswärmen wichtig für die Berechnung der Bildungswärmen d. h. der Wärmemengen, die bei der Vereinigung der Elemente zu Verbindungen frei werden. Beide stehen in nahem Zusammenhang.

Die Verbrennungswärme des reinen Kohlenstoffs beträgt 943 K. Der Verbrennungsvorgang ist nichts anderes als eine Vereinigung von Kohlenstoff mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd ( $\text{CO}_2$ ). Dieser Verbrennungsprozess ist der Bildungsprozess des Kohlendioxyds, die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs also identisch mit der Bildungswärme des Kohlendioxyds. Diese beträgt also ebenfalls 943 K. Wir können die Gleichung aufstellen:

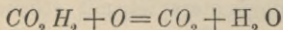


worin die Energie der freien Elemente gleich Null gesetzt ist.

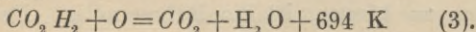
Hat man als Verbrennungswärme des Wasserstoffs 684 K gefunden, so kann man die Gleichung für die Bildungswärme des Wassers hinschreiben:



Verbrennen wir Ameisensäure in Gasform, so geht die Reaktion



vor sich, wobei eine Wärmeentwicklung von 694 K stattfindet. Wir schreiben daher obige Gleichung thermochemisch:



Diese eine Messung gestattet die Berechnung der Bildungswärme der gasförmigen Ameisensäure. Aus

den Gleichungen (1) und (2) erhalten wir für  $\text{CO}_2$  den Wert — 943 und für  $\text{H}_2\text{O}$  den Wert — 684. Diese Werte in die 3. Gleichung eingesetzt, ergeben — für O ist der Wert Null einzusetzen —

$$\text{CO}_2 \text{H}_2 = -943 + -684 + 694 = -933 \text{ K.}$$

Die Bildungswärme der Ameisensäure aus ihren Elementen ergibt sich somit zu 933 K.

### Kalorimeter.

Die Praxis der Messung der Wärmeeffekte anderer chemischer Prozesse kommt im Grunde auf eine Methode hinaus, im allgemeinen beschränkt man sich auf die Verwendung eines einfachen Kalorimeters.

Ein solches besteht aus einem dünnwandigen Gefäß cylindrischer Form von nicht unter 500 ccm Inhalt. Je kleiner das Kalorimeter, um so mehr macht sich die Abhängigkeit seines Wärmezustandes von der Umgebung bemerkbar.

Zum Schutz gegen die Temperatur der Umgebung sind die Kalorimeter zuerst mit einem Luftmantel, weiterhin mit besonderen Umhüllungen umgeben. Um die Ableitung von Wärme zu verhindern, ruht das Kalorimeter auf 3 scharf zugespitzten Korke. Der Deckel des Kalorimeters ist mit etlichen Oeffnungen zum Durchlassen von Thermometer und Rührer versehen.

Um jeder Zeit eine möglichst vollkommene Ausgleichung der Temperatur der Kalorimeterflüssigkeit bewirken zu können, ist ein Rührer nötig. Derselbe ist in den verschiedensten Formen in Gebrauch.

Für thermochemische Versuche werden fast aus-

schliesslich Kalorimeter aus Platin verwendet, da dieselben gegen Säuren widerstandsfähig sein müssen.

Besonderen Vorzug verdient das Platin ausserdem wegen seiner geringen Wärmekapazität. Wegen der Höhe der Kosten sucht man sich aber auch ohne dasselbe zu behelfen und verwendet an Stelle dessen Kalorimeter von Silber, die innen vergoldet sind, oder für Wasser wie für neutrale und alkalische Lösungen bedient man sich auch solcher aus wohlfeilerem Nickel. Am billigsten, aber auch am wenigsten geeignet als Material für Kalorimeter ist Glas.

### Wärmeaustausch mit der Umgebung.

Der Wärmeaustausch mit der Umgebung muss bei jeder einzelnen Messung ermittelt werden. Dieses geschieht in der Regel nach dem von Regnault und Pfaundler angegebenen Verfahren. Während etwa 5 Minuten vor dem Versuch und ebenso lange nachher beobachtet man die Temperatur in möglichst kleinen Zwischenräumen (etwa alle 10 Sekunden). Die wegen des Wärmeaustausches anzubringende Korrektion kann dann leicht berechnet werden.

### Lösungswärmen.

Mit derartigen mehr oder weniger abgeänderten Kalorimetern werden die bei Lösungs- und Dissoziations-, Hydratations- und Verdünnungs-, Neutralisations- und Auflösungsvorgängen auftretenden Wärmeeffekte gemessen.

Handelt es sich um die Lösungswärme eines Gases in Wasser oder einer anderen Flüssigkeit, so dient eine Kochflasche als Kalorimeter. Eine einfache

Kochflasche mit dreifach durchbohrtem Kork wird in die gewöhnlichen Kalorimeterumhüllungen eingesetzt. Durch die mittlere Bohrung taucht das Thermometer, Zu- und Ableitungsrohr für die Gase gehen durch die beiden anderen Oeffnungen. Die Temperaturzunahme der Kalorimeterflüssigkeit wird beobachtet, die absorbierte Gasmenge durch Wägen, Ausfällen oder Titrieren der Lösung nach Beendigung des Versuchs festgestellt. Flüssige Substanzen werden in dünnwandige Glaskugeln eingeschmolzen, die man durch Schütteln der Kalorimeterflasche zum Zertrümmern bringt.

In den meisten Fällen handelt es sich um die Bestimmung der Lösungswärmen fester Substanzen. Als Rührer dient hierbei ein kleines, cylindrisches Gefäss aus Metallgaze mit einer Oeffnung im Deckel zum Durchlassen des Thermometers. In diesem Rührer wägt man eine beliebige Menge der fein pulverisierten, gut getrockneten Substanz ab. Bei gutem Rühren löst sich das Salz schnell auf. Die eintretende Temperaturänderung wird abgelesen und aus ihr die Lösungswärme berechnet, und zwar gewöhnlich die molekulare Lösungswärme d. i. die Wärmemenge, welche bei der Lösung einer Grammmolekel der Substanz in einer grossen Menge des Lösungsmittels entwickelt wird. Die Lösungswärme des Kohlendioxydgases beträgt 58,8, des Ammoniakgases 84,3, des Chlors 48,7, die des Chlorwasserstoffs aber 173,1 K.

Von den Flüssigkeiten löst sich Alkohol in Wasser unter Entwicklung von 25,4 K, Aether unter einer solchen von 59,4 K, während Schwefelsäure dabei die beträchtliche Wärmemenge von 178,5 K entwickelt.

Die Wärmeentwicklung beim Lösen von Kaliumhydroxyd, eines festen Stoffes, in Wasser ist beträchtlich, sie beträgt 125 K. Die Abkühlung, die ein Glas Wasser erleidet, wenn man darin Kochsalz oder Zucker auflöst, deren Lösungswärmen 11,8 bezügl. 8 K betragen, ist allgemein bekannt. Eine Tasse heißen Kaffees kühlt sich um so mehr ab, je mehr Zucker man darin auflöst.

### Dissociationswärmen.

Mit dem Lösen eines Stoffes, einem mehr physikalischen Vorgang, ist zumeist noch ein Vorgang von rein chemischem Interesse verbunden, nämlich die Spaltung des gelösten Körpers in seine Ionen, der gleichfalls mit einer Wärmetönung verknüpft ist. Man bezeichnet diese als Dissociationswärme.

### Hydratationswärmen.

Als eine besondere Art von Bildungswärmen kann man die Hydratationswärmen, die bei der Verbindung eines Körpers mit einer bestimmten Anzahl von Wassermolekülen auftretenden Wärmetönungen, betrachten. Gewisse Stoffe ziehen ja so begierig Wasser an, dass man sie nicht einmal der Luft aussetzen darf, ohne dass sie sich mit den Wasserdämpfen derselben verbinden. Von den Säureanhydriden wie Schwefelsäureanhydrid und Phosphorsäureanhydrid ist dies Verhalten allgemein bekannt, ebenso vom Calciumchlorid ( $\text{Ca Cl}_2$ ).

### Berechnung der Lösungs- und Hydratationswärmen.

Die Messung und Berechnung der Lösungswärmen und der Hydratationswärmen geschieht in analoger Weise. Es sei

P das Gewicht des Lösungsmittels in Grammen,  
 p das Gewicht des zu lösenden Stoffes,  
 $t_a$  dessen Anfangstemperatur wie auch die des  
 Lösungsmittels und des Kalorimeters,  
 g das Gewicht des Kalorimeters.

Nennen wir die spezifische Wärme der Lösung  $c$  und diejenige des Kalorimeters  $c'$ , und setzen wir die Endtemperatur gleich  $t_e$ , so ist die auftretende Wärmetönung gleich

$$(P + p) (t_e - t_a) \cdot c + g \cdot c' \cdot (t_e - t_a),$$

da durch sie die Temperatur der Lösung und des Kalorimeters von  $t_a^0$  auf  $t_e^0$  gebracht ist. Die Lösungswärme beim Lösen von  $p$  Gramm sei  $Q$ ,

die beim Lösen von 1 g also  $Q/p$ .

Die molekulare Lösungswärme ( $L_m$ ), die beim Lösen eines Grammmolekulargewichtes  $M$  entwickelt wird, ist demnach  $Q \cdot M/p$ ,

$$\text{also } L_m = \frac{M \cdot [(P + p) \cdot c + g \cdot c'] (t_e - t_a)}{p} \cdot$$

Vorausgesetzt ist hierbei, dass beim Lösen des betreffenden Stoffes Hydratbildung nicht stattfindet. Hat man Stoffe, bei denen bei der Berührung mit Wasser Hydratbildung eintritt, so rührt die auftretende Wärmewirkung nicht ausschliesslich vom Lösungsvorgange her. Lösen wir z. B. wasserfreies  $\text{CaCl}_2$  in viel Wasser und beobachten dabei die Wärmetönung  $Q_1$ , so ist zu berücksichtigen, dass sich der Lösungsvorgang aus 2 Prozessen zusammensetzt, nämlich

- a) Bildung des Hydrates  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und
- b) Lösung dieses Hydrates in Wasser.

Jeder Vorgang für sich ist mit einer Wärmetönung verbunden. Diese Ueberlegung giebt die Methode zur Bestimmung der Hydratationswärmen. Wir bestimmen nämlich ausserdem noch die Lösungswärme des Hydrates für sich; sie sei gleich  $Q_2$ . Die Differenz  $Q_1 - Q_2$  giebt dann die Hydratationswärme.

Man erhält also Hydratationswärmen, wenn man die Lösungswärmen der Hydrate abzieht von den Lösungswärmen der entsprechenden wasserfreien Salze. Jegliche vorherige Aufnahme von Feuchtigkeit muss natürlich ausgeschlossen sein. Derartige Substanzen werden deshalb in dünne Glasröhren oder Glaskugeln eingeschmolzen und so in das Innere des Kalorimeters gebracht, wo die Hülle zertrümmert wird.

Für Calciumchlorid betragen die entsprechenden Wärmetönungen  $Q_1$  bezügl.  $Q_2$  156 bezügl.  $-43$  K. Die Hydratationswärme ergibt sich daraus zu  $156 - (-43) = 199$  K. Bei der Lösung des Hydrates wird Wärme verbraucht, bei der Hydratbildung aber eine weit höhere Wärmemenge entwickelt. Die Lösung des wasserfreien Calciumchlorids ist ein exothermischer Prozess, aber nur infolge der grossen Wärmeentwicklung bei der damit verbundenen Hydratbildung.

### Mischungs- und Verdünnungswärmen.

Diese Lösungswärmen beziehen sich auf die Lösung der betreffenden Stoffe in viel Wasser. In diesen Fällen ist die Lösungswärme unabhängig von der angewandten Wassermenge. Bei konzentrierteren Lösungen ist dies nicht mehr der Fall, wenn beim Hinzufügen weiterer Mengen des Lösungsmittels noch Wärmetönungen auf-

treten. Diese bezeichnet man als Verdünnungswärmen oder als Mischungswärmen, insofern man das Hinzufügen neuer Mengen des Lösungsmittels als ein Mischen von Lösung und Lösungsmittel betrachtet. Im eigentlichen Sinne bezeichnet man als Mischungswärmen die beim Mischen zweier verschiedenartiger Stoffe beobachteten Wärmetönungen. Die Stoffe können entweder chemisch indifferent sein wie z. B. Alkohol und Wasser, oder sie können chemisch auf einander einwirken.

Bei Herstellung einer Mischung tritt im allgemeinen eine Wärmetönung auf. Die äussere Arbeit hat gewöhnlich einen verschwindenden Wert, so dass die Abnahme der inneren Energie gleich der Mischungswärme  $M$  zu setzen ist. Wenn nun auf eine Molekel des einen Teils  $n$  solche des zweiten kommen, so ist  $M$  eine Funktion von  $n$ , die bisweilen durch einfache Formeln hat ausgedrückt werden können.

Mehrere Thermochemiker haben die Wärmeentwicklung beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser beobachtet, wie die bei weiterem Hinzufügen von Wasser messbaren Wärmeerscheinungen.

Thomsen drückte die beim Vermischen von 1 Molekel Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mit  $n$  Molekülen Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) beobachteten Wärmeentwicklungen durch die Formel

$$Q(n) = \frac{178,60 n}{n + 1,8} \text{ aus.}$$

Pickering ging bis zu Verdünnungen von 1  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 8000  $\text{H}_2\text{O}$  und fand als Maximum der Wärmetönung eine solche von 211 K.

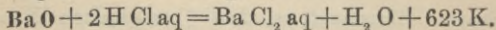


## Reaktionswärmen.

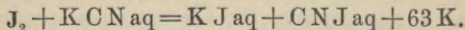
Früher unterschied man bei Lösungsvorgängen streng zwei Fälle darnach, ob ein Körper ohne chemische Veränderung in das Lösungsmittel übergang, oder ob er chemisch verändert von demselben gelöst wurde. Ersteren Vorgang, wie er beim Lösen von Zucker in Wasser stattfindet, nannte man (solutio) Lösung, letzteren Auflösung (dissolutio). Eine Auflösung findet statt, wenn man Silber in Salpetersäure bringt. Es befindet sich nachher als Silbernitrat in der Lösung. Für die Thermochemie ist es von Wert, auf diese Unterscheidung zurückzugreifen. Spricht man von Lösungswärmen, so hat man nur Fälle der ersten Art im Auge. Die in den meisten Fällen recht beträchtlichen Wärmetönungen bei Auflösungen bezeichnet man besser als Reaktionswärmen.

Im weiteren Sinne sind alle, chemische Reaktionen begleitenden Wärmetönungen Reaktionswärmen, im engeren Sinne versteht man darunter nur Auflösungs-, Umsetzungs- und Neutralisationswärmen. Einige Reaktionsgleichungen mögen hier folgen:

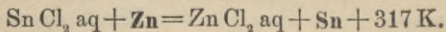
Lösen wir Baryumoxyd in verdünnter Salzsäure auf, so gilt die Gleichung



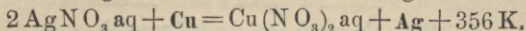
Bei der Auflösung von Jod in Cyankalium werden 63 K frei. Die Gleichung lautet



Die Wärmetönung bei der Fällung von Zinn aus Zinnchlorürlösung mittelst metallischen Zinks beträgt 317 K:

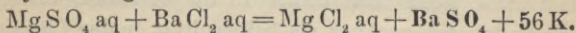


Die Zerlegung des Silbernitrats durch Kupfer geht unter etwas grösserer Wärmeentwicklung vor sich:

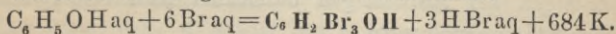


Die Fällung von Baryumsulfat aus einer Baryumnitratlösung etwa mittelst Magnesiumsulfats ist ein schwach exothermischer Vorgang:

$\text{MgSO}_4 \text{ aq} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \text{ aq} = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \text{ aq} + \text{BaSO}_4 + 49 \text{ K.}$   
 ebenso derjenige der gleichen Fällung aus einer Chlorbaryumlösung:



Phenol giebt mit Bromwasser bekanntlich einen Niederschlag von symmetrischem Tribromphenol. Da der Vorgang schnell und exakt verläuft, ist er zur Messung der Wärmetönung besonders geeignet. Die Wärmeentwicklung ist ziemlich beträchtlich:



### Neutralisationswärmen.

Besonderes Interesse nehmen unter den Umsetzungs- wärmen die mit Neutralisationsvorgängen verknüpften in Anspruch.

Beim Mischen einer Base mit einer Säure, beide in Lösung, tritt Salzbildung ein. Die damit verbundene Wärmetönung wird als Neutralisationswärme bezeichnet. Berechnet wird die molekulare Neutralisationswärme d. i. die beim Vermischen von 2 Litern Normallösung entstehende Wärmeentwicklung. Unter Normallösung ist hier die Lösung eines Grammmolekulargewichtes der Base resp. der Säure zu einem Liter Wasser verstanden. Es sei nun B 1 Liter Normal- lösung der Base, S 1 Liter Normallösung der Säure, s sei das spezifische Gewicht der Mischung und c die

spezifische Wärme derselben.  $G$  und  $c_g$  bedeuten Gewicht und spezifische Wärme des Kalorimeters.

Die molekulare Neutralisationswärme ist dann gegeben durch den Ausdruck:

$$N_m = [(B + S) s \cdot c + G \cdot c_g] (t_e - t_a),$$

worin  $t_a$  die gemeinschaftliche Anfangs-,  $t_e$  die gemeinschaftliche Endtemperatur nach dem Vermischen bedeutet.

Um die Wärmekapazität der Mischung berechnen zu können, müsste deren Dichte und spezifische Wärme bekannt sein. Die Bestimmung derselben hat man nur durchgeführt, wo es sich um konzentriertere Lösungen handelte. Im allgemeinen behilft man sich mit annähernden Annahmen. Nach Berthelot's Vorschlag zieht man einfach die Wärmekapazität des gleichen Volumens Wasser in Rechnung. Der hiedurch begangene Fehler entspricht ungefähr der Fehlergrenze der Messungen selbst. Für  $s$  resp.  $c$  setzen wir demnach das spezifische Gewicht resp. die spezifische Wärme des Wassers, die beide gleich 1 sind.

Unsere Gleichung geht hierdurch in die Form über

$$N_m = (B + S + G \cdot c_g) (t_e - t_a).$$

$B$  und  $S$  bedeuten gleiche Volumina, jedes 1 Liter, wir können also an deren Stelle 2 einsetzen. Dann ist

$$N_m = (2 + G \cdot c_g) (t_e - t_a)$$

Mischt man  $x$  Liter jeder der beiden Lösungen, so lautet die Gleichung

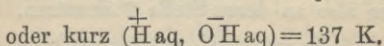
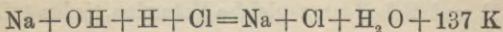
$$x N_m = (2x + G \cdot c_g) (t_e - t_a).$$

Hat man nur  $1/n$  normale Lösungen (sie enthalten in einem Liter  $1/n$  des Molekulargewichts gelöst), so ist

$$N_m = n \left( 2 + \frac{G \cdot c_g}{x} \right) (t_e - t_a).$$

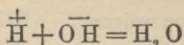
Im Laboratorium benutzt man zu diesen Messungen oft einfache Kalorimeter aus Glas. Man mischt Säure und Base darin, indem man sie aus dünnen Reagenzgläsern gleichzeitig in das Kalorimetergefäß eingießt. Vorher hat man beide Flüssigkeiten die gleiche Temperatur annehmen lassen. Oder man hat die eine Flüssigkeit in dem Kalorimeter, die andere lässt man in einem dünnwandigen Becherglase auf jener schwimmen. Haben beide gleiche Temperatur, wird der Boden des schwimmenden Glases durchstossen und die Reaktion geht vor sich.

Man glaubte früher in den bei Neutralisationsvorgängen auftretenden Wärmetönungen ein Mass für die Affinität der Säuren erhalten zu können. Heutzutage, wo die Arrhenius'sche Dissociationstheorie allgemein angenommen ist, wissen wir, dass der Prozess, welcher sich bei der Salzbildung in wässriger Lösung abspielt, allein in der Verbindung des Wasserstoffs der Säure mit dem Hydroxylion der Base zu Wasser besteht. Der Vorgang bei der Bildung des Chlornatriums aus Natronlauge und Salzsäure entspricht dem Schema:



Reines Wasser ist nur sehr wenig dissociiert, die beiden Ionen H und OH sind also nur in minimaler Menge im Wasser neben einander existenzfähig. „Bringen wir also“, sagt Nernst, „zwei Elektrolyte, von denen einer beim Zerfall ein Wasserstoffion, der andere ein Hydroxylion liefert, in wässriger Lösung zusammen, mischen wir mit anderen Worten eine Säure mit einer

Basis, so wird in allen Fällen die gleiche Reaktion



und zwar so gut wie absolut vollständig d. h. bis zum Verbrauch einer der reagierenden Komponenten vor sich gehen. Sind Säure und Basis fast vollständig dissociiert, so muss obige Reaktion die einzige sein, die sich abspielt.“

Die Neutralisationswärmen solcher starken Säuren und Basen — diese sind stark dissociiert — müssen daher von der Natur derselben unabhängig sein d. h. sie müssen für verschiedene Säuren und Basen denselben Wert haben. In der That erhält man beim Neutralisieren von Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure, von Salpetersäure oder von Jodsäure mit Natron stets einen Wärmeeffekt von 137 K. Dieselbe Wärmetönung kann man konstatieren, wenn man Chlorwasserstoffsäure mit Lithion, Kali, Baryt oder Kalk an Stelle des Natrons mischt. Ist aber die Basis oder die Säure weniger dissociiert, so kann sich die gleiche Wärmetönung nicht mehr ergeben. Zur Bildungswärme des Wassers aus Wasserstoff und Hydroxyl kommt in diesem Falle die positive oder negative Dissociationswärme der Basis oder Säure hinzu. Dass eine Spaltung in Ionen mit einer Wärmetönung verbunden ist, wurde schon erwähnt. Sind die betreffenden Dissociationswärmen positiv, so muss die Neutralisationswärme einen grösseren Wert haben als 137 K, sind sie negativ, einen kleineren.

Gerade schwache Säuren z. B. die Phosphorsäure und die Flusssäure, die nur wenig dissociiert sind, bei

deren Dissociation aber Wärme frei wird, haben höhere Neutralisationswärmen. Bei ersterer beträgt sie 148,3 K, bei letzterer erreicht sie sogar den Wert 162,7 K.

Auch die zweibasischen Säuren geben auf ein Äquivalent bezogen Wärmeeffekte von etwa 137 K. Versetzt man neutralisierte Lösungen mit einem Ueberschuss der Säure oder der Basis, so treten verwickeltere Umsetzungen ein. Neutrales Sulfat und Schwefelsäure z. B. scheinen in allen Verhältnissen auf einander einzuwirken.

## II. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

Alle bisher erwähnten Vorgänge sind der Art, dass sie schnell verlaufen. Nur solche gestatten eine direkte Messung der Wärmetönung. Wärmetönungen in Fällen, in denen die direkte Messung ausgeschlossen ist, berechnen zu können, ist erst durch die thermodynamische Behandlung chemischer Vorgänge ermöglicht worden, durch die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik auf chemische Erscheinungen. Besonders verdanken wir Planck eine hierdurch ermöglichte Ableitung der allgemeinen Bedingung für das Gleichgewicht homogener und nicht homogener Systeme. Das Problem, dessen Lösung der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie enthält, ist in gewisser Weise demjenigen ähnlich, welches Berthelot durch sein Prinzip des Arbeitsmaximums zu lösen suchte. Handelt es sich doch in beiden Fällen um die Auffindung des Kennzeichens, welches die Richtung der in der Natur eintretenden Aenderungen

bestimmt. Doch sind auch gewisse Unterschiede vorhanden.

Dieses „Prinzip der grössten Arbeit“ lautet:

*Jede chemische Aenderung, die sich ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie vollzieht, strebt nach der Bildung desjenigen Körpers oder desjenigen Systems von Körpern, welches die meiste Wärme entwickelt.*

Als allgemein gültig hat sich dasselbe aber nicht erwiesen, obwohl Berthelot alles versucht hat, diesen Satz aufrecht zu erhalten.

So führte er, um z. B. chemische Vorgänge, die mit Temperaturerniedrigungen verknüpft sind, zu erklären, eine neue Energieart ein. Die Existenz derselben hat sich aber nicht nachweisen lassen.

#### Gültigkeit des Prinzips des Arbeitsmaximums.

„Dem ‚Prinzip der maximalen Arbeit‘ liegt ein Naturgesetz versteckt zu Grunde, dessen Klarstellung höchste Wichtigkeit besitzt. In seiner bisherigen Form angewandt, liefert es unzweifelhaft bisweilen geradezu falsche Resultate, häufiger aber verlaufen die chemischen Prozesse, besonders die sogenannten nicht umkehrbaren Reaktionen seinen Forderungen gemäss. Keineswegs darf daher gegen die vorsichtige Anwendung des Berthelot'schen Satzes als einer erfahrungsgemäss häufig stimmenden Regel Einspruch erhoben werden, deren man sich etwa mit dem gleichen Zuvertrauen bedienen mag, wie man aus dem Steigen des Barometers auf gutes Wetter schliesst.“ \*)

\*) Nernst, Theoretische Chemie. 2. Aufl., p. 633.

## Photochemie.

### Umwandlung chemischer Energie in Lichtenergie.

Seit undenklichen Zeiten haben die Menschen Licht durch chemische Prozesse erzeugt. Ob man nun die einfache Kienfackel, die Stearinkerze, die Benzin- und Petroleumlampe oder die Gasflamme betrachtet, bei allen diesen Prozessen wird chemische Energie in Licht- und Wärmeenergie verwandelt. Der Prozess ist im Grunde bei allen diesen Erscheinungen der gleiche. Die verbrennenden Substanzen gehen unter mehr oder weniger hellem Glühen Verbindungen mit dem Sauerstoff der Luft ein. Durch geeignete Wahl der verbrennenden Stoffe kann die Lichtwirkung bedeutend erhöht werden, wie auch dadurch, dass man den Verbrennungsvorgang sich nicht in Luft, sondern in Sauerstoff abspielen lässt. Erwähnt sei das helle Licht des in reinem Sauerstoff verbrennenden Magnesiums, des Schwefels oder Phosphors.

Aeusserst helles Licht geben gebrannter Kalk (Drummond'sches Kalklicht) und Zirkon, wenn sie durch die hohe Temperatur einer auf sie gerichteten Knallgasflamme zur Weissglut gebracht werden.

### Lichtemission und Spektralanalyse.

Von dem von einem glühenden Körper ausgestrahlten Licht können wir dadurch, dass wir dasselbe durch ein Prisma brechen oder durch ein Gitter beugen, ein Spektrum entwerfen.

Alle weissglühenden festen Körper geben allerdings ein dem Sonnenspektrum analoges, ununter-



brochenes (kontinuierliches) Spektrum, jedes glühende Gas (oder Dampf) aber zeigt bei genügend hoher Temperatur und geringer Dichte ein ihm eigentümliches, diskontinuierliches, aus scharfen Linien bestehendes Linienspektrum.

Da nun ein bestimmtes Spektrum immer nur einem, nie aber verschiedenen Körpern eigentümlich ist, kann man aus dem Spektrum eines Körpers auf dessen chemische Natur schliessen, mag er nun allein oder in einem Gemisch auftretend vergast werden. Das ist nämlich ein besonderer Vorzug der auf den Spektralerscheinungen beruhenden Methode der chemischen Analyse — der Spektralanalyse —, dass die Spektren verschiedener Stoffe, wenn sie gleichzeitig nebeneinander entstehen, sich gegenseitig nicht störend beeinflussen, sondern vollkommen unabhängig nebeneinander bestehen. Ein weiterer Vorzug liegt in ihrer ausserordentlichen Empfindlichkeit, die noch Milliontel eines Milligrammes bei einigen Elementen nachzuweisen gestattet. Daher braucht man sich nicht zu wundern, dass verschiedene Elemente wie Cs, Rb, Ga, Ge und andere erst durch die Spektralanalyse entdeckt wurden. Die spektralanalytische Untersuchung des von anderen Weltkörpern z. B. der Sonne, zu uns gelangenden Lichtes hat auch Antwort geben können auf die Frage, welche der uns bekannten Elemente sich auch dort vorfinden möchten.

#### Gesetzmässigkeiten in der Verteilung von Spektrallinien.

Die Wellenlängen der von einem Körper ausgesandten Lichtstrahlen müssen abhängen vom Bau der

Moleküle, wir dürfen daher hoffen, aus den Spektralbeobachtungen Gesetzmässigkeiten ableiten zu können, die zu Aufschlüssen über die Molekular-Struktur beitragen werden. Viel Sicheres ist bisher noch nicht gefunden, folgende Gesetzmässigkeiten konnten aber festgestellt werden. Sehr wahrscheinlich ist, dass

zwischen den verschiedenen Linien desselben Spektrums ein gesetzmässiger Zusammenhang besteht.

Für die Berechnung der Linien des Wasserstoffspektrums ist bereits von Balmer folgende einfache und doch sehr genaue Formel aufgestellt

$$\lambda = h \frac{m^2}{m^2 - 4} \text{ oder } \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{h} \cdot \frac{m^2 - 4}{m^2} = A + \frac{B}{m^2}, \text{ worin } \frac{1}{h}$$

resp. A und B Konstanten bedeuten und für m successive die ganzen Zahlen 3, 4, 5 u. s. w. einzusetzen sind, damit man die Wellenlängen  $\lambda$  jener Linien erhält. Verallgemeinert gestattet diese Formel, wie Kayser und Runge zeigten, die Linien vieler Elemente (Li, Na, K u. s. w.), wenn auch nicht gleich genau, zu berechnen.

Aehnliche Elemente zeigen, wie teilweise schon früh beobachtet worden ist, auch einen ähnlichen Bau der Spektra.

#### Kirchhoff'sches Gesetz — Absorptionsspektra.

Die durch Zerlegen des von einem Körper ausgesendeten (emittierten) Lichts erhaltenen Spektren, die Emissionsspektren, sind von Verbindungen, da diese sich beim Verdampfen in der Bunsenflamme oder im elektrischen Lichtbogen meist zersetzen, selten zu beobachten. Nun hat aber Kirchhoff (1861) das wichtige Gesetz gefunden, dass

die Absorption einer bestimmten Wellenlänge durch einen Körper der Emission derselben bei gleicher Temperatur proportional ist.

Ein jeder Körper absorbiert also beim Durchlassen weissen Lichtes Licht der Wellenlängen, wie er es selbst emittiert; das Absorptionsspektrum eines glühenden Gases zeigt daher an Stelle der farbigen Linien seines Emissionsspektrums scharfe, schwarze Streifen. Flüssige Verbindungen und auch feste, diese in Lösungen, untersucht man ebenfalls auf ihre Absorptionsspektra, indem man weisses Licht durch sie hindurchgehen lässt und die hierdurch bewirkte Lichtabsorption beobachtet. Das Studium der Absorptionsspektra gestattet in gleicher Weise Schlussfolgerungen wie das der Emissionsspektra.

Diesbezügliche Untersuchungen sind speziell für organische Körper, namentlich Flüssigkeiten, häufiger durchgeführt, und haben dieselben auch zur Erkenntnis einiger besonderer Beziehungen, aber nur innerhalb verwandter Gruppen geführt.

### Chemische Umsetzungen infolge der Einwirkung des Lichts.

#### Entwicklung der Photographie.

Durch die ausgedehnte Verbreitung, deren sich heute die Photographie in fast allen Kreisen erfreut, ist die Thatsache der chemischen Wirkung des Lichts allgemein bekannt.

Daguerre war der erste, dem es etwa 1839 gelang, die ersten wirklichen Photographien zu erhalten. Er stellte Jodsilberplatten dar, indem er Joddämpfe auf

Silberplatten einwirken liess. Diese setzte er in der Camera obscura der Lichtwirkung aus. An den Stellen, wo das Licht einwirkt, wird das Jodsilber zersetzt, ohne dass jedoch ein dauernder Lichteindruck hervorgerufen wird. Setzt man die Platten aber dann, wie es Daguerre that, Quecksilberdämpfen aus, so setzen sich diese an den einzelnen Stellen um so reichlicher ab, je stärker das Licht eingewirkt hat, je mehr Jodsilber also zersetzt ist.

Nachdem einmal durch Daguerre die Aufgabe der Erzeugung von Lichtbildern gelöst war, erfuhr die Methode sehr bald recht erhebliche Verbesserungen. Bald gelangte zu allgemeinerer Anwendung das Collodiumverfahren.

#### **Collodiumverfahren — Bromsilbergelatineplatten.**

Die zu belichtenden Platten sind Glasplatten, welche mit einem zarten jodsilberhaltigen Collodiumhäutchen überzogen sind. In neuester Zeit sind auch diese Platten fast ganz verdrängt, nachdem man die weit grössere Lichtempfindlichkeit der Bromsilbergelatineplatten, die heute mit besonderer Vorliebe gebraucht werden, erkannt hatte.

Hier sind die Glasplatten mit einer Gelatinelösung überzogen, die in sehr fein und gleichmässig vertheiltem Zustande Bromsilber enthält. Durch Belichtung wird nun die Verbindung des Silbers mit dem Brom gelockert, die Zersetzung eingeleitet. Doch wird nur so kurze Zeit belichtet, dass ein Bild auf der Platte noch nicht zu erkennen ist. Es muss erst durch Behandlung der Platte mit geeigneten Chemikalien her-

vorgerufen werden. Dies Hervorrufen des Bildes versteht der Photograph unter dem „Entwickeln“ der Platte. Das Bromsilber wird nämlich zu Silber reduziert, wenn man die Platte mit einer reduzierenden Flüssigkeit wie Pyrogallussäure oder Hydrochinon in alkalischer Lösung behandelt. Diese Reduktion geht am stärksten an den meist belichteten Stellen vor sich.

### Kopierprozess.

Diese Verfahren ergeben durchweg negative Bilder d. h. solche, die im Gegensatz zur Wirklichkeit stehen. Um ein richtiges Bild zu erhalten, muss man das Licht wiederum durch das Negativ (d. i. die Platte mit dem negativen Bilde) hindurch auf eine lichtempfindliche Unterlage einwirken lassen. Dies Verfahren bildet den sogenannten Kopierprozess. Unter das Negativ wird hierbei mit einer lichtempfindlichen Substanz, gewöhnlich mit Chlorsilber, präpariertes Papier gelegt.

### Wirkung des Lichts auf den Lebens- und Atmungsprozess von Tieren und Pflanzen.

Viel wichtiger aber ist für den Haushalt der Natur die schon seit längerer Zeit bekannte Wirkung des Lichts auf den Lebens- und Atmungsprozess der Tiere und Pflanzen. Der Mensch atmet mit der Luft Sauerstoff ein, Kohlensäure aus. Die Pflanze nimmt aus der Luft Kohlensäure auf und spaltet den Sauerstoff derselben teilweise ab, indem sie sauerstoffärmere Verbindungen bildet.

Das Wichtige aber ist hier, dass diese Zersetzung der Kohlensäure, die von den chlorophyllhaltigen Zellen der Pflanzen besorgt wird, nur unter Einwirkung des

Lichts stattfindet. Nur mittelst der zugeführten strahlenden Energie ist die Pflanze im stande, die Zersetzung der Kohlensäure und die Bildung von Stärke und anderen organischen Verbindungen (z. B. Zucker, fette Oele) zu bewirken.

Die Einzelheiten dieses Umwandlungsprozesses sind noch sehr wenig bekannt, und die Reihe der chemischen Vorgänge ist noch nicht festgestellt. Ebenso wenig kennen wir die Vorgänge näher, welche sich beim Vergilben des Papiers oder beim Bräunen der menschlichen Haut infolge der Einwirkung des Lichtes abspielen. Je einfacher die Körper, um so klarer die Vorgänge.

#### **Umwandlung von Elementen und Verbindungen infolge von Lichtwirkungen.**

Eine Reihe von Elementen erleidet durch die Einwirkung des Lichts Umwandlungen in physikalischer Hinsicht, wie Schwefel, Selen und Phosphor. Der gelbe, leicht entzündliche, in Schwefelkohlenstoff lösliche, giftige Phosphor wird durch Belichten in die rote Modification übergeführt, in der er schwer entzündlich, nicht giftig und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist.

Von den zahlreichen Verbindungen, die durch die Wirkung des Lichts eine Umwandlung erfahren, sollen diejenigen näher erwähnt werden, bei denen die Umsetzung in solchem Masse auftritt, dass sie zur Messung der chemischen Wirksamkeit des Lichtes geeignet erscheinen.

#### **Aktinometer.**

Die Apparate, welche dazu dienen die chemische Wirksamkeit, die chemische Intensität der Lichtstrahlen

zu messen, nennt man Aktinometer. Die Angaben derselben sind nur relativ, da einmal Strahlen von verschiedener Wellenlänge verschieden starke Veränderungen der Substanz des Aktinometers bewirken, andererseits bei Anwendung von Lichtstrahlen gleicher Wellenlänge die Wirkung auf die einzelnen Substanzen je nach der Natur derselben verschieden ist.

### Chlorsilber-Aktinometer.

Das einfachste Aktinometer ist ein mit Chlorsilber überzogenes Papier. Die ausserordentliche Lichtempfindlichkeit der Silbersalze ist ja von der Photographie genugsam bekannt und bereits hervorgehoben. Man setzt ein Stück Chlorsilberpapier dem Lichte aus. Es tritt eine Schwärzung desselben ein. Hat man nun auf andere Stücke desselben Papiers Licht verschiedener Intensitäten, deren Verhältnis zu einander bekannt ist, einwirken lassen, so besitzt man in diesen eine Scala von Schwärzungen, mit der man jene Schwärzung vergleichen kann. Man kann daraus auf die Intensität des Lichts, das dieselbe hervorgebracht hat, schliessen.

### Chlorknallgas-Aktinometer.

Bedeutend genauere Resultate geben die Messungen mit dem von Bunsen und Roscoe vielfach benutzten Chlorknallgas-Aktinometer. Sie sind aber auch bei weitem schwieriger auszuführen. Das Chlorknallgas-Aktinometer besteht in der Hauptsache aus einem



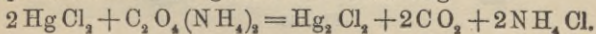
Fig. 13.

Skalenrohr bb, das an ein kugelförmiges, zur Hälfte mit Wasser gefülltes Gefäss a angesetzt ist. Zur oberen Hälfte ist dieses Gefäss ebenso wie das graduierte Rohr bb mit Chlorknallgas, einer Mischung von Chlor und Wasserstoff, gefüllt. Das andere Ende dieses Skalenrohrs mündet in ein mit Wasser gefülltes, weites Gefäss c.

Lässt man Licht auf das Gasgemisch einwirken, so tritt Bildung von Salzsäure ein, und zwar in einer der chemischen Wirkung des Lichts proportionalen Menge. Die entstandene Salzsäure wird sogleich vom Wasser absorbiert. Die Gasmenge ist infolgedessen geringer geworden, das Wasser im Skalenrohr steigt bis zum Punkte e und gestattet so das verschwundene, in Salzsäure umgewandelte Gasvolum direkt zu bestimmen.

#### Eder's Quecksilber-Aktinometer

misst die Lichtintensität aus der durch sie in einer bestimmten Lösung ausgeschiedenen Quecksilberchlorürmenge. 2 Volumteile einer Lösung von 40 g neutralem Ammoniumoxalat in 1 Liter Wasser werden mit 1 Volumteil einer Lösung von 50 g Quecksilberchlorid in 1 Liter Wasser gemischt. Vor dem Gebrauch wird diese Mischung dadurch mit Quecksilberchlorür gesättigt, dass man so lange Licht einwirken lässt, bis die Mischung beginnt, sich durch ausfallendes Quecksilberchlorür zu trüben. Dann werden etwa 100 g der Lösung in ein Becherglas gebracht, welches vollkommen lichtdicht ist. Nur im Deckel befindet sich eine Oeffnung, durch welche man die Lichtstrahlen der zu messenden Lichtquelle eintreten lässt. Diese bewirken die Abscheidung von Quecksilberchlorür gemäss der Gleichung





Da sich der Gehalt der Lösung an Quecksilberchlorid während der Dauer eines Versuchs beständig verringert, und in verdünnteren Lösungen die gleiche Lichtintensität weniger Quecksilberchlorür ausfällt, so sind die gewonnenen Resultate mit einer diesbezüglichen Korrektur zu versehen. Von Eder empirisch aufgestellte Tabellen gestatten das direkte Anbringen derselben. In erster Linie sind es die ultravioletten Strahlen, deren Intensität auf diese Weise gemessen werden kann, Rot und Gelb sind fast ganz unwirksam.

#### Elektrochemisches Aktinometer.

Von Becquerel ist ferner ein elektrochemisches Aktinometer angegeben. Demselben liegt die Beobachtung zu Grunde, dass zwei lichtempfindliche Metallplatten in einer leitenden Flüssigkeit eine Spannungsdifferenz erkennen lassen, sobald eine von ihnen durch Einwirkung von Lichtstrahlen sich chemisch verändert.

In ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes, lichtdicht verschlossenes Glasgefäß tauchen zwei Chlor-silberplatten. Wird die eine Platte belichtet, so tritt ein elektrischer Strom auf. Schaltet man ein Galvanometer in den Stromkreis, so wird die Magnetnadel desselben abgelenkt. Die Grösse der Ablenkung ist der Intensität der einwirkenden Strahlen proportional. Besonders stark wirksam haben sich hier die grün-gelben Strahlen erwiesen.

#### Photochemische Induktion — photochemische Extinktion.

Bunsen und Roscoe gelang es bei ihren aktinometrischen Versuchen zwei Erscheinungen zu konstatieren, die photochemische Induktion und die photo-

chemische Extinktion. Mit dem Chlorknallgas-Aktinometer stellten sie fest, dass

*die Wirkung des Lichts mit der Dauer der Einwirkung wächst,*

bis sie ein Maximum erreicht. Anfänglich wirkt das Licht nur sehr langsam ein. Die Erscheinung des allmählichen Anwachsens der Intensität der Wirkung bezeichnet man als photochemische Induktion. Sie ist wahrscheinlich auf die Bildung einer Zwischenverbindung zurückzuführen.

Beim Quecksilberoxalat-Aktinometer sind hauptsächlich die ultravioletten Strahlen wirksam. Lässt man Tageslicht durch eine solche Lösung hindurchgehen und dann auf eine zweite gleiche Lösung einwirken, so findet hier keine Wirkung mehr statt. Die chemisch wirksamen Strahlen sind von der ersten Lösung absorbiert. Wenn chemisch wirksames Licht Arbeit leistet, wird es absorbiert. Indessen üben nicht alle absorbierten Strahlen eine chemische Wirkung aus, sondern nur ein kleiner Teil derselben. Die Erscheinung der Absorption der chemisch wirksamen Strahlen bei der Arbeitsleistung, die photochemische Extinktion, tritt wahrscheinlich allgemein auf. Jedenfalls ist auch an Licht, das durch Chlorknallgas hindurchgegangen war, eine starke Schwächung seiner Wirksamkeit auf Chlorknallgas beobachtet worden. Wir haben hier ausser der rein optischen noch eine chemische Absorption.

#### Gesetze der photochemischen Wirkung.

Wie in dieser Beziehung, so zeigen auch im sonstigen Verhalten die chemisch wirksamen Strahlen keine wesent-

lichen Unterschiede von den sichtbaren, ausgenommen die Verschiedenheit der Wellenlängen. Es war daher ohne weiteres anzunehmen, dass die für die Lichtstrahlen abgeleiteten Gesetze auch für die chemisch wirksamen Strahlen unverändert gültig sind. Diese müssen ebenso wie jene gebrochen und reflektiert werden.

Nur einige wichtige Gesetze seien daher hier besonders aufgeführt.

*Die chemische Wirkung ist der Lichtstärke proportional.*

*Das Produkt aus der Lichtstärke und der Zeit der Einwirkung (der photochemische Effekt) ist der Gesamtwirkung während dieser Zeit proportional,* wobei natürlich vorausgesetzt ist, dass der Umsatz gleichmässig vor sich geht.

*Die Intensitäten in zwei verschiedenen Entfernungen von derselben Lichtquelle sind umgekehrt proportional den Quadraten der Entfernungen.*

In der doppelten Entfernung von der Lichtquelle wirkt also die Intensität nur  $\frac{1}{4}$  so stark wie in der einfachen, in der dreifachen  $\frac{1}{9}$  so stark u. s. w.

Diesen allgemein gültigen Gesetzen seien noch einige empirisch gefundene Sätze angefügt:

Licht jeder Wellenlänge hat sich als der photochemischen Wirkung fähig erwiesen, und zwar kann jede Lichtsorte oxydierend oder reduzierend wirken, je nach der Natur des lichtempfindlichen Stoffes. Im allgemeinen wirkt das rote Licht auf metallische Verbindungen meistens oxydierend, das violette hingegen reduzierend. In einigen Fällen wirkt auch rotes Licht auf metallische Verbindungen reduzierend; dass aber

violette Strahlen oxydierend wirken, wurde bisher nicht beobachtet.

### Chemische und optische Sensibilisation.

Für die Lichtempfindlichkeit eines Körpers ist nicht allein seine eigene Absorption von Wichtigkeit, sondern auch die durch beigemengte Substanzen kann eine Rolle spielen. Die Lichtempfindlichkeit eines Körpers für die von den beigemengten Substanzen absorbierten Strahlen kann dadurch gesteigert werden, wie Professor H. W. Vogel entdeckte. Er fand nämlich, dass die photographischen Platten durch beigemengte organische Farbstoffe empfindlicher wurden. Zum Unterschiede von der chemischen Sensibilisation nannte er solche Stoffe „optische Sensibilisatoren“.

Unter einem „chemischen Sensibilisator“ versteht man einen Stoff, welcher einem lichtempfindlichen Körper beigemengt, eines der Produkte der photochemischen Reaktion bindet und so Rückbildung verhindert.

---

## Elektrochemie.

---

### Geschichtliches.

Die zuerst und lange Zeit allein bekannte Quelle der Elektrizität war die Reibung. Dass geriebener Bernstein besondere Eigenschaften zeigt, war schon den Alten bekannt. Um 1600 zeigte dann W. Gilbert, dass eine weitere grosse Anzahl von Stoffen durch Reiben dieselben Eigenschaften erlange. Diese bezeichnete man nun nach dem Bernstein (*τὸ ἤλεκτρον*) als elektrische. Die Kenntnis anderer Elektrizitätsquellen kam hinzu;

erwähnt seien als solche die Atmosphäre und der lebende tierische Organismus (Zitteraal) und vor allem die Berührung zweier verschiedener Metalle. Die Berührungselektricität wurde zuerst beobachtet von dem Bologner Arzt Galvani (1737—1798), während Volta als erster die richtige Erklärung gab. Volta fand, dass bei jeder Berührung zweier verschiedenartiger Metalle das eine derselben positiv, das andere negativ elektrisch wird.

### Spannungsreihe.

Man hat nun die Metalle so in eine Reihe, „Spannungsreihe“ genannt, geordnet, dass jedes Metall derselben bei Berührung mit dem vorhergehenden Metall selbst negativ, mit dem nachfolgenden aber positiv elektrisch wird. Das andere Metall wird dabei gleich stark entgegengesetzt geladen. In diese Reihe lassen sich auch einige Verbindungen einordnen. Auf eine Abhängigkeit der galvanischen Beziehungen von den chemischen deutet der Umstand hin, dass die Metalle in dieser Spannungsreihe so aufeinander folgen, dass das voranstehende das folgende aus seinen Lösungen auszufällen vermag. So haben wir z. B. die Reihenfolge: Zink, Kupfer, Silber. Zink und Kupfer scheiden aber aus Silbersalzlösungen metallisches Silber ab.

### Spannungsdifferenz. — Leiter erster und zweiter Klasse.

Die durch Berührung zweier Metalle hervorgebrachte elektromotorische Erregung, die elektrische Spannungsdifferenz, ist um so grösser, je weiter die betreffenden Metalle in der Spannungsreihe auseinander stehen.

Ferner ist: *die Spannungsdifferenz zwischen zwei beliebigen Gliedern der Spannungsreihe gleich der algebraischen Summe der Spannungsdifferenzen aller zwischen ihnen befindlichen Glieder.*

Haben wir etwa  $Zn | Fe + Fe | Cu + Cu | Ag$ , so ist die Summe dieser drei Spannungsdifferenzen die gleiche, wie wenn die beiden Endmetalle Zn und Ag allein in direkter Berührung miteinander ständen. Die Metalle, die den Gesetzen der Spannungsreihe gehorchen, nennt man Leiter erster Klasse zum Unterschied von den Flüssigkeiten, den Leitern zweiter Klasse oder Elektrolyten.

#### Galvanisches Element. — Galvanische Batterie.

Bei Berührung verschiedener Flüssigkeiten tritt eine messbare Spannung nicht auf, die Flüssigkeiten gehorchen den Gesetzen der Spannungsreihe nicht. Wohl aber tritt eine Spannungsdifferenz ein bei Berührung eines Metalls mit einer Flüssigkeit. Diesen Umstand hat man benutzt, um die Spannungsdifferenzen zwischen den einzelnen Metallen bei ihrer Berührung zu verstärken, um sie zu verdoppeln, zu verdreifachen u. s. w. Es seien eine Zink- und eine Platinplatte, die beide in dieselbe Flüssigkeit eintauchen, miteinander in Berührung gebracht. Eine zweite Platinplatte sei zur Ableitung daran gefügt. Das andere Ende hat dann die Spannungsdifferenz  $e$ . Diese Spannungsdifferenz, die elektromotorische Kraft unserer aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit (Fl) bestehenden Zusammenstellung, ist dann

$$e = Pt | Zn + Zn | Fl + Fl | Pt.$$

Schliessen wir an diese erste eine zweite gleiche

Zusammenstellung Pt — Fl — Zn an, so wird auch zwischen der zweiten Zink- und der dritten Platinplatte die Spannungsdifferenz  $e$  erzeugt. Die elektromotorische Kraft der beiden Kombinationen wird daher  $2e$  betragen. Stellen wir eine grosse Anzahl ( $n$ ) solcher Systeme zusammen, so wird die elektromotorische Kraft derselben  $n \times e$  sein.

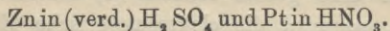
Eine solche Zusammenstellung von Metallen und Flüssigkeiten nennt man ein galvanisches Element oder schlechthin ein Element, mehrere untereinander vereinigte Elemente eine Batterie. Volta stellte die erste derartige Batterie her, indem er Zink- und Kupferplatten übereinander legte, zwischen die er mit Schwefelsäure getränkte Tuchscheiben brachte. Die Zambonische Säule besteht aus Scheibchen unechten Gold- und Silberpapiers. Die Flüssigkeitsschicht liefert die geringe Feuchtigkeit, die im Papier immer enthalten ist.

Die gebräuchlichen Elemente haben eine etwas abgeänderte Form, um einige Uebelstände zu vermeiden, vor allem aber eine möglichst konstante Stromquelle abzugeben. Die Zahl der verschiedenen gebräuchlicheren ist gross; die hauptsächlichsten sind:

1) Das Bunsen'sche Element. In einem cylindrischen Glassgefäss befindet sich ein cylindrisch gebogenes Zinkblech in verdünnter Schwefelsäure, im Innern des Zinkmantels eine Thonzelle, ein cylindrisches Gefäss aus unglasiertem porösen Thon, mit Salpetersäure gefüllt. In der Thonzelle steht eine Retortenkohle von rechteckigem Querschnitt. Verbindet man

den Zinkpol mit dem Kohlepol, so entsteht der elektrische Strom.

2) Das Grove'sche Element ist dem Bunsen'schen ähnlich, an Stelle der Kohle ist nur Platin getreten. Wir haben kurz in chemischer Schreibweise ausgedrückt:



3) Das Daniell'sche Element. Zink in verdünnter Schwefelsäure und Kupfer in Kupfersulfatlösung ist seine Zusammensetzung.

4) Das Clark'sche Element besteht aus reinem Quecksilber, Quecksilberoxydulsulfat, Zinksulfat und reinem Zink. Ein besonderer Vorzug desselben ist der, dass es einen gut konstanten Strom liefert.

5) Das Leclanché-Element ist ein Element mit einer Flüssigkeit, nämlich Salmiaklösung, in die eine Zinkstange (negativer Pol) taucht. Innerhalb der Thonzelle befindet sich eine Kohle als positiver Pol, die von einer Mischung von Braunstein und Kohle umgeben ist.

6) Das Chromsäure-Element; auch hier nur eine Flüssigkeit, eine wässrige Lösung von Chromsäure. Die Metalle sind dieselben wie beim Leclanché-Element, nämlich Zink und Kohle.

Die Leclanché-Elemente findet man oft im Haushalt verwendet, besonders zur Anlage von elektrischen Klingeleinrichtungen. In neuerer Zeit aber werden sie immer mehr verdrängt durch

7) Trocken-Elemente, wie sie in verschiedenen Formen und Ausführungen in den Handel kommen. Doch bestehen sie immer aus zwei Metallen, gewöhnlich Zink und Kohle, die von einer mit einer Flüssigkeit imprägnier-



ten, stets feucht bleibenden Masse umgeben sind. Diese Elemente haben den Vorzug, dass sie stets gebrauchsfertig, meist handlich und bequem zu transportieren sind.

### Schaltung galvanischer Elemente.

Um eine galvanische Batterie zu erhalten, schaltet man einige Elemente hintereinander oder nebeneinander. Im ersten Falle verbindet man den positiven Pol des einen mit dem negativen Pol des anderen, im zweiten Falle alle gleichnamigen Pole d. h. alle negativen miteinander und alle positiven untereinander. Folgende 4 Fig. (14—17) veranschaulichen diese verschiedenen Schaltungen an einer Reihe von Bunsen-Elementen.

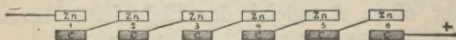


Fig. 14.

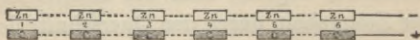


Fig. 15.

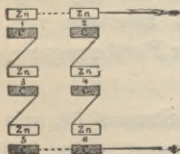


Fig. 16.

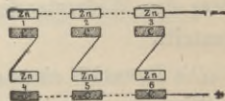


Fig. 17.

Die Ziffern bezeichnen die einzelnen Elemente, die weissen Rechtecke stellen die negativen, die schraffierten die positiven Pole derselben dar; hier also jene die Zink- (Zn), diese die Kohlepole (C). Fig. 14 zeigt alle

Elemente hintereinander, Fig. 15 alle nebeneinander geschaltet. In den Fig. 16 und 17 sind die sechs Elemente teils hinter-, teils nebeneinander geschaltet. Die Schaltung hintereinander ist durch gewöhnliche, die Schaltung nebeneinander durch punktierte Linien angedeutet. In Fig. 16 z. B. sind je drei Elemente hintereinander und zwei nebeneinander geschaltet.

### Elektromotorische Kraft — Intensität — Widerstand. Ohm'sches Gesetz.

Die Spannungsdifferenz, zu der sich zwei Metallplatten, wie sie in den Elementen zusammengestellt sind, laden, nennt man die elektromotorische Kraft des Elementes; sie ist die treibende Kraft im Element, sie sucht einen Ausgleich der Elektrizität herzustellen und setzt die Elektrizitätsmenge in Fluss.

Unter der Stärke eines elektrischen Stromes, unter seiner Intensität, begreift man die Elektrizitätsmenge, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Stromkreises fließt. Sie ist abhängig einmal natürlich von der Stärke der Quelle, von der E.M.K. (= Elektromotorische Kraft) derselben, und zweitens von der Grösse des Widerstandes, der ihrer Fortbewegung entgegentritt.

*Die Intensität eines elektrischen Stromes ist, wie das grundlegende Ohm'sche Gesetz besagt, der elektromotorischen Kraft direkt, dem Widerstand umgekehrt proportional.* Bezeichnen wir sie mit  $J$ , die E.M.K. mit  $E$  und den Widerstand mit  $W$ , so gilt:

$$J = \frac{E}{W}; \quad E = J \cdot W; \quad W = \frac{E}{J}.$$

**Galvanische Polarisation — Polarisationsstrom.**

Verbindet man einige galvanische Elemente mit zwei Platinplatten, die in verd. Schwefelsäure tauchen, so scheidet sich an der einen Sauerstoff, an der anderen Wasserstoff in Form feiner Gasbläschen ab.

Durch das Beladen mit Wasserstoff- resp. mit Sauerstoffgas sind nun die Platten elektrisch different geworden, sie sind polarisiert. Sie bilden jetzt gewissermassen selbst wieder ein Element, ein sogenanntes Sekundär-Element. Es setzt sich hier zusammen aus einer Platinplatte mit Sauerstoff, verdünnter Schwefelsäure als Flüssigkeit und einer Platinplatte mit Wasserstoff. Diese Kombination weist eine ganz beträchtliche E.M.K. auf. Den elektrischen Strom, den sie erzeugt, nennt man Polarisationsstrom zum Unterschiede von dem vom Element hindurch geleiteten polarisierenden Strom. Beide sind entgegengesetzt gerichtet, sie suchen sich zu vernichten.

**Sekundäre Elemente — Akkumulatoren.**

Man hat nun sekundäre Elemente geschaffen, deren Metallplatten sich nicht mit Schichten leichtflüchtiger Gase bedecken, sondern selbst eine chemische Veränderung erfahren.

Wirklich brauchbare Elemente dieser Art erhielt zuerst Planté, der zwei Bleiplatten in verdünnte Schwefelsäure eintauchen liess und den elektrischen Strom hindurchschickte. Hierbei oxydiert ein Teil des Sauerstoffes der zersetzten Schwefelsäure die mit dem positiven Pol verbundene Bleiplatte zu Bleisuperoxyd.

Der primäre Strom schafft also ein sekundäres

Element von der Zusammensetzung: Bleisuperoxyd, verdünnte Schwefelsäure und Blei. Wird nach beliebiger Zeit der Stromkreis dieses sekundären Elementes geschlossen, so bildet sich an der Bleisuperoxydplatte Wasserstoff, an der Bleiplatte Sauerstoff. Diese wird jetzt zu Bleioxyd oxydiert, jene zu Bleioxyd reduziert. Die E.M.K. dieses Elementes beträgt etwa zwei Volt. Sind beide Platten in Bleioxyd verwandelt, so hört der Strom auf. Schickt man aber wieder einen primären Strom, den Strom einiger galvanischer Elemente, hindurch, so tritt wieder eine Umwandlung der Platten in Bleisuperoxyd und Blei ein. Man kann also derartige Elemente beliebig oft, wie man sagt, laden und entladen. Bei dem Ladungsvorgang wird in dem sekundären Element die zugeführte Elektrizitätsmenge durch den sich abspielenden chemischen Prozess angehäuft oder aufgespeichert. Man nennt daher derartige Elemente Akkumulatoren (von *accumulare* anhäufen).

Am verbreitetsten sind zur Zeit wohl die Tudor-Akkumulatoren, die im Prinzip und im wesentlichsten auf dem Planté'schen Verfahren beruhen.

Die Akkumulatoren zeigen also, wie einmal durch den elektrischen Strom chemische Veränderungen hervorgerufen werden, andererseits aber durch chemische Vorgänge Elektrizität erzeugt wird.

Die Umsetzung der elektrischen Energie in chemische soll im folgenden eingehender behandelt werden.

#### Elektrolytische Dissociation. Hydrolyse.

Wir unterschieden schon vorher zwischen Leitern

und Nichtleitern der Elektrizität und teilten die Leiter ein in solche erster und zweiter Klasse.

Zu den Leitern erster Klasse gehören in erster Linie die Metalle, also vornehmlich einheitliche Stoffe in festem Zustande, zu den Elektrolyten zusammengesetzte Stoffe in flüssigem oder gelöstem Zustande, wie z. B. die Lösungen von Salzen, Säuren und Basen,

Einen gelösten Körper haben wir uns als teilweise in seine Ionen gespalten in der Lösung vorzustellen. In einer wässrigen Chlornatriumlösung befinden sich sowohl Na Cl-Moleküle als auch freie Na- und Cl-Ionen. Die Na Cl-Moleküle sind elektrisch neutral, die freien Ionen aber teils positiv (die + Na-Ionen), teils negativ (die — Cl-Ionen) elektrisch geladen. Die Leitung der Elektrizität in der Lösung wird ausschliesslich durch die freien Ionen vermittelt, die Leitfähigkeit einer Lösung ist also abhängig von der Zahl der freien Ionen. Ueber die Art der Messung des Dissociationsgrades d. h. des Verhältnisses der Anzahl der gespaltenen Molekeln zu der Zahl der überhaupt in der Lösung vorhandenen ist schon einiges gesagt bei der Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktniedrigung und der Siedepunkterhöhung einer Lösung.

Eine beliebige Salzlösung enthalte  $n$  Moleküle eines Salzes gelöst,  $x$  sei der in seine Ionen zerfallene Bruchteil derselben; unzersetzte Moleküle sind dann  $n - xn$  oder  $n(1 - x)$  vorhanden. Da nun jede der zersetzten Molekeln in  $a$  Teilmolekeln oder Ionen gespalten ist, so sind  $axn$  Teilmolekeln, insgesamt also in der Lösung  $n(1 - x) + axn$  Molekeln enthalten.

Das Verhältniß der demnach thatsächlich vorhandenen Molekeln zu der Anzahl, die vorhanden sein würde, wenn keine Molekel in ihre Ionen gespalten wäre, ist:  $n(1 - x + ax)/n = 1 - x + ax$ .

Setzen wir diese Grösse gleich  $i$  ( $1 - x + ax = i$ ),

so erhalten wir den Dissociationsgrad  $x = \frac{i-1}{a-1}$ .

$a$  ist natürlich eine ganze Zahl, deren kleinster Wert gleich 2 ist, z. B. im Falle, dass wir es mit einer Chlornatriumlösung zu thun hätten.

Bei vorhandener elektrolytischer Dissociation tritt oft noch eine Wechselwirkung zwischen den Ionen des Wassers, wenn dieses als Lösungsmittel dient, und denen des gelösten Salzes hinzu, es tritt unter Aufnahme der Bestandteile des Wassers ein weiterer Zerfall des Salzes in Basis und Säure ein. Man redet dann von „hydrolytischer Dissociation“ oder „Hydrolyse“. Insbesondere tritt diese ein, wenn ein Ion des gelösten Salzes geringe Tendenz zur Ionenbildung zeigt und sich daher leicht mit dem entgegengesetzten Ion des Wassers zu einer neutralen Verbindung vereinigt. Eisenchlorid z. B. ist in wässriger Lösung elektrolytisch gespalten in  $\overset{+}{\text{Fe}}'''$  und  $3 \overset{-}{\text{Cl}}$ , das  $\overset{+}{\text{Fe}}'''$  mit schwacher Tendenz zur Ionenbildung vereinigt sich aber mit  $3 \overset{-}{\text{O}}\text{H}$  zu  $\text{Fe}(\text{O}\overset{-}{\text{H}})_3$ , während die freiwerdenden  $3 \overset{+}{\text{H}}$  mit den  $3 \overset{-}{\text{Cl}}$  freie Salzsäure bilden.

### Elektrolyse.

Führen wir mittelst metallischer Leiter zu zwei verschiedenen Punkten einer Lösung den elektrischen

Strom, so wird er von den Ionen transportiert durch Flüssigkeit hindurchgehen. Da diese entgegengesetzt elektrisch geladen sind, werden sie in entgegengesetzter Richtung wandern, die einen im Sinne der negativen Elektrizität (von Faraday Anionen genannt), die anderen in entgegengesetzter Richtung (Kationen). Die Metallplatten, die Uebergangsstellen der Elektrizität aus dem metallischen Leiter in den Elektrolyten, die beiden Elektroden, unterschied er dementsprechend in Anode und Kathode. Die Anionen wandern zur Anode, die Kationen zur Kathode, Zur Kathode gehen also die positiven, die Wasserstoff- und Metallionen, zur Anode die negativen Ionen wie Chlor, Brom, Jod u. s. w.

### Grundgesetze der Elektrolyse.

Faraday verdanken wir auch die ersten fruchtbringenden Versuche über die Leitung der Elektrizität in Elektrolyten, die Auffindung der beiden elektrolitischen Grundgesetze:

1) *Die Mengen eines Stoffes, die in der gleichen Zeit durch verschiedene Ströme zersetzt werden, sind proportional der Stromstärke.*

2) *In gleichen Zeiten scheidet derselbe Strom eine gleiche Anzahl von chemischen Aequivalenten ab.*

Verhalten sich die Intensitäten verschiedener Ströme wie 1:2:3, so stehen auch die durch sie zersetzten Mengen zu einander in dem Verhältnis 1:2:3.

Geht derselbe Strom hintereinander durch mehrere Elektrolyte, so stehen die ausgeschiedenen Mengen in demselben Verhältnis zu einander wie ihre Aequivalentgewichte.

### Voltameter.

Die Betrachtung der verschiedenen gebräuchlichsten Voltameter wird diese Gesetzmässigkeit klar erkennen lassen. Die Voltameter dienen zur Messung der Intensitäten elektrischer Ströme; die praktische Einheit der Intensität ist das Ampère.

Betrachten wir eine Silbersalzlösung und eine Kupfersalzlösung, Lösungen, die als Voltameterflüssigkeiten dienen. Das Ag im Silbernitrat ist einwertig, das Cu im Kupfersulfat zweiwertig, 63,6/2 g Cu sind 107,93 g Ag äquivalent. Der gleiche Strom muss also in derselben Zeit, in der er 107,93 g Ag abscheidet, 31,8 g Cu ausscheiden. Der Strom 1 Ampère scheidet in einer Minute 19,764 mg Cu und 67,08 mg Ag ab, Mengen, die sich verhalten wie 1:3,394. Das Verhältnis der Äquivalentengewichte 31,8:107,93 ist genau das nämliche 1:3,394.

Bestimmt man nun die Metallmenge, welche ein elektrischer Strom während einer gemessenen Zeitdauer abgeschieden hat, so kann man die Intensität dieses Stromes berechnen. Hierzu benutzt man das Silbervoltameter, das Kupfervoltameter, das Wasser- oder das Knallgasvoltameter.

### Das Silbervoltameter.

In einem silbernen Tiegel, der gleichzeitig als Kathode dient, befindet sich eine etwa 20prozentige Silbernitratlösung. Als Anode dient ein Stab aus Silber. Der Silbertiegel wird gewogen, die Lösung eingegossen, und der Strom eine Zeitlang hindurchgeschickt. Die Lösung wird zurückgegossen, der Tiegel mit destilliertem



Wasser abgespült, getrocknet und wieder gewogen. Aus der Gewichtszunahme wird die Stromintensität berechnet. Zu Grunde gelegt wird hierbei, dass der Strom 1 Ampère 67,08 mg Ag in 1 Minute, 1,118 mg Ag in 1 Sekunde ausscheidet.

Der Strom sei  $t$  Minuten durch die Flüssigkeit hindurchgegangen und habe  $m$  mg Silber abgeschieden.

Die Stromstärke ist dann  $i = \frac{m}{t \cdot 67,08}$  Ampère.

### Das Kupfervoltmeter.

Als Anode dienen gewöhnlich zwei miteinander verbundene Kupferplatten, zwischen ihnen befindet sich die Kathode, meist eine Platinplatte, deren Gewichtszunahme (durch die ausgeschiedene Kupfermenge) bestimmt wird. Als Elektrolyt dient eine fast gesättigte, wässrige Kupfersulfatlösung.

### Wasser- und Knallgasvoltmeter.

Mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser wird zwischen Platinelektroden zersetzt. Der entwickelte Wasserstoff und Sauerstoff wird entweder getrennt aufgefangen (beim Wasservoltmeter), oder beide zusammen (Knallgasvoltmeter).

Bei diesen Voltametern wird das Volum der entwickelten Gasmenge gemessen, und zwar beim Knallgasvoltmeter das des Gasgemenges, beim Wasservoltmeter das des Wasserstoffs. Das gemessene Gasvolum muss auf 0° C. und 760 mm Druck reduziert werden, auch ist die Spannkraft des Wasserdampfes im Gase zu berücksichtigen, ebenso einige andere Korrekturen. Der Strom 1 Ampère zersetzt in 1 Minute 5,59 mg

Wasser. Das hierbei entwickelte Knallgas nimmt bei 0° und 760 mm Druck 10,44 ccm ein. In einer Sekunde entwickelt derselbe Strom 0,1740 ccm Knallgas, indem er 0,0933 mg Wasser zersetzt.

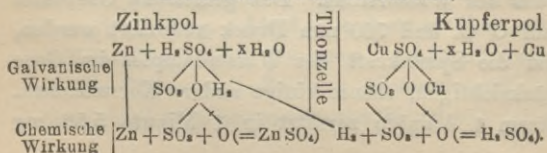
Neuerdings nimmt man als Flüssigkeit für diese Voltmeter auch mit Natronlauge versetztes Wasser. Als Elektroden werden hierbei grosse Nickelplatten verwendet. Mit einer Säure oder Base wird das Wasser versetzt, weil reines Wasser den Strom sehr schlecht, absolut reines ihn wahrscheinlich gar nicht leitet.

### Stromerzeugung im Element.

Wie erklären wir nun die Vorgänge bei der Entstehung des Stromes in einem galvanischen Element, z. B. dem Daniell'schen? Sobald wir Zink- und Kupferpol desselben leitend verbinden, sucht sich die herrschende Spannungsdifferenz auszugleichen. Der Strom kreist und muss dabei durch die (verd.) Schwefelsäure und die Kupfersulfatlösung hindurchgehen. Die Schwefelsäure wird hierbei zersetzt in  $H_2$ ,  $SO_2$  und  $O$ , das Kupfersulfat in  $Cu$ ,  $SO_2$  und  $O$ . Dieses ist die galvanische Wirkung im Element. Gleichzeitig tritt eine chemische Wirkung ein, das  $SO_4$  löst  $Zn$  von der Zinkplatte zu  $Zn SO_4$ , und der Wasserstoff verbindet sich mit dem  $SO_4$  des Kupfersulfats zu Schwefelsäure ( $H_2 SO_4$ ).

Schematisch können wir dieses so darstellen:

#### Daniell'sches Element.



## Widerstandsmessung.

## Spezifischer Widerstand, spezifische Leitfähigkeit.

Als Widerstandseinheit benutzt man das Ohm d. h. den Widerstand einer 106,3 cm langen Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt bei 0°, daneben aber auch denjenigen einer 100 cm langen Quecksilbersäule (Querschnitt ebenfalls 1 qmm) bei 0°, die Siemens-Einheit (S. E.).

Der Widerstand eines Leiters von der Länge  $l$  und dem gleichmässigen Querschnitt  $q$  ist

$$W = \sigma \frac{l}{q} = \frac{1}{k} \cdot \frac{l}{q},$$
 worin  $\sigma$  und  $k$  von der Natur des Stoffes abhängige Konstanten bedeuten.

$\sigma$  bezeichnet man als den spezifischen Widerstand, dessen reciproken Wert  $1/\sigma = k$  als spezifisches Leitungsvermögen oder spezifische Leitfähigkeit der Substanz des Leiters.

Den spezif. Widerstand 1 und also auch die spezif. Leitfähigkeit 1 hat die Substanz, von der 1 ccm ( $l=1\text{ cm}$ ,  $q=1\text{ cm}^2$ ) den Widerstand 1 Ohm besitzt. Diese spezif. Leitfähigkeit (1) zeigen einige sehr gut leitende wässrige Säurelösungen bei etwa 40° C.

Vielfach bezieht man noch den spezif. Widerstand auf den eines Quecksilbercylinders von 1 m Länge und 1 mm<sup>2</sup> Querschnitt als Einheit. Da der Widerstand eines Quecksilberwürfels, dessen Kante 1 cm ist, 1/10630 Ohm beträgt, so stehen diese Werte zu den ersteren im Verhältnis 10000:1.

## Aequivalent-Leitvermögen — Bestimmung desselben.

Da bei Lösungen die Leitfähigkeit von der Menge des gelösten Stoffes abhängt, so bestimmt man hier

gewöhnlich das Aequivalent-Leitvermögen  $\lambda$ , das gleich dem Produkt aus dem spezif. Leitvermögen ( $k$ ) und der „(Aequivalent-)Verdünnung“ ( $\varphi$ ) der Lösung zu setzen ist, so dass also  $\lambda = k \cdot \varphi$  ist. Die „(Aequivalent-)Verdünnung“ giebt die Anzahl der Cubikcentimeter der Lösung an, die 1 Gramm-Aequivalent (d. i. das chemische Aequivalentgewicht in Grammen) des gelösten Körpers enthalten. Der reciproke Wert dieser Grösse ( $1/\varphi = \eta$ ) giebt die Anzahl der Gramm-äquivalente des gelösten Körpers, die in 1 Cubikcentimeter der Lösung enthalten sind, und heisst die „(Aequivalent-)Concentration“ der Lösung. Für jede chemische „Normallösung“, die 1 Gramm-Aequivalent in 1 Liter oder in 1000 ccm der Lösung enthält, ist also  $\varphi = 1000$ ,  $\eta = 0,001$ , für eine  $1/n$ -normale Lösung  $\varphi = 1000 \cdot n$ ,  $\eta = 0,001 \cdot 1/n$ .

Bisher gab man gewöhnlich das ganz analog definierte „Molekular-Leitvermögen“. Dies ist numerisch dem „Aequivalent-Leitvermögen“ gleichwertig, wenn das Aequivalentgewicht des gelösten Körpers gleich seinem Molekulargewicht ist (Beisp.  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  etc.) resp. doppelt so gross (Beisp.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  etc.) oder drei-, viermal u. s. w. so gross.

Zur Bestimmung der Aequivalent-Leitfähigkeit dient fast ausschliesslich eine von Kohlrausch angegebene Methode. Die bei der Leitung der Elektrizität durch Elektrolyte an den Elektroden auftretenden Polarisationserscheinungen mussten vermieden werden, daher wendet man schnell wechselnde Ströme an, die gewöhnlich die inducierte Rolle eines kleinen Induktionsapparates liefert. Die einzelnen Stromstösse sind ent-

gegengesetzt gerichtet. Der durch einen Stromstoss erzeugte Polarisationsstrom wirkt diesem entgegen, er wirkt in gleichem Sinne wie der folgende Stromstoss, der dem ihm vorhergehenden entgegengesetzt gerichtet ist. Der Polarisationsstrom addiert sich deshalb dem folgenden Stromstoss. Als Elektroden benutzt man grosse, gut platinirte d. h. mit Platinschwarz überzogene Platinbleche. Die Anordnung, welche man bei diesen Leitfähigkeitsmessungen beobachtet, entspricht der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brückenschaltung, deren man sich vielfach bei Widerstandsmessungen bedient (vergl. nachstehendes Schema).

### Wheatstone-Kirchhoff'sche Brücke.

E sei die Stromquelle, etwa 2 Bunsen'sche Elemente, J ein Induktionsapparat, Rh ein Rheostat (d. i. ein aus bekannten Einzelwiderständen verschiedener

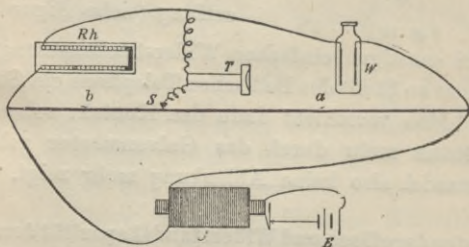


Fig. 18.

Grösse bestehender Widerstandssatz), W das Widerstandsgefäss mit dem Elektrolyten und T ein Telephon. ab sei ein Widerstand, gewöhnlich ein ausgespannter, möglichst gleichmässiger Draht. Durch Verschieben des Schleifkontaktes S kann man das Verhältnis der

beiden Drahtabschnitte a und b und somit das Verhältnis der Widerstände beider beliebig ändern.

Man sucht dasjenige Verhältnis  $a:b$ , bei welchem kein Strom durch das Telephon geht. Dies erkennt man daran, dass der Ton verschwindet.

Es gilt dann  $W:R = a:b$  oder  $W = R \frac{a}{b}$ .

Der einzuschaltende Rheostatenwiderstand (R) ist dabei möglichst so zu wählen, dass  $a:b$  dem Werte 1 möglichst nahe kommt.

Um in bequemer Weise Drähte grösserer Länge, die ein genaueres Abgleichen der Strecken a und b

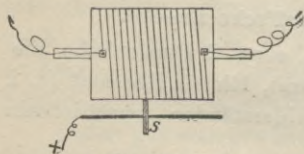


Fig. 19

ermöglichen, anwenden zu können, windet man sie auf eine drehbare, isolierende Marmorwalze. Der Kontakt (S) läuft auf dem Draht entlang (siehe Figur 19).

Bei sonstigen einfachen Widerstandsmessungen benutzt man an Stelle des Bell'schen Telephons ein Galvanometer. Man verschiebt dann den Kontakt solange, bis kein Strom mehr durch das Galvanometer geht, die Magnetnadel also keine Ablenkung mehr zeigt.

### Widerstandsgefässe und Widerstandskapazität derselben.

Um auf diese Weise die Leitfähigkeit von Elektrolyten messen zu können, füllt man sie in Widerstandsgefässe, wie sie in den gebräuchlichsten Formen folgende 3 Figuren zeigen. Die beiden Gefässe Fig. 20 und 21 dienen für schlecht leitende Elektrolyte, ihre Elektroden sind nahe an einander gerückt. Figur 22 zeigt ein

Widerstandsgefäss für besser leitende Flüssigkeiten. Die Elektroden A und B sind hier verstellbar, so dass ihre Entfernung möglichst gross gemacht werden kann.

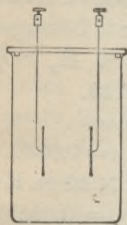


Fig. 20.



Fig. 21.

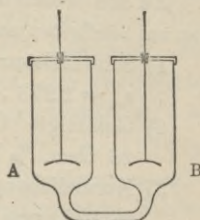


Fig. 22

Bringt man nun nacheinander verschiedene Elektrolyte bei unveränderter Stellung der Elektroden in ein solches Widerstandsgefäss und bestimmt deren Widerstände  $w$ ,  $w_1$ ,  $w_2$  . . . so hat man

$$w = \frac{1}{k} \cdot \frac{l}{q}; \quad w_1 = \frac{1}{k_1} \cdot \frac{l}{q}; \quad w_2 = \frac{1}{k_2} \cdot \frac{l}{q} \quad \text{u. s. w.}$$

$$\text{oder } w = \frac{1}{k} \cdot C; \quad w_1 = \frac{1}{k_1} \cdot C; \quad w_2 = \frac{1}{k_2} \cdot C, \quad \text{worin}$$

$C = l/q$  die dem Raum zwischen den beiden Elektroden zukommende Widerstandskapazität angiebt. Diese Zahl  $C$  giebt zugleich den Widerstand der Quecksilbermasse von  $0^\circ$  multipliziert mit  $10^4$  in Siemens Einheiten, die den Raum zwischen den Elektroden gerade ausfüllen würde.

Bestimmt man zuerst den Widerstand ( $w$ ) eines Elektrolyten von bekannter Leitfähigkeit ( $k$ ), so erhält man  $C = w \cdot k$  und mit Hilfe dieser Grösse die Leitfähigkeit jedes anderen Elektrolyten, dessen Widerstand in demselben Gefäss zu  $w_1$ ,  $w_2$  u. s. w. bestimmt wird, zu

$$k_1 = C/w_1, \quad k_2 = C/w_2 \quad \text{etc.}$$

Ist die Verdünnung dieser einzelnen Elektrolyte  $\varphi_1, \varphi_2, \dots$  so ist deren Aequivalentleitvermögen

$$\lambda_1 = k_1 \cdot \varphi_1, \lambda_2 = k_2 \cdot \varphi_2 \text{ u. s. w.}$$

Zu den Widerstandskapazitätsbestimmungen benutzt man am häufigsten nach F. Kohlrausch folgende Lösungen:

- 1) Schwefelsäurelösung, 30 Gew. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
 $s_{18} = 1,223 \cdot k_{15} = 0,7028 \cdot \beta = 0,0123$ .
- 2) Gesättigte Chlornatriumlösung, etwa  
26 Gew. %  $\text{NaCl}$ .  $k_{15} = 0,2015 \cdot \beta = 0,0049$ .
- 3) Normallösung von Chlorkalium, 74,50 gr.  $\text{KCl}$   
in 1000 ccm Lösung von  $18^\circ$ .  $k_{15} = 0,09252 \cdot \beta = 0,001924$ .
- 4) Magnesiumsulfatlösung, 17,4 Gew. %  $\text{MgSO}_4$ .  
 $s_{18} = 1,190 \cdot k_{15} = 0,04555 \cdot \beta = 0,00124$ .

Hierin bedeuten:

$s_{18}$  das spez. Gew. der Lösung bei  $18^\circ$ ,  $k_{15}$  die spez. Leitfähigkeit bei  $15^\circ$ , und  $\beta$  giebt die Zunahme derselben pro  $1^\circ$  Temperaturerhöhung, und zwar etwa für das Temperaturintervall von  $15^\circ$  bis  $22^\circ$ .

### Leitfähigkeit des Lösungsmittels.

Bei derartigen Leitfähigkeitsmessungen darf man nicht annehmen, dass der Elektrolyt allein die Elektrizität leitet. An der Leitung derselben nimmt auch das Lösungsmittel teil. An den erhaltenen Werten ist deshalb eine diesbezügliche Korrektion anzubringen. Man hat bei Leitfähigkeitsmessungen erst das Leitvermögen der zur Herstellung der Lösungen dienenden Flüssigkeit zu bestimmen. Bei Wasser z. B. ist anzunehmen, dass stets auch ein kleiner Teil desselben in seine Ionen ( $\overset{+}{\text{H}}$  und  $\overset{-}{\text{OH}}$ ) gespalten ist; denn auch das



reinste, bisher dargestellte Wasser liess stets ein, wenn auch sehr geringes Leitvermögen erkennen.

Speziell Kohlrausch hat sich mit der Bestimmung des Leitvermögens des Wassers beschäftigt und für das reinste bisher dargestellte Wasser dasselbe zu 0,000 000 015 bei 0° C und 0,000 000 062 bei 25° bestimmt. Gewöhnlich beträgt das Leitvermögen des destillierten Wassers 0,000 001 bis 0,000 005, steigt aber auch bis zu 0,000 010.

#### Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur.

Auch die Temperatur ist von grossem Einfluss auf das Leitvermögen. Bei Elektrolyten wächst die Leitfähigkeit meist angenähert linear mit der Temperatur. Es gilt also folgende Formel  $\lambda_t = \lambda_0 (1 + \beta t)$ , worin  $\beta$  den Temperaturkoeffizienten bedeutet. Da aber die meisten Leitfähigkeitsmessungen bei der Anfangstemperatur 18° ausgeführt sind, so schreibt man

$$\lambda_t = \lambda_{18^\circ} (1 + \beta (t - 18)).$$

Beobachtet man die Leitfähigkeit eines Elektrolyts einmal bei 18° und einmal bei höherer Temperatur, so kann man  $\beta$  berechnen und mit Hilfe von  $\beta$  die Leitfähigkeiten für die verschiedenen Temperaturen.

Der Temperaturkoeffizient ist für die verschiedenen Elektrolyte nur wenig verschieden. An sich aber hat er einen ziemlich beträchtlichen Wert, nämlich 0,025. Die Leitfähigkeit ändert sich also für 1° Temperaturerhöhung schon um mehr als 2% ihres Wertes, weshalb bei Ausführung der Messungen die Temperatur konstant erhalten werden muss. Man bringt die Widerstandsgefässe in Thermostaten, Apparate, die das Innehalten konstanter Temperaturen ermöglichen.

**Änderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung.  
Leitfähigkeit unendlich verdünnter Lösungen.**

Mit wachsender Verdünnung der Lösung ändert sich die Äquivalent-Leitfähigkeit gleichfalls. Sie nimmt zu, bis sie bei sogenannter unendlicher Verdünnung ihren Grenzwert erreicht. Sind nämlich alle Molekeln in ihre Ionen gespalten, so muss die Leitfähigkeit auch bei weiterer Verdünnung dieselbe bleiben, weil die Zahl der freien Ionen nicht mehr vergrößert werden kann. Bei geringerer Verdünnung, bei der weniger Molekeln dissociiert, also weniger Ionen zur Leitung der Elektrizität vorhanden sind, muss die Äquivalent-Leitfähigkeit naturgemäss kleiner sein als bei unendlicher Verdünnung.

Für viele Elektrolyte lässt sich die Verdünnung praktisch so weit treiben, dass die Endleitfähigkeit experimentell bestimmt werden kann.

Ist der Elektrolyt vollständig dissociiert, so wird die in der Zeiteinheit transportierte Elektrizitätsmenge nur von der Geschwindigkeit abhängen, mit der sich die Ionen in der Lösung bewegen, da jedes Ion die gleiche Elektrizitätsmenge befördert. Dementsprechend fand Kohlrausch: „Die Leitfähigkeiten der neutralen Salze setzen sich additiv aus zwei Werten zusammen, von denen einer nur vom Metall oder positiven Ion, der andere vom Säureradikal oder negativen Ion abhängt.“ Wenn wir mit  $u$  und  $v$  die Geschwindigkeiten bezeichnen, mit denen die positiven und negativen Ionen zu den beiden Elektroden hinwandern, so gilt also für die unendlich verdünnten Lösungen die Formel

$$\lambda_{\infty} = u + v.$$

Für konzentriertere Lösungen nimmt das Kohlrausch'sche Gesetz die Form an  $\lambda = x(u + v)$ , wo  $x$  den in seine Ionen zerfallenen Bruchteil des Elektrolyts darstellt. Eigentlich ist unsere Gleichung auch für die grössten Verdünnungen in dieser Form zu schreiben, doch ist ja in diesem Falle, wo alle Molekeln in ihre Ionen gespalten sind,  $x = 1$ . Durch die Messung der Endleitfähigkeit eines Elektrolyts kennen wir demnach die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der denselben konstituierenden Ionen.

### Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.

Eine zweite dieselben Grössen betreffende Gleichung würde uns gestatten, die Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen selbst zu berechnen. Hittorf hat nun gezeigt, dass sich die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, und zwar diejenige des Anions zu der des Kations verhalten wie der Verlust an der Kathode zu dem an der Anode. Man könnte darnach, dass an den Elektroden stets einander äquivalente Mengen der Bestandteile eines Elektrolytes ausgeschieden werden, annehmen, dass diese Bestandteile sich in der Lösung mit gleicher Geschwindigkeit zu den beiden Elektroden hinbewegen, die einen zu dem positiven, die anderen zu dem negativen Pole wandernd, und man hat dies auch wohl früher geglaubt. Dem ist aber nicht so. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen sind vielmehr sehr verschieden gross. Die Thatsache, dass äquivalente Mengen der Ionen an den Elektroden abgeschieden werden, steht damit keineswegs im Widerspruch. Es ist experimentell nachweisbar, dass sich

die Konzentrationen der Lösung an den beiden Elektroden ändern, wenn man den elektrischen Strom längere Zeit hindurchleitet. An der einen z. B. der Anode wird die Lösung konzentrierter werden, an der Kathode dagegen verdünnter.

Zwei Ionen, die zusammen einen Elektrolyten bilden, sollen in einer gewissen Zeit zusammen den Weg 1 zurücklegen. Hat das eine den Weg  $1/n$  durchwandert, so hat sich demnach das andere um die Strecke  $1 - 1/n$  fortbewegt. Nach dieser Zeit müssen sich auf der einen Seite  $1/n$  Äquivalente mehr, auf der anderen  $1 - 1/n$  Äquivalente weniger befinden als vorher.

Nennen wir  $v$  die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions und  $u$  die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, so ist

$$\frac{u}{v} = \frac{1/n}{1 - 1/n}.$$

Gewöhnlich rechnet man nicht mit Verlusten, sondern mit den übergeführten Mengen. Bezeichnen wir nun mit  $a$  den Teil eines Grammäquivalentes des Kations, der zur Kathode übergeführt ist, mit  $1 - a$  den Teil des zur Anode übergeführten Anions, so können wir kurzweg schreiben

$$\frac{u}{v} = \frac{1/n}{1 - 1/n} = \frac{a}{1 - a}, \text{ und}$$

$$u + v = \lambda_{\infty},$$

worin  $\lambda_{\infty}$  die Leitfähigkeit der unendlich verdünnten Lösung des Elektrolytes bedeutet, und erhalten

$$v = \lambda_{\infty} (1 - a) = \lambda_{\infty} (1 - 1/n),$$

$$u = \lambda_{\infty} \cdot a = \frac{\lambda_{\infty}}{n}.$$

Sind so die Wanderungsgeschwindigkeiten etwa für die Ionen Na und Cl, die Spaltungsprodukte des Chlornatriums (Na Cl), bestimmt, dann lassen sich die Werte für die Wanderungsgeschwindigkeiten anderer Ionen leicht durch Leitfähigkeitsbestimmungen unendlich verdünnter Lösungen ermitteln. Bestimmen wir dieselbe z. B. für Na Br, Na J, Na NO<sub>3</sub> u. s. w. zu  $\lambda_{\infty}$ ,  $\lambda'_{\infty}$ ,  $\lambda''_{\infty}$  u. s. w., so können wir daraus gemäss der Gleichung  $\lambda_{\infty} = u + v$  die Wanderungsgeschwindigkeiten für Br, J, NO<sub>3</sub> u. s. w. erhalten. Ebenso gestatten uns andererseits die Endleitfähigkeiten von K Cl, Li Cl und ähnlichen Elektrolyten die Wanderungsgeschwindigkeiten für K, Li und andere Ionen zu berechnen.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Na- und K-Ionen bei 18° sind 44,4 resp. 65,3 · 10<sup>-7</sup>, für Cl und NO<sub>3</sub> 65,9 und 60,8 · 10<sup>-7</sup>.

Die Wanderungsgeschwindigkeit steht natürlich im Zusammenhang mit der chemischen Konstitution der Ionen, doch sei hier nur beispielshalber einiges angeführt. So sind die Beweglichkeiten isomerer Ionen dieselben, so z. B. für Buttersäure und Iso-Buttersäure. Nimmt die Zahl der in einem Ion enthaltenen Atome zu, so nimmt dessen Geschwindigkeit ab. Die eben erwähnte Geschwindigkeit des Buttersäureions ist bedeutend kleiner als diejenige des Ameisensäureions (CH O<sub>2</sub>) oder als die des Essigsäureions (C<sub>2</sub> H<sub>3</sub> O<sub>2</sub>).

### Absolute Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.

Auch die absolute Geschwindigkeit der Ionen ist vielfach berechnet und zum Teil auch direkt gemessen worden.

Die absolute Geschwindigkeit giebt den Weg (in cm), den die Ionen unter dem Einfluss der treibenden Kraft eines Volt in einer Sekunde zurücklegen.

Die absoluten Geschwindigkeiten der schon oben erwähnten Ionen bei äusserster Verdünnung geben folgende Werte:

Ag 0,00057; Na 0,00045; K 0,00066; Cl 0,00069 und  $\text{NO}_3$  0,00064.

### Dissociationsgrad.

Bei unendlicher Verdünnung ist die Leitfähigkeit direkt gleich der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten

$$\lambda_{\infty} = u + v.$$

Die bei der Verdünnung  $\varphi$  gemessene Leitfähigkeit ist  $\lambda_{\varphi} = x(u + v)$ . Kennen wir die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, und messen wir diejenige bei einer beliebigen Verdünnung, so kennen wir den Dissociationsgrad bei dieser Verdünnung  $x = \frac{\lambda_{\varphi}}{\lambda_{\infty}}$ , das Verhältnis der wirklich in ihre Ionen gespaltenen Molekeln zu der Anzahl der überhaupt spaltbaren. Arrhenius nannte dieses Verhältnis den Aktivitätskoeffizienten. Es wächst mit steigender Verdünnung.

### Ostwald's Verdünnungsgesetz.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von dem Grad der Verdünnung gesetzmässig darzustellen, hat zuerst Ostwald versucht. Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die Gase suchte er auch für binäre gelöste Elektrolyte nachzuweisen und berechnete für diese eine von der Verdünnung unabhängige Dissociations- oder Affinitätskonstante.

Er fand: *das Produkt der aktiven Massen der Dissociationsteile eines Gases dividiert durch die aktive Masse der nicht dissociierten Bestandteile ist gleich einer Konstanten.*

Haben wir einen binären d. h. einen sich in zwei Ionen spaltenden Elektrolyten, und nennen wir  $c_1$  die aktive Masse des einen,  $c_2$  die des anderen Ions und  $c$  diejenige des nicht dissociierten Teiles, so können wir schreiben  $\frac{c_1 \cdot c_2}{c} = K$  oder, da die beiden freien Ionen

in gleichen molekularen Mengen in der Lösung vorhanden sind,  $\frac{c_1^2}{c} = K$ , wo  $K$  eine von der Verdünnung

unabhängige Konstante ist. Für  $c_1$  ist  $\frac{x}{\varphi}$  einzusetzen,

wenn  $x$  den Dissociationsgrad des Elektrolyten, von dem eine Grammolekel in  $\varphi$  ccm gelöst ist, bedeutet.

$\frac{x}{\varphi}$  giebt die Masse jedes der beiden Ionen. Diejenige

des nicht dissociierten Teiles ist dann  $\frac{1-x}{\varphi}$ . Setzen wir

diese Werte ein in unsere Gleichung  $\frac{c_1^2}{c} = K$ , so wird

$$\frac{\frac{x^2}{\varphi^2}}{\frac{1-x}{\varphi}} = \frac{x^2}{(1-x)\varphi} = K. \quad \text{Setzen wir weiterhin für } x$$

$$\text{ein } \frac{\lambda_\varphi}{\lambda_\infty}, \text{ so erhalten wir } \frac{\frac{\lambda_\varphi^2}{\lambda_\infty^2}}{(1 - \lambda_\varphi/\lambda_\infty)\varphi} = K \text{ oder}$$

$$\frac{\lambda_\varphi^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_\varphi)\varphi} = K.$$

Die Gültigkeit dieser Formel hat sich nur für schwach dissociierte Elektrolyte bestätigen lassen.

Für die stärkeren Säuren und Basen sowie deren Salze sind bedeutende Abweichungen konstatiert worden. Hier passt sich den Verhältnissen ziemlich gut folgende etwas abgeänderte, von Rudolphi aufgestellte empirische

Formel an  $\frac{(\lambda_{\varphi}/\lambda_{\infty})^2}{(1-\lambda_{\varphi}/\lambda_{\infty})\sqrt{\varphi}} = K$ . Noch besser soll nach

van't Hoff die Formel  $\frac{(\lambda_{\varphi}/\lambda_{\infty})^3}{(1-\lambda_{\varphi}/\lambda_{\infty})^2\varphi} = K$  den That-  
sachen entsprechen.

Es haben sich auch einige Beziehungen zwischen der Dissociationskonstanten und der chemischen Konstitution herausgestellt.

#### Analyse durch Elektrolyse.

Bei der Leitung des Stromes durch Elektrolyte wandern die positiven Metallionen zur Kathode, die Anionen zur Anode und scheiden sich dort ab. Gleichzeitig tritt natürlich Spaltung anderer Moleküle ein, es bilden sich neue Ionen, die sich in gleichem Sinne in Bewegung setzen und an den Elektroden sich abscheiden. Eine ständige Zersetzung der Lösung des Elektrolyten geht vor sich, die Elektrolyse.

Diese Zerlegung chemischer Verbindungen durch den elektrischen Strom in ihre Bestandteile benutzt man zu analytischen Untersuchungen. Aufgabe der analytischen Chemie ist es ja, die einzelnen Bestandteile chemischer Substanzen qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Für die Analyse von Erzen hat die elektrolytische Methode unstreitig bedeutende Vorteile aufzuweisen z. B. die, dass man mehrere Lösungen



neben einander elektrolysieren und die elektrolytische Zersetzung auch über Nacht vor sich gehen lassen kann, also zu einer Zeit, wo man selbst nicht zugegen ist.

Will man eine Lösung elektrolysieren, so lässt man zwei aus Platin gefertigte Elektroden in ein Gefäss mit der Lösung eintauchen und verbindet sie mit den beiden Polen einer Stromquelle z. B. eines Accumulators. Das Metall scheidet sich an der Kathode ab. Damit dasselbe gut haftet, wählt man als Kathoden Platin-elektroden von möglichst grosser Oberfläche und benutzt dazu Platinbleche von der Form eines geraden Cylinder- oder geraden Kegelmantels oder nimmt grössere, glatt polierte Platinschalen. Als positive Elektrode dient in letzterem Falle gewöhnlich eine kreisförmige Scheibe, während man einen spiralförmig gewundenen, dicken Platindraht als Anode anwendet, wenn als Kathode ein Cylindermantel dient.

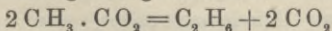
Ein einfaches Beispiel der Elektrolyse gewährt die Zersetzung einer Zinkchloridlösung. Zersetzt man eine wässrige Lösung dieses Salzes, so scheidet sich an der negativen Elektrode ein Aequivalent metallischen Zinks ab, während an der positiven Elektrode ein Aequivalentgewicht Chlor frei wird.

### Sekundäre Erscheinungen bei Elektrolysen.

Dergleichen einfache Beispiele aber sind selten, da in den meisten Fällen die eine Art der frei werdenden Ionen für sich nicht existenzfähig ist. Diese gehen dann mit anderen Elementen Verbindungen ein, so dass man an den Elektroden zum Teil nicht die durch den elektrischen Strom wirklich ausgeschiedenen Ionen er-

hält, sondern Verbindungen derselben mit anderen Grundstoffen. Neben den elektrolytischen Vorgängen treten eben noch sekundäre Erscheinungen auf. Die Ionen sind sehr reaktionsfähig. Sie können auf alle die Stoffe chemisch einwirken, mit denen sie in Berührung kommen, sie können sich sowohl mit einander vereinigen resp. zersetzen als auch mit dem Lösungsmittel, dem in Lösung befindlichen Stoff oder auch mit den Elektroden reagieren.

In den meisten Fällen vereinigen sich die gleichartigen freien Ionen selbst unter einander, also z. B. H und H zu  $H_2$ , oder sie wirken auf einander ein. So liefert die Elektrolyse der Essigsäure ( $C_2H_4O_2$ ) die Ionen H und  $C_2H_3O_2$  ( $=CH_3 \cdot CO_2$ ). Zwei Ionen der letzteren Art geben gemäss der Formel



Aethan und Kohlendioxyd, so dass man bei der Elektrolyse diese Gase als Produkte an der positiven Elektrode erhält.

Häufig wirkt auch das eine oder das andere der abgeschiedenen Ionen auf das Lösungsmittel zersetzend ein. Zersetzen wir z. B. eine wässrige Chlornatrium- oder Bromnatriumlösung, so sollte sich an der negativen Elektrode metallisches Natrium abscheiden. Metallisches Natrium zersetzt aber Wasser unter Bildung von Natrium-Hydroxyd, während gleichzeitig freier gasförmiger Wasserstoff entweicht. Demgemäss erhält man bei der Elektrolyse dieser Salze nicht das betreffende Metall, es lässt sich nur die Bildung freien Wasserstoffs beobachten.

Ferner können die Ionen auf das in Lösung be-

findliche Salz einwirken, mit den Bestandteilen des Elektrolyts reagieren oder auf die Elektroden eine Einwirkung ausüben.

Auch findet durchaus nicht immer nur einer dieser sekundären Vorgänge statt, vielmehr verlaufen gewöhnlich mehrere derselben gleichzeitig nebeneinander. So liefert die Elektrolyse der Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) an der Kathode  $8\text{H}$ , an der Anode  $8\text{NO}_2 + 8\text{O}$ . Der elektrolytisch abgeschiedene Wasserstoff wirkt wieder auf die vorhandene Salpetersäure ein unter Bildung von Ammoniak  $8\text{H} + \text{HNO}_3 = \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Ist nun noch ein Sulfat oder Schwefelsäure zugegen, so bildet sich weiterhin Ammoniumsulfat.

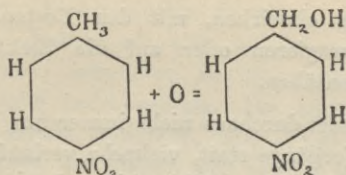
Bernsteinsaures Natrium ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2$ ) liefert elektrolysiert an der negativen Elektrode Natriumhydroxyd ( $\text{NaOH}$ ) und Wasserstoff infolge des Wirkens des abgeschiedenen Natriums auf das Lösungswasser, und das an der positiven Elektrode auftretende Ion  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO})_2$  zerfällt in Aethylen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) und Kohlendioxyd ( $2\text{CO}_2$ ).

So können durch den elektrischen Strom die verschiedenartigsten Umsetzungen hervorgerufen werden.

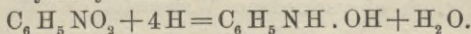
### Synthesen durch Elektrolyse.

Auch synthetische Prozesse können auf diesem Wege eingeleitet und vollendet werden. Es sei ein Beispiel für einen Oxydationsprozess und eins für einen Reduktionsprozess aus der organischen Chemie angeführt.

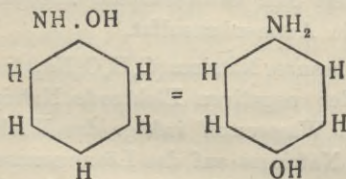
Mittelt elektrolytischen Sauerstoffs kann man gemäss folgender Gleichung p-Nitrotoluol zu p-Nitrobenzylalkohol oxydieren:



Nitrobenzol lässt sich auf elektrolytischem Wege zu p-Amidophenol reduzieren. Es bildet sich zuerst Phenyl-Hydroxylamin



Durch Schwefelsäure wird dieses in das Sulfat des p-Amidophenols umgelagert:



### Darstellung von Jodoform auf elektrolytischem Wege.

Sehr leicht lässt sich Jodoform elektrolytisch darstellen. Man benutzt hierbei als Anodenflüssigkeit eine Lösung von Soda (Natriumkarbonat) und Jodkalium in einem Gemisch von Alkohol und Wasser, als Kathodenflüssigkeit eine mässig konzentrierte Sodalösung.

### Quantitative Analyse durch Elektrolyse oxalsaurer Doppelsalze.

Zur quantitativen Analyse eignen sich naturgemäss nur solche Lösungen, deren Elektrolyse ohne Bildung störender Zwischenprodukte von statten geht. Am geeignetsten erscheinen hierfür die Verbindungen der oxal-

sauren Doppelsalze. Störende sekundäre Prozesse bleiben bei der Zersetzung dieser Salze aus. Die oxalsauren Verbindungen werden zudem durch den Strom leicht zersetzt, auch werden die reduzierten Metalle durch die sich bildenden Zersetzungsprodukte nicht angegriffen.

Ist die Abscheidung des Metalls bei der Analyse beendet, so wird die Elektrode mit Wasser und darauf mit Alkohol mehrmals abgespült, getrocknet und gewogen. Das abgeschiedene Metall ist von fremden Beimischungen gänzlich frei.

### Reinmetallgewinnung auf elektrolytischem Wege. Kupfergewinnung.

Man hat daher angefangen, im Grossbetriebe auf elektrolytischem Wege die Reinmetallgewinnung zu betreiben.

In erster Linie stellt man jetzt so reines Kupfer dar. Man giesst das unreine, mit fremden Metallen gemischte Kupfer in grosse, dicke Platten, die als positive Elektroden in eine Lösung eintauchen. Ihnen stehen als negative Elektroden dünne Bleche aus reinem Kupfer gegenüber. Der Strom zersetzt die Lösung. An der negativen Elektrode scheidet sich reines Kupfer ab, an der positiven gehen gleiche Mengen Kupfer gleichzeitig in Lösung. Die Verunreinigungen des Kupfers wie Zinn, Silber, Blei setzen sich zu Boden, zum Teil gehen sie auch in Lösung. Als Stromquelle dienen hierbei im Grossbetrieb Dynamomaschinen. Eine solche, die im stande ist, eine Arbeit von etwa 10 Pferdekraften zu leisten, scheidet täglich ungefähr 6 Zentner Reinkupfer ab.

**Elektrolyse geschmolzener Substanzen.****Aluminiumgewinnung.**

Auch geschmolzene Substanzen unterzieht man der Elektrolyse. So kann man mittelst des elektrischen Stromes aus geschmolzenem Chlorsilber das reine, metallische Silber abscheiden. Hierbei benutzt man als Elektroden Silberplatten. Technisch wendet man die Elektrolyse geschmolzener Metallsalze hauptsächlich an zur Gewinnung schwer reduzierbarer Metalle z. B. des Magnesiums und Aluminiums. Man schmilzt Chlormagnesium in einem Porzellantiegel und elektrolysiert es, desgleichen gewinnt man Aluminium durch Elektrolyse seiner geschmolzenen Salze. Auf diesem Wege ist das Aluminium so billig darzustellen, dass man heute für 1 Kg dieses Metalls, das früher gegen 250 Mk. kostete, nur den etwa vierzigsten Teil hiervon zu zahlen hat. Auch Legierungen des Aluminiums stellt man so dar. In diesen Fällen scheidet man das eine Metall aus einem geschmolzenen Salz elektrolytisch ab und verwendet hierbei als Elektrode das andere Metall im geschmolzenen Zustande, mit dem man jenes legieren will. Benutzt man z. B. bei der Elektrolyse geschmolzener Thonerde als Kathode geschmolzenes Kupfer, so legiert sich das ausgeschiedene Aluminium mit dem geschmolzenen Kupfer, es bildet sich die Aluminiumbronze.

**Galvanostegie — Galvanische Versilberung.**

Zersetzt man eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd elektrolytisch, und benutzt man hierbei wie beim Kupfervoltmeter eine Platinplatte

als Kathode, so überzieht sich diese mit einem schön metallischen Kupferüberzug. An Stelle des Platinbleches kann man ebensogut eine Platte aus einem anderen Metall, ja überhaupt einen beliebigen anderen Körper anwenden, dessen Oberfläche den Strom leitet, oder leitend gemacht ist. Hierauf beruhen die Galvanostegie und die Galvanoplastik. Aufgabe der Galvanostegie ist es, auf elektrolytischem Wege gewisse Gegenstände mit einem fest haftenden, metallischen Ueberzuge zu versehen, also die verschiedensten Gegenstände zu vergolden, versilbern, verkupfern, vernickeln u. s. w. Soll ein Metalllöffel z. B. versilbert werden, so lässt man ihn in ein Silberbad tauchen und macht ihn zur Kathode. Ein Silberblech dient als Anode. Damit sich das Silber überall gleichmässig niederschlägt, ist erforderlich, dass der Gegenstand von jeglicher Verunreinigung frei ist. Die Versilberung auf galvanischem Wege hat heutzutage fast alle anderen Verfahren verdrängt.

Die Herstellung eines zur Versilberung gut brauchbaren Bades geschieht auf folgende Weise. Man löse etwa 10 g Silbernitrat in einem Liter destillierten Wassers. Zu dieser Lösung wird so viel von einer wässrigen Cyankalilösung zugesetzt, bis sich der Niederschlag des sich anfangs bildenden Cyansilbers wieder aufgelöst hat.

Ebenso bestehen besondere Vorschriften zur Herstellung von Bädern zum Vergolden, Vernickeln, Verkupfern u. s. w. Neben der Konzentration der Lösung ist auch die Stromstärke von Wichtigkeit, und bestehen für die einzelnen Prozesse besondere Vorschriften hierüber.

### Galvanoplastik.

Die Galvanoplastik sucht nicht festhaftende, sondern abnehmbare Metallüberzüge zu schaffen. Einrichtung und Vorgang sind dieselben wie bei der Galvanostegie. Der leitende oder metallisierte Gegenstand wird etwas eingefettet, um ein bequemes Abnehmen der niedergeschlagenen Metallschicht zu ermöglichen. Hier handelt es sich häufig um Anfertigung von Abdrücken von Gipsmedaillen oder von Figuren aus Marmor oder Holz. Um diese mit leitender Oberfläche zu versehen, um sie zu metallisieren, überpinselt man sie mit einer feinen Schicht von Graphitpulver, oder man überzieht sie auf chemischem Wege mit einer feinen, leitenden Schicht. Man überstreicht die Oberfläche mit der Lösung eines Metallsalzes und reduziert dieses auf das Metall. So kann man selbst von Früchten und Blumen metallische Abzüge herstellen.

---

## Magnetisch-Chemische Erscheinungen.

### Paramagnetismus — Diamagnetismus.

Früher kannte man nur Eisen und Stahl als magnetisierbare Körper. Erst später fand Faraday, als er sehr kräftige Magnete auf die verschiedenen Körper induzierend wirken liess, dass bei allen Stoffen eine Induktion stattfindet, allerdings in zweifacher Weise. Bringt man nämlich die verschiedenen Körper zwischen die Pole eines starken Magneten, so stellen sie sich theils axial d. h. in die Verbindungslinie der Pole, theils äquatorial d. h. senkrecht zu dieser



Verbindungslinie. Erstere, wie das Eisen, bezeichnet man nach Faraday als paramagnetische, letztere als diamagnetische Körper.

### Magnetismus der Elemente.

Nach der neuerdings von St. Meyer gegebenen Zusammenstellung lassen sich die Elemente bezüglich ihres magnetischen Verhaltens folgendermassen gruppieren:

(+) Paramagnetische	?	(—) Diamagnetische
Al, B, Be, Ce, Co, Cr, Di, Er, Fe, Ir, La, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, O, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Sa, Si, Sn, Ta, Th, Ti, U, V, W, Y.	As, Cl, F, In, N, Yb.	Ag, Au, Ba, Bi, Br, C, Ca, Cd, Cs, Cu, Ga, Ge, Hg, J, (In?), K, Mg, Na, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sr, Te, Tl, Zn, Zr.

Bemerkenswert ist, dass ein Zusammenhang zwischen dem Atommagnetismus (siehe weiter unten) und dem Atomvolum der Elemente vorhanden zu sein scheint. Die Elemente mit dem geringsten Atomvolum sind zugleich die am stärksten paramagnetischen. Mit steigendem Atomvolum nimmt der Atommagnetismus ab; die Elemente mit dem grössten Atomvolum sind auch die stärksten diamagnetischen (vgl. hierzu die Tabelle des Periodischen Systems der Elemente p. 80).

### Magnetismus von Gasen und Flüssigkeiten.

Ebenso wie die festen Körper verhalten sich die Flüssigkeiten und Gase, sie sind teils para-, teils diamagnetisch. Doch ist zu bemerken, dass dieses Verhalten gewissermassen relativ ist, insofern paramagnetische

Stoffe in einem stärker paramagnetischen Mittel das Verhalten diamagnetischer Stoffe zeigen. So fand Faraday, dass sich Stickstoff in Kohlensäure diamagnetisch, in Steinkohlengas aber paramagnetisch erwies.

### Spezifischer Magnetismus chemischer Verbindungen. Magnetismus von Lösungen.

Hier handelt es sich um die Frage nach Beziehungen zwischen der chemischen Natur eines Stoffes und der Intensität des Magnetismus. Darüber angestellte Untersuchungen rühren hauptsächlich von G. Wiedemann her. Er untersuchte eine Reihe chemischer Verbindungen und bestimmte den spezifischen Magnetismus derselben d. h. die Intensität des Magnetismus der Masseneinheit. Frühere Befunde wurden von ihm bestätigt, nämlich dass

*die stattfindende Anziehung der Anzahl der magnetischen Molekeln proportional ist, sowie dass bei Lösungen verschiedener Konzentrationen der Magnetismus der gelösten Salzmenge proportional ist.*

Von dem Lösungsmittel ist der Magnetismus unabhängig, mit steigender Temperatur nimmt er durchweg ab, und zwar bei allen untersuchten Salzen im gleichen Verhältnis.

### Molekularmagnetismus — Atommagnetismus.

Als Molekularmagnetismus bezeichnet man das Produkt aus dem spezifischen Magnetismus und dem Molekulargewicht des betreffenden Stoffes. Unter den von Wiedemann gefundenen Gesetzmässigkeiten ist von Wichtigkeit, dass sich der Molekularmagnetismus verschiedener Salze desselben Metalls gleich gross erwies, wenn die Oxydationsstufe des Metalls dieselbe war.

Neuerdings ist von Henrichsen der Molekularmagnetismus einer Anzahl organischer Verbindungen nach der von Wiedemann angewandten Methode bestimmt. Wie sich hierbei ergab, kann der

*Molekularmagnetismus aus passend gewählten Atom-  
magnetismen (Atom-magnetismus = Spezif. Magnetismus  $\times$   
Atomgewicht) berechnet werden.*

Derselbe ist also eine additive Eigenschaft. Die von Henrichsen untersuchten Stoffe erwiesen sich sämtlich als diamagnetisch.

Die meisten Verbindungen z. B. Oxyde und Salze verhalten sich wie ihr Metall, so sind die Eisensalze gleichfalls paramagnetisch. Doch giebt es auch Ausnahmen hiervon, wie z. B. das gelbe Blutlaugensalz, ein Eisensalz, diamagnetisch ist.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA  
KRAKÓW

S. 61

## Namen-Register.

- Abbe 69.  
Andrews 37, 111.  
Arrhenius 128, 170.  
Avogadro 24.  
Balmer 134.  
Becquerel 141.  
Beckmann 60.  
Berthelot 98, 111, 113, 130, 131.  
Berzelius 12.  
Boyle 16, 96.  
Bunsen 109, 139, 141, 148.  
Cailletet 38.  
Clark 148.  
Clément 33.  
Daguerre 135, 136.  
Dale 69.  
Dalton 14, 17.  
Daniell 148.  
Davy 110.  
Desormes 33.  
Doebereiner 79.  
Dulong 12, 48.  
Dumas 20, 79.  
Eder 140, 141.  
Faraday 155, 180, 182.  
Favre 110.  
Galvani 145.  
Gay-Lussac 17, 18, 21.  
Gilbert 145.  
Gladstone 69.  
Grove 148.  
Guldberg 90.  
Hauy 45.  
Henrichsen 183.  
Henry 53, 54.  
Heraklit 7.  
Hess 97.  
Hittorf 167.  
van 't Hoff 75, 172.  
v. Hofmann 21.  
Horstmann 98.  
Kayser 134.  
Kirchhoff 134.  
Kohlrausch 160, 164, 165.  
Kopp 41, 52.  
Kundt 35.  
Landolt 69.  
Laplace 97, 119.  
Lavoisier 97, 109.  
Le Bel 75.  
Leclanché 148.  
Linde 38.  
Lorenz 70.  
Lorentz 70.  
Mahler 113.  
Majow 97.  
Mariotte 16.  
Mendelejeff 79.  
Meyer, Lothar 79.  
Meyer, Stefan 181.  
Meyer, Victor 28.  
Mitscherlich 47.  
Nernst 109, 128, 131.  
Newlands 79.  
Ohm 150.  
Ostwald 95, 102, 107, 170, 171.  
Paracelsus 96.  
Perkin 77.  
Petit 48.  
Pfaundler 119.  
Pfeffer 57.  
Pictet 38.  
Pickering 114.  
Planck 130.  
Planté 151, 152.  
Prout 78.  
Pulfrich 69.  
Raoult 62.  
Regnault 51, 52, 119.  
Roscoe 139, 141.  
Rudolphi 67, 172.  
Rumford 110.  
Runge 134.  
Silbermann 110.  
Steno 45.  
Stohmann 98, 111.  
Thomsen 98, 103, 109, 113, 124.  
Vogel, H. W. 144.  
Volta 145, 147.  
Waage 90.  
van der Waals 31.  
Weber 50.  
Weiss 45.  
Wiedemann, G. 182.  
Wroblewski 98.  
Wüllner 102.  
Zamboni 147.

# Sach-Register.

- Absorptionsgesetz 53.  
" -koeffizient 54.  
" -spektrum 134.  
Absorption, photochemische 142.  
Aequivalent-Gewicht 82.  
" -Leitfähigkeit 164.  
Affinität 83.  
Affinitätskonstante 94.  
Affinitätskonstanten, Abhängigkeit der, von Natur und Konstitution der Stoffe 99.  
Aggregatzustand 15.  
Akkumulator 151.  
" , Tudor- 152.  
Aktinometer  
" , Chlorsilber- 139.  
" , Chlorknallgas- 139.  
" , Quecksilber- 140.  
" , elektrochemisches 141.  
Aktivitätskoeffizient 94, 170.  
Amorpher Zustand 44.  
Anion 155.  
Anode 155.  
Arbeitsmaximum, Princip des 131.  
Atom 9.  
-gewichte, Bestimmung der 11.  
-magnetismus 182.  
-refraktion 70.  
-volum 41.  
-wärmen 48.  
" , abweichende 50.  
" , Berechnung der 50.  
Auflösung 125.  
Auflösungswärme 125.  
Ausdehnungskoeffizient der Gase 17.  
Avogadro's Regel 24.  
Batterie, galvanische 146.  
Bernstein 144.  
Bildungswärme 101, 117.  
" des Wassers 106, 117.  
" der Kohlensäure 117.  
" der Ameisensäure 117.  
Boyle-Mariotte'sches Gesetz 15.  
Brechungsvermögen, spezifisches 70.  
Bromsilbergelatineplatten 136.  
Collodiumverfahren 136.  
Dampfdichten 19.  
" , abnorme 25.  
" , Bestimmungen der 20.  
Dampfdruck 39.  
Dampfdruckerniedrigung 57.  
" , molekulare 58.  
Dialyse 66.  
Diamagnetismus 180.  
Dichte fester Körper 48.  
" von Flüssigkeiten und Lösungen 67.  
Diffusion 53, 54.  
Dissociation der Gase 25.  
" , elektrolytische 64, 152.  
Dissociations-grad 154, 170.  
" -konstante 94.  
" -wärme 121.  
Doppelbrechung 72.  
Drehvermögen, molekulares 75.  
" , spezifisches 75.  
Drehung der Polarisationssebene des Lichts 74.  
Drehung der Polarisationssebene des Lichts, magnetische 76.  
Druck, kritischer 37.  
Effekt, photochemischer 143.  
Ei-kalorimeter 109.  
Elektrolyse 151, 172.  
" , Analyse durch 172.  
" , Synthese durch 175.  
" der Essigsäure 174.  
" des Chlornatriums 174.  
" des bernsteinsäuren Natriums 175.  
Elektrolyse geschmolzener Elektrolyte 178.  
Elektrolyse der Salpetersäure 175.  
" oxalsaurer Doppelsalze 176.

- Elektrolyse des Zinkchlorids 173.  
 Elektrolyte 145, 152.  
 Elektromotorische Kraft 150  
 Elemente, chemische 9.  
   " , Tabelle der 13.  
   " , galvanische 146.  
   " , galvanische, Schaltung  
     der 149.  
   " , sekundäre 151.  
 Emissionspektrum 132.  
 Endothermische Reaktion 103.  
 Entwickeln von Negativen 137.  
 Erstarrungspunkt 43.  
 Exothermische Reaktion 103.  
 Extinktion, photochemische 142.  
 Fester Zustand 42.  
 Galvanoplastik 180.  
 Galvanostegie 178.  
 Gasdichten der Elemente 19.  
   " " Verbindungen 23.  
   " " " , Berech-  
   nung der 24.  
 Gase, permanente 38.  
 Gasförmiger Zustand 16.  
 Gay-Lussac-Dalton'sches Gesetz  
 Gefrierpunkt 43. [17.  
 Gefrierpunktserniedrigung 62.  
   " " , mole-  
   kulare 62.  
 Gefrierpunktserniedrigung, Mole-  
 kulargewichtsbestimmung aus  
 Gelatinieren 66. [der 62.  
 Gemenge, mechanisches 9.  
 Gemische von Flüssigkeiten 54.  
   " " flüssigen und festen  
   Stoffen 55.  
 Geschwindigkeit, mittlere, der  
 Gase 29.  
 Gleichgewichtszustand 92.  
   " " , Abhängig-  
   keit des " von Temperatur und  
   Druck 93.  
 Granate, Mahler'sche 113.  
 Halbdurchlässige Wand 56.  
 Hauptsatz der mechanischen  
 Wärmetheorie, erster 99  
   " " zweiter 130  
 Hydratationswärme 121.  
 Hydrolyse 152.  
 Induktion, photochemische 142.  
 Innere Reibung bei Flüssigkeiten  
 36.  
 Intensität des elektrischen Stro-  
 mes 150.  
 Ionen 152.  
   " , absolute Geschwindigkeit  
   der 169.  
 Isomorphismus 47.  
 Jodoform, Darstellung von 176.  
 Jodsilberplatten 136.  
 Kalklicht, Drummond'sches 132.  
 Kalorie 102.  
 Kalorimeter 118.  
 Kalorimetrische Bombe 111.  
 Katalysator 86.  
 Katalyse 86.  
 Kathode 155.  
 Kation 155.  
 Kinetische Theorie der Gase 26.  
 Kirchhoff'sches Gesetz 134. [75.  
 Kohlenstoffatom, asymmetrisches  
 Kolloidale Lösungen 66.  
 Konstanz der Wärmesummen 98.  
 Konzentration einer Lösung 55.  
 Kopierprozess 137.  
 Kraft, lebendige 18.  
 Kritische Daten 37.  
 Krystalle 44.  
 Krystalssysteme 45.  
 Krystallographie, Grundgesetze  
 der 44.  
 Leiter (der Elektrizität) erster  
 Klasse 145.  
 Leiter (der Elektrizität) zweiter  
 Klasse 145.  
 Leitfähigkeit Aequivalent 159.  
   " , Bestimmung der 159.  
   " , spezifische 159.  
   " , molekulare 160.  
 Leitfähigkeit, spezifische, Aende-  
 rung der — mit der Tempe-  
 ratur 165.  
 Leitfähigkeit (endlich verdün-  
 nter) Lösungen 166.  
 Leitfähigkeit destillirten Wassers  
 164.  
 Leitungswiderstand, spezifischer  
 Lichtbrechung 68. [159.  
 Literatmosphäre 105.  
 Lösungen 52.  
   " , gesättigte, ungesät-  
   tigte, verdünnte 55.  
 Lösungen, wässrige, von Salzen,  
 Säuren und Basen 64.  
 Lösungswärme 119.  
   " von Gasen 119.  
   " von Flüssigkeiten  
   120.  
   " von festen Kör-  
   pern 120.  
   " , molekulare 120.  
   " " , Be-  
   rechnung der 121.  
 Magnetismus v. Verbindungen 182.

- Magnetismus von Lösungen 182.  
     " , molekularer 182.  
     " , spezifischer 182.  
 Massenwirkung, Gesetz der 88.  
 Mischungswärme 123.  
     " der Schwefel-  
         säure 124.  
 Moleküle 9.  
     " , absolute Grösse der 77.  
     " , absolutes Gewicht der  
         77.  
 Molekular-refraktion 70.  
     " -volumina 41.  
     " " fester Körper 48.  
     " -wärme 33, 48.  
 Multiple Proportionen, Gesetz der  
 Negativ 137. [14.]  
 Neutralisationswärmen 126.  
     " , molekula-  
         re 126.  
 Normal-druck 17.  
     " -lösung 126.  
 Nullpunkt, absoluter 17.  
 Oberflächenspannung 36.  
 Ohm 159.  
 Optische Aktivität 74.  
 Osmose 16.  
 Osmotischer Druck 56.  
 Paramagnetismus 180.  
 Periodisches System der Elemente  
 78.  
 Phosphor, Lichtwirkung auf den  
 138.  
 Photographie 135.  
 Polarisation des Lichts 72.  
     " , galvanische 151.  
 Polarisationsebene, Drehung der  
 Polarisationsstrom 151. [74.]  
 Polymorphismus 48.  
 Reaktion, chemische 84.  
 Reaktions-fähigkeit 94.  
     " -geschwindigkeit 84.  
     " -gleichungen, thermo-  
         chemische 98.  
     " -wärmen 125.  
 Refraktometer von Abbe 69.  
 Reinmetallgewinnung, elektroly-  
     tische 177  
     " , des Kupfers  
         177.  
     " , des Alumi-  
         niums 178.  
 Rotation, molekulare 77.  
     " spezifische 77.  
 Schmelzpunkt 43.  
 Sensibilisation, chemische 144.  
 Sensibilisation, optische 144.  
 Siedepunkt 40.  
 Siedepunkterhöhung, molekulare  
 58.  
     " , Molekulargewichts-  
         bestimmung aus d. 58.  
 Siemens-Einheit 159.  
 Spannungs-koeffizient der Gase 17.  
     " -differenz 145.  
     " -reihe 145.  
 Spektralanalyse 132.  
 Spektrallinien 123.  
 Spektrum 132.  
 Spezifische Wärmen der Gase 31.  
     " " , Verhältnis  
         der — —  
         eines Gases 33.  
     " " fester Körper  
         48.  
 Sublimation 43.  
 Sublimations-druck 43.  
     " -wärme 43.  
 Symmetrieebene 47.  
 Telephon, Bell'sches 161.  
 Temperatur, kritische 37.  
 Temperaturen, Erzielung niedri-  
 ger 38.  
 Ueberkaltung 43.  
 Umsatz, einfacher 84.  
     " , doppelter 87.  
     " , Geschwindigkeit des 84.  
 Umkehrbare Reaktionen 87.  
 Umsetzungs-wärmen 125.  
 Valenz der Elemente 81.  
 Verbindung, chemische 9.  
 Verbrennungs-kalorimeter 110.  
     " -wärme 113.  
     " " , Berechnung  
         der — der  
         Kohlenwas-  
         serstoffe 114.  
     " " des Kohlen-  
         stoffes 117.  
     " " des Wasser-  
         stoffs 106, 117.  
     " " der Ameisen-  
         säure 117.  
     " " des Knall-  
         quecksilbers  
         106.  
 Verdampfungswärme, molekulare  
 39  
 Verdünnungswärme 123.  
 Verflüssigung der Kohlensäure 37.  
     " " Luft 38  
 Versilberung, galvanische 178.  
 Verwandtschaft, chemische 83, 94.  
 Voltmeter 156.

- Voltameter 156.  
   "     , Knallgas- 157.  
   "     , Kupfer- 157.  
   "     , Silber- 156.  
   "     , Wasser- 157.  
 Volum, kritisches 37.  
   "     , spezifisches 41.  
   "     "     von Lösun-  
           gen 67.  
 Volumverhältnisse chemischer  
 Verbindungen 18.  
 Wärme, spezifische, fester Körper  
           48.  
   "     "     von Verbind-  
           ungen 51.  
 Wärmeaustausch mit der Umge-  
 bung 119.
- Wärmemass der äusseren Arbeit  
 104.  
 Wärmetönung 103.  
 Wanderungsgeschwindigkeit der  
 Ionen 167.  
 Wheatstone-Kirchhoff'sche  
 Brücke 161.  
 Widerstand, elektrischer 159.  
   "     , spezifischer 159.  
 Widerstandsgefässe 161.  
   "     , Kapazität  
           der 161.  
 Zuckerinversion 84.  
 Zustandsgleichung der Gase 29.  
 Zwillingskrystalle 47.



# Sammlung Götschen Je in elegantem Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

## Verzeichnis der bis jetzt erschienenen Bände.

- Ackerbau- u. Pflanzenbaulehre** von Dr. Paul Rippert in Berlin u. Ernst Langenbed in Bochum. Nr. 232.
- Agrikulturchemie. I: Pflanzenernährung** v. Dr. Karl Grauer. Nr. 329.
- Agrikulturchemische Kontrollwesen, Das**, von Dr. Paul Krüsch in Göttingen. Nr. 304.
- Akustik. Theoret. Physik I. Teil: Mechanik u. Akustik.** Von Dr. Gust. Jäger, Prof. an der Univerf. Wien. Mit 19 Abbild. Nr. 76.
- **Musikalische**, v. Dr. Karl L. Schäfer, Dozent an der Univerf. Berlin. Mit 35 Abbild. Nr. 21.
- Algebra. Arithmetik u. Algebra** v. Dr. H. Schubert, Prof. a. d. Gelehrtenſchule d. Johanneums in Hamburg. Nr. 47.
- Alpen, Die**, von Dr. Rob. Sieger, Prof. an der Univerſität Graz. Mit 19 Abbild. u. 1 Karte. Nr. 129.
- Altertümer, Die deutschen**, v. Dr. Franz Sühse, Direktor d. städt. Museums in Braunschweig. Mit 70 Abb. Nr. 124.
- Altertumskunde, Griechische**, von Prof. Dr. Rich. Maiß, neubearb. von Rektor Dr. Franz Pohlhammer. Mit 9 Vollbildern. Nr. 16.
- **Römische**, von Dr. Leo Bloch in Wien. Mit 8 Vollb. Nr. 45.
- Analyse, Chem.-Chem.**, von Dr. G. Lunge, Prof. a. d. Eidgen. Polytechn. Schule i. Zürich. Mit 16 Abb. Nr. 195.
- Analysis, Höhere, I: Differentialrechnung.** Von Dr. Friedr. Junfer, Prof. am Karls-gymnasium in Stuttgart. Mit 68 Fig. Nr. 87.
- Repetitorium und Aufgabensammlung 3. Differentialrechnung v. Dr. Friedr. Junfer, Prof. am Karls-gymnasium in Stuttgart. Mit 46 Fig. Nr. 146.
- II: Integralrechnung. Von Dr. Friedr. Junfer, Prof. am Karls-gymnasium i. Stuttgart. M. 89 Fig. Nr. 88.
- Analysis, Höhere, Repetitorium und Aufgabensammlung zur Integralrechnung** von Dr. Friedr. Junfer, Prof. am Karls-gymnasium in Stuttgart. Mit 50 Fig. Nr. 147.
- **Niedere**, von Prof. Dr. Benedikt Sporer in Ehingen. Mit 5 Fig. Nr. 53.
- Arbeiterfrage, Die gewerbliche**, von Werner Sombart, Prof. an der Handelshochschule Berlin. Nr. 209.
- Arbeiterversicherung, Die**, v. Prof. Dr. Alfred Manes in Berlin. Nr. 267.
- Arithmetik und Algebra** von Dr. Herm. Schubert, Prof. an der Gelehrtenſchule des Johanneums in Hamburg. Nr. 47.
- — Beispielsammlung zur Arithmetik u. Algebra v. Dr. Hermann Schubert, Prof. an der Gelehrtenſchule des Johanneums in Hamburg. Nr. 48.
- Armenwesen u. Armenfürsorge.** Einführung in die soziale Hilfsarbeit von Dr. Adolf Weber in Bonn. Nr. 346.
- Ästhetik, Allgemeine**, von Prof. Dr. Max Diez, Lehrer an d. Kgl. Akademie der bildenden Künste in Stuttgart. Nr. 300.
- Astronomie. Größe, Bewegung und Entfernung der Himmelskörper** von A. S. Möbius, neu bearb. v. Dr. W. S. Wislicenus, Prof. a. d. Univerf. Straßburg. Mit 36 Abb. u. 1 Stern. Nr. 11.
- Astrophysik.** Die Beschaffenheit der Himmelskörper von Dr. Walter S. Wislicenus, Prof. an der Univerſität Straßburg. Mit 11 Abbild. Nr. 91.
- Aufgabensammlg. 1. Analyt. Geometrie d. Ebene** v. O. Th. Bürklen, Prof. am Realgymnasium in Schw.-Gmünd. Mit 32 Figuren. Nr. 256.
- — **d. Raumes** von O. Th. Bürklen, Prof. am Realgymnasium in Schw.-Gmünd. Mit 8 Fig. Nr. 309.
- **Physikalische**, v. G. Mahler, Prof. der Mathem. u. Physik am Gymnaf. in Ulm. Mit d. Resultaten. Nr. 243.

# Sammlung Götschen

Je in elegantem  
Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagsbuchhandlung, Leipzig.

**Auffabentwürfe** von Oberstudienrat Dr. L. W. Straub, Rektor des Eberhard-Ludwigs-Gymnasiums in Stuttgart. Nr. 17.

**Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate** von Wilh. Weitbrecht, Prof. der Geodäsie in Stuttgart. Mit 15 Figuren und 2 Tafeln. Nr. 302.

**Baukunst, Die, des Abendlandes** von Dr. K. Schäfer, Assistent am Gewerbemuseum in Bremen. Mit 22 Abbild. Nr. 74.

**Betriebskraft, Die zweckmäßigste,** von Friedrich Barth, Oberingenieur in Nürnberg. I. Teil: Die mit Dampf betriebenen Motoren nebst 22 Tabellen über ihre Anschaffungs- und Betriebskosten. Mit 14 Abbild. Nr. 224.

— 2. Teil: Verschiedene Motoren nebst 22 Tabellen über ihre Anschaffungs- und Betriebskosten. Mit 29 Abbild. Nr. 225.

**Bewegungsspiele** von Dr. E. Kohlrausch, Prof. am Kgl. Kaiser Wilhelms-Gymnasium zu Hannover. Mit 14 Abbild. Nr. 96.

**Biologie der Pflanzen** von Dr. W. Migula, Prof. an der Forstakademie Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 127.

**Biologie der Tiere, Abriss der,** von Dr. Heinr. Simroth, Prof. an der Universität Leipzig. Nr. 131.

**Gleidererei. Textil-Industrie III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe** von Wilhelm Massot, Lehrer an der Preuß. höh. Fachschule f. Textilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.

**Brauerwesen I: Mälzerei** von Dr. Paul Dreverhoff, Direktor d. Brauer- u. Mälzerschule zu Grimma. Mit 16 Abbild. Nr. 303.

**Buchführung in einfachen und doppelten Posten** von Rob. Stern, Oberlehrer der Öffentl. Handelslehranst. u. Doz. d. Handelshochschule, Leipzig. Mit vielen Formulare. Nr. 115.

**Buddha** von Prof. Dr. Edmund Hardy. Nr. 174.

**Burgenkunde, Abriss der,** von Hofrat Dr. Otto Piper in München. Mit 30 Abbild. Nr. 119.

**Chemie, Allgemeine und physikalische,** von Dr. Max Rudolphi, Prof. a. d. Techn. Hochschule in Darmstadt. Mit 22 Fig. Nr. 71.

— **Analytische,** von Dr. Johannes Hoppe. I: Theorie und Gang der Analyse. Nr. 247.

— — II: Reaktion der Metalloide und Metalle. Nr. 248.

— **Anorganische,** von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 37.

— — siehe auch: Metalle. — Metalloide.

**Chemie, Geschichte der,** von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart. I: Von den ältesten Zeiten bis zur Verbrennungstheorie von Lavoisier. Nr. 264.

— II: Von Lavoisier bis zur Gegenwart. Nr. 265.

— **der Kohlenstoffverbindungen** von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. I. II: Aliphatische Verbindungen. 2 Teile. Nr. 191. 192.

— — III: Karbocyclische Verbindungen. Nr. 193.

— — IV: Heterocyclische Verbindungen. Nr. 194.

— **Organische,** von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 38.

— **Physiologische,** von Dr. med. A. Legahn in Berlin. I: Assimilation. Mit 2 Tafeln. Nr. 240.

— — II: Dissimilation. Mit einer Tafel. Nr. 241.

**Chemisch-Technische Analyse** von Dr. G. Lunge, Prof. an der Eidgenöss. Polytechn. Schule in Zürich. Mit 16 Abbild. Nr. 195.

**Dampfkessel, Die.** Kurzgefaßtes Lehrbuch mit Beispielen für das Selbststudium u. d. praktischen Gebrauch von Friedrich Barth, Oberingenieur in Nürnberg. Mit 67 Fig. Nr. 9.

# Sammlung Götschen Je in elegantem Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

**Dampfmaschine, Die.** Kurzgefaßtes Lehrbuch m. Beispielen für das Selbststudium und den prakt. Gebrauch von Friedrich Barth, Obergeringenieur in Nürnberg. Mit 48 Fig. Nr. 8.

**Dampfturbinen, Die,** ihre Wirkungsweise und Konstruktion von Ingenieur Hermann Wilda in Bremen. Mit 89 Abbild. Nr. 274.

**Dichtungen a. mittelhochdeutscher Frühzeit.** In Auswahl m. Einlgt. u. Wörterb. herausgegeben v. Dr. Herm. Jantzen, Direktor der Königin Luise-Schule in Königsberg i. Pr. Nr. 137.

**Dietrichsphen.** Kubrun u. Dietrichsphen. Mit Einleitung und Wörterbuch von Dr. O. L. Jiriczek, Prof. an der Univers. Münster. Nr. 10.

**Differentialrechnung von Dr. Frdr. Junker,** Prof. am Karls-Gymnasium in Stuttgart. Mit 68 Fig. Nr. 87.

— Repetitorium u. Aufgabensammlung z. Differentialrechnung von Dr. Frdr. Junker, Prof. am Karls-Gymnasium in Stuttgart. Mit 46 Fig. Nr. 146.

**Eddalieder** mit Grammatik, Übersetzung und Erläuterungen von Dr. Wilhelm Ranisch, Gymnasial-Oberlehrer in Osnabrück. Nr. 171.

**Eisenbetonbau, Der,** von Reg.-Baumeister Karl Köhler. Mit 75 Abbildungen. Nr. 349.

**Eisenhüttenkunde** von A. Krauß, dipl. Hütteningen. I. Teil: Das Roheisen. Mit 17 Fig. u. 4 Tafeln. Nr. 152.

— II. Teil: Das Schmiedeeisen. Mit 25 Figuren und 5 Tafeln. Nr. 153.

**Eisenkonstruktionen im Hochbau** von Ingenieur Karl Schindler in Meissen. Mit 115 Fig. Nr. 322.

**Elektrizität.** Theoret. Physik III. Teil: Elektrizität u. Magnetismus. Von Dr. Gust. Jäger, Prof. a. d. Univers. Wien. Mit 33 Abbildgn. Nr. 78.

**Elektrochemie** von Dr. Heinr. Danneel, Privatdozent in Breslau. I. Teil: Theoretische Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. Mit 18 Fig. Nr. 252.

**Elektrotechnik.** Einführung in die moderne Gleich- und Wechselstromtechnik von J. Herrmann, Professor der Elektrotechnik an der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. I: Die physikalischen Grundlagen. M. 47 Fig. Nr. 196.

— II: Die Gleichstromtechnik. Mit 74 Fig. Nr. 197.

— III: Die Wechselstromtechnik. Mit 109 Fig. Nr. 198.

**Entwicklung, Die, der sozialen Frage** von Prof. Dr. Ferdinand Tönnies. Nr. 353.

**Epigonen, Die, des höfischen Epos.** Auswahl aus deutschen Dichtungen des 13. Jahrhunderts von Dr. Viktor Junk, Aktuar der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien. Nr. 289.

**Erdmagnetismus, Erdstrom, Polarlicht** von Dr. A. Nippoldt jr., Mitglied des Königl. Preussischen Meteorologischen Instituts zu Potsdam. Mit 14 Abbild. und 3 Taf. Nr. 175.

**Ethik** von Professor Dr. Thomas Achelis in Bremen. Nr. 90.

**Exkursionsflora von Deutschland** zum Bestimmen der häufigeren in Deutschland wildwachsenden Pflanzen von Dr. W. Migula, Professor an der Forstakademie Eisenach. I. Teil. Mit 50 Abbild. Nr. 268.

— 2. Teil. Mit 50 Abbild. Nr. 269.

**Explosivstoffe.** Einführung in die Chemie der explosiven Vorgänge von Dr. H. Brunswig in Neubabelsberg. Mit 6 Abbild. u. 12 Tab. Nr. 333.

**Familienrecht.** Recht des Bürgerlichen Gesetzbuches. Viertes Buch: Familienrecht von Dr. Heinrich Tühe, Prof. a. d. Univ. Göttingen. Nr. 305.

**Färberei.** Textil-Industrie III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei u. ihre Hilfsstoffe v. Dr. Wilh. Massot, Lehrer a. d. Preuß. höh. Sachschule f. Textilindustrie i. Krefeld. M. 28 Fig. Nr. 186.

# Sammlung Götschen

Je in elegantem  
Leinwandband

80 Pf.

6. 7. Götschen'sche Verlagsbandlung, Leipzig.

- Feldgeschütz, Das moderne, I:** Die Entwicklung des Feldgeschützes seit Einführung des gezogenen Infanteriegewehrs bis einschließlich der Erfindung des rauchlosen Pulvers, etwa 1850 bis 1890, von Oberstleutnant W. Hendenreich, Militärlehrer an der Militärtechn. Akademie in Berlin. Mit 1 Abbild. Nr. 306.
- II: Die Entwicklung des heutigen Feldgeschützes auf Grund der Erfindung des rauchlosen Pulvers, etwa 1890 bis zur Gegenwart, von Oberstleutnant W. Hendenreich, Militärlehrer an der Militärtechn. Akademie in Berlin. Mit 11 Abbild. Nr. 307.
- Lernsprechwesen, Das,** von Dr. Ludwig Kellstab in Berlin. Mit 47 Fig. und 1 Tafel. Nr. 155.
- Festigkeitslehre** von W. Hauber, Diplom-Ingenieur. M. 56 Fig. Nr. 288.
- Sette, Die, und Öle** sowie die Seifen- u. Kerzenfabrikation und die Harze, Lade, Firnisse mit ihren wichtigsten Hilfsstoffen von Dr. Karl Braun in Berlin. I: Einführung in die Chemie, Besprechung einiger Salze und die Sette und Öle. Nr. 335.
- II: Die Seifenfabrikation, die Seifenanalyse und die Kerzenfabrikation. Mit 25 Abbild. Nr. 336.
- III: Harze, Lade, Firnisse. Nr. 337.
- Filzfabrikation, Textil-Industrie II:** Weberei, Wärferei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Direktor der Königl. Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- Finanzwissenschaft v. Präsident Dr. R. van der Borcht** in Berlin. Nr. 148.
- Fische.** Das Tierreich IV: Fische von Privatdozent Dr. Max Rauther in Gießen. Mit 37 Abbild. Nr. 356.
- Fischerei und Fischzucht v. Dr. Karl Eckstein,** Prof. an der Forstakademie Eberswalde, Abteilungsdirektor bei der Hauptstation des forstlichen Versuchswesens. Nr. 159.
- Formelsammlung, Mathemat., u. Repetitorium d. Mathematik,** enth. die wichtigsten Formeln und Lehrsätze d. Arithmetik, Algebra, algebraischen Analysis, ebenen Geometrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, math. Geographie, analyt. Geometrie d. Ebene u. d. Raumes, d. Different.- u. Integralrechn. v. O. Th. Bürklen, Prof. am Kgl. Realgymn. in Schw.-Gmünd. Mit 18 Fig. Nr. 51.
- **Physikalische,** von G. Mahler, Prof. a. Gymn. in Ulm. Mit 65 Fig. Nr. 136.
- Forstwissenschaft** von Dr. Ad. Schwappach, Professor an der Forstakademie Eberswalde, Abteilungsdirektor bei der Hauptstation des forstlichen Versuchswesens. Nr. 106.
- Fremdwort, Das, im Deutschen** von Dr. Rud. Kleinpaul in Leipzig. Nr. 55.
- Fremdwörterbuch, Deutsches,** von Dr. Rud. Kleinpaul in Leipzig. Nr. 273.
- Gardinenfabrikation.** Textil-Industrie II: Weberei, Wärferei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Direktor der Königl. Technischen Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- Gaskraftmaschinen, Die,** von Ing. Alfred Kirsche in Halle a. S. Mit 55 Figuren. Nr. 316.
- Geodäsie** von Dr. C. Reinherz, Prof. an der Techn. Hochschule Hannover. Mit 66 Abbild. Nr. 102.
- Geographie, Astronomische,** von Dr. Siegm. Günther, Prof. an der Techn. Hochschule in München. Mit 52 Abbild. Nr. 92.
- **Physische,** von Dr. Siegm. Günther, Prof. an der Königl. Techn. Hochschule in München. Mit 32 Abbild. Nr. 24.
- s. auch: Landeskunde. — Länderkunde.
- Geologie** von Prof. Dr. Eberh. Fraas in Stuttgart. Mit 16 Abbild. und 4 Taf. mit über 50 Fig. Nr. 13.
- Geometrie, Analytische, der Ebene** von Prof. Dr. M. Simon in Straßburg. Mit 57 Fig. Nr. 65.

# Sammlung Götschen

Je in elegantem  
Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Geometrie, Analyt., Aufgaben-**  
**Sammlung zur Analytischen**  
**Geometrie der Ebene** von O. Th.  
Bürklen, Prof. am Kgl. Realgymna-  
sium in Schwab.-Gmünd. Mit 32 Fig.  
Nr. 256.
- **Analytische, des Raumes** von  
Prof. Dr. M. Simon in Straßburg.  
Mit 28 Abbild. Nr. 89.
- **Aufgabensammlung z. Ana-**  
**lyt. Geometrie d. Raumes** von  
O. Th. Bürklen, Prof. a. Realgymn. i.  
Schwab.-Gmünd. M. 8 Fig. Nr. 309.
- **Darstellende**, von Dr. Robert  
Häußner, Prof. an der Univ. Jena. I.  
Mit 110 Fig. Nr. 142.
- **Ebene**, von G. Mahler, Prof. am  
Gymnasium in Ulm. Mit 111 zwei-  
farb. Fig. Nr. 41.
- **Projektive**, in synthet. Behand-  
lung von Dr. Karl Doehlemann,  
Professor an der Universität Mün-  
chen. Mit 91 Fig. Nr. 72.
- Geschichte, Sächsische**, von Dr. Karl  
Brunner, Prof. am Gymnasium in  
Pforzheim und Privatdozent der Ge-  
schichte an der Techn. Hochschule in  
Karlsruhe. Nr. 230.
- **der Christlichen Balkanstaaten**  
(Bulgarien, Serbien, Rumänien,  
Montenegro, Griechenland) von Dr.  
K. Roth in Kempten. Nr. 331.
- **Bayerische**, von Dr. Hans Odel in  
Augsburg. Nr. 160.
- **des Byzantinischen Reiches** von  
Dr. K. Roth in Kempten. Nr. 190.
- **Deutsche**, I: **Mittelalter** (bis  
1519) von Dr. S. Kurze, Prof. am  
Kgl. Luisengymn. in Berlin. Nr. 33.
- **II: Zeitalter der Refor-**  
**mation und der Religions-**  
**kriege (1500—1648)** von Dr. S.  
Kurze, Professor am Königl. Luisen-  
gymnasium in Berlin. Nr. 34.
- **III: Vom Westfälischen Fried-**  
**den bis zur Auflösung des**  
**alten Reichs (1648—1806)** von Dr.  
S. Kurze, Prof. am Kgl. Luisen-  
gymnasium in Berlin. Nr. 35.
- — siehe auch: **Quellentunde.**
- Geschichte, Französische**, von Dr. R.  
Sternfeld, Prof. a. d. Univers. Berlin.  
Nr. 85.
- **Griechische**, von Dr. Heinrich  
Swoboda, Prof. an der deutschen  
Univerf. Prag. Nr. 49.
- **des 19. Jahrhunderts** v. Oskar  
Jäger, o. Honorarprofessor an der  
Univerf. Bonn. 1. Bdchn.: 1800—1852.  
Nr. 216.
- — 2. Bdchn.: 1853 bis Ende d. Jahrh.  
Nr. 217.
- **Israels bis auf die griech. Zeit** von  
Lic. Dr. J. Benzinger. Nr. 231.
- **Lothringens**, von Dr. Herm.  
Derichsweiler, Geh. Regierungsrat  
in Straßburg. Nr. 6.
- **des alten Morgenlandes** von  
Dr. Fr. Hommel, Prof. a. d. Univerf.  
München. M. 6 Bild. u. 1 Kart. Nr. 43.
- **Oesterreichische**, I: **Von der Ur-**  
**zeit bis zum Tode König Albrechts II.**  
(1439) von Professor Dr. Franz  
von Krones, neubearbeitet von Dr.  
Karl Uhlirz, Prof. an der Univ.  
Graz. Mit 11 Stammtaf. Nr. 104.
- **II: Vom Tode König Albrechts II.**  
**bis zum Westfälischen Frieden** (1440  
bis 1648), von Prof. Dr. Franz  
von Krones, neubearbeitet von Dr.  
Karl Uhlirz, Prof. an der Univ.  
Graz. Mit 3 Stammtafeln. Nr. 105.
- **Polnische**, v. Dr. Clemens Branden-  
burger in Posen. Nr. 338.
- **Römische**, von Realgymnasial-Dir.  
Dr. Jul. Koch in Grunewald. Nr. 19.
- **Russische**, v. Dr. Wilh. Reeb, Oberl.  
am Obergymnasium in Mainz. Nr. 4.
- **Sächsische**, von Professor Otto  
Kaemmel, Rektor des Nikolaigym-  
nasiums zu Leipzig. Nr. 100.
- **Schweizerische**, von Dr. K. Dänd-  
liker, Prof. a. d. Univ. Zürich. Nr. 188.
- **Spanische**, von Dr. Gustav Diercks.  
Nr. 266.
- **Thüringische**, von Dr. Ernst Dev-  
rient in Jena. Nr. 352.
- **der Chemie** siehe: **Chemie.**
- **der Malerei** siehe: **Malerei.**
- **der Mathematik** s.: **Mathematik.**
- **der Musik** siehe: **Musik.**

# Sammlung Götschen Je in elegantem Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Geschichte der Pädagogik** siehe: Pädagogik.
- **der Physik** siehe: Physik.
  - **des deutschen Romans** s.: Roman.
  - **der deutschen Sprache** siehe: Grammatik, Deutsche.
  - **des deutschen Unterrichtswesens** siehe: Unterrichtswesen.
  - **des Zeitungswesens** s.: Zeitungswesen.
  - **der Zoologie** siehe: Zoologie.
- Geschichtswissenschaft, Einleitung in die**, von Dr. Ernst Bernheim, Prof. an der Univ. Greifswald. Nr. 270.
- Geschichte der Fußartillerie, Die Entwicklung der**, Vom Auftreten der gezogenen Geschütze bis zur Verwendung des rauchschwachen Pulvers 1850—1890 v. Mummehoff, Major beim Stabe des Fußartillerie-Regiments Generalfeldzeugmeister (Brandenburgisches Nr. 3). Mit 50 Textbildern. Nr. 334.
- Gesetzbuch, Bürgerliches**, siehe: Recht des Bürgerlichen Gesetzbuches.
- Gesundheitslehre**, Der menschliche Körper, sein Bau und seine Tätigkeiten, von E. Rehm, Oberschulrat in Karlsruhe. Mit Gesundheitslehre von Dr. med. H. Seiler. Mit 47 Abb. u. 1 Taf. Nr. 18.
- Gewerbehygiene** von Dr. E. Roth in Potsdam. Nr. 350.
- Gewerbewesen** von Werner Sombart, Prof. an d. Handelshochschule Berlin. I. II. Nr. 203. 204.
- Gewichtswesen**, Maß-, Münz- und Gewichtswesen von Dr. Aug. Blind, Prof. an der Handelsschule in Köln. Nr. 283.
- Gleichstrommaschine, Die**, von C. Kinzbrunner, Ingenieur und Dozent für Elektrotechnik an der Municipal School of Technology in Manchester. Mit 78 Fig. Nr. 257.
- Gletscherkunde** von Dr. Fritz Machacek in Wien. Mit 5 Abbild. im Text und 11 Taf. Nr. 154.
- Gottfried von Straßburg**, Hartmann von Aue, Wolfram von Eschenbach u. Gottfried von Straßburg. Auswahl aus dem hof. Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch von Dr. K. Marold, Prof. am Kgl. Friedrichskollegium zu Königsberg i. Pr. Nr. 22.
- Grammatik, Deutsche**, und kurze Geschichte der deutschen Sprache von Schulrat Professor Dr. O. Lyon in Dresden. Nr. 20.
- **Griechische**, I: Formenlehre von Dr. Hans Melzer, Prof. an der Klosterschule zu Maulbronn. Nr. 117.
  - II: Bedeutungslehre und Syntax von Dr. Hans Melzer, Prof. an der Klosterschule zu Maulbronn. Nr. 118.
  - **Lateinische**, Grundriß der lateinischen Sprachlehre von Prof. Dr. W. Voß in Magdeburg. Nr. 82.
  - **Mittelhochdeutsche**, Der Uebung Nöt in Auswahl und mittelhochdeutsche Grammatik mit kurzem Wörterbuch von Dr. W. Gölther, Prof. an der Univ. Rostock. Nr. 1.
  - **Russische**, von Dr. Erich Bernker, Prof. an der Univ. Prag. Nr. 66.
  - siehe auch: Russisches Gesprächsbuch. — Lesebuch.
- Handelskorrespondenz, Deutsche**, von Prof. Th. de Beaug, Officier de l'Instruction Publique. Nr. 182.
- **Englische**, von E. E. Whitfield, M. A., Oberlehrer an King Edward VII Grammar School in King's Lynn. Nr. 237.
  - **Französische**, von Professor Th. de Beaug, Officier de l'Instruction Publique. Nr. 183.
  - **Italienische**, von Prof. Alberto de Beaug, Oberlehrer am Kgl. Institut S. S. Annunziata in Florenz. Nr. 219.
  - **Russische**, von Dr. Theodor von Kawransky in Leipzig. Nr. 315.
  - **Spanische**, von Dr. Alfredo Nadal de Mariecurrena. Nr. 295.
- Handelspolitik, Auswärtige**, von Dr. Heinrich Sieffing, Prof. an der Univ. Marburg. Nr. 245.

# Sammlung Götschen

Je in elegantem  
Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Handelswesen, Das**, von Dr. Wilh. Lertz, Prof. a. d. Univers. Göttingen. I: Das Handelspersonal und der Warenhandel. Nr. 296.  
— II: Die Effektenbörse und die innere Handelspolitik. Nr. 297.
- Harmonielehre** von A. Halm. Mit vielen Notenbeispielen. Nr. 120.
- Hartmann von Aue, Wolfram von Eschenbach und Gottfried von Strassburg**. Auswahl aus dem höfischen Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch von Dr. K. Marold, Prof. am Königlichen Friedrichskollegium zu Königsberg. Pr. Nr. 22.
- Harze, Lacks, Firnisse** von Dr. Karl Braun in Berlin. (Die Fette und Öle III.) Nr. 337.
- Hauptliteraturen, Die, d. Orients** v. Dr. M. Haberlandt, Privatdoz. a. d. Univers. Wien. I. II. Nr. 162, 163.
- Heizung und Lüftung** von Ingenieur Johannes Körting in Düsseldorf. I.: Das Wesen und die Berechnung der Heizungs- und Lüftungsanlagen. Mit 34 Fig. Nr. 342.  
— II.: Die Ausführung der Heizungs- und Lüftungsanlagen. Mit 191 Fig. Nr. 343.
- Heldensage, Die deutsche**, von Dr. Otto Luitpold Jiriczek, Prof. an der Univers. Münster. Nr. 32.  
— siehe auch: Mythologie.
- Hygiene des Städtebaus, Die**, von Professor H. Chr. Nußbaum in Hannover. Mit 30 Abb. Nr. 348.
- **des Wohnungswesens** von Prof. H. Chr. Nußbaum in Hannover. Mit 5 Abbild. Nr. 363.
- Industrie, Anorganische Chemische**, v. Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg. I: Die Leblancsodaindustrie und ihre Nebenzweige. Mit 12 Taf. Nr. 205.  
— II: Salinenwesen, Kalisalze, Düngerindustrie und Verwandtes. Mit 6 Taf. Nr. 206.  
— III: Anorganische Chemische Präparate. Mit 6 Tafeln. Nr. 207.
- Industrie der Silikate, der künstl. Gausseine und des Mörtels**. I: Glas und keramische Industrie von Dr. Gustav Rauter in Charlottenburg. Mit 12 Taf. Nr. 233.  
— II: Die Industrie der künstlichen Bausteine und des Mörtels. Mit 12 Taf. Nr. 234.
- Infektionskrankheiten, Die, und ihre Verhütung** von Stabsarzt Dr. W. Hoffmann in Berlin. Mit 12 vom Verfasser gezeichneten Abbildung. u. einer Fiebertafel. Nr. 327.
- Integralrechnung** von Dr. Friedr. Junker, Prof. am Karlsghymn. in Stuttgart. Mit 89 Fig. Nr. 88.  
— **Repetitorium u. Aufgabensammlung zur Integralrechnung** v. Dr. Friedrich Junker, Prof. am Karlsghymn. in Stuttgart. Mit 50 Fig. Nr. 147.
- Gartenkunde**, geschichtlich dargestellt von E. Gelsich, Direktor der k. k. Nautischen Schule in Lussinpiccolo und S. Sauter, Prof. am Realghymn. in Ulm, neu bearb. von Dr. Paul Dinse, Assistent der Gesellschaft für Erdkunde in Berlin. Mit 70 Abbild. Nr. 30.
- Kirchenlied**. Martin Luther, Thom. Murner, und das Kirchenlied des 16. Jahrhunderts. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberlehrer am Nikolaighymnasium zu Leipzig. Nr. 7.
- Klimakunde I: Allgemeine Klimalehre** von Prof. Dr. W. Köppen, Meteorologe der Seewarte Hamburg. Mit 7 Taf. und 2 Fig. Nr. 114.
- Kolonialgeschichte** von Dr. Dietrich Schäfer, Prof. der Geschichte an der Univers. Berlin. Nr. 156.
- Kolonialrecht, Deutsches**, von Dr. H. Eder von Hoffmann, Privatdoz. an der Univers. Göttingen. Nr. 318.
- Kompositionslehre**. Musikalische Formenlehre von Stephan Krehl. I. II. Mit vielen Notenbeispielen. Nr. 149, 150.

# Sammlung Götschen

Je in elegantem  
Leinwandband

80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagsbuchhandlung, Leipzig.

- Kontrollwesen, Das agrikulturchemische**, von Dr. Paul Krüsch in Göttingen. Nr. 804.
- Körper, der menschliche, sein Bau und seine Tätigkeiten**, von E. Rebmann, Oberschulrat in Karlsruhe. Mit Gesundheitslehre von Dr. med. H. Seiler. Mit 47 Abbild. und 1 Taf. Nr. 18.
- Kristallographie** von Dr. W. Bruhns, Prof. an der Univ. Strassburg. Mit 190 Abbild. Nr. 210.
- Kudrun und Dietrichsagen**. Mit Einleitung und Wörterbuch von Dr. O. L. Jiriczek, Prof. an der Univ. Münster. Nr. 10.
- — siehe auch: *Leben, Deutsches, im 12. Jahrhundert.*
- Kultur, Die, der Renaissance**. Gesittung, Forschung, Dichtung von Dr. Robert S. Arnold, Privatdozent an der Univ. Wien. Nr. 180.
- Kulturgeschichte, Deutsche**, von Dr. Reinh. Günther. Nr. 56.
- Künste, Die graphischen**, von Carl Kampmann, Fachlehrer a. d. k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien. Mit zahlreichen Abbild. und Beilagen. Nr. 75.
- Kurzchrift** siehe: *Stenographie.*
- Länderkunde von Europa** von Dr. Franz Heiderich, Prof. am Francisco-Josephinum in Mödling. Mit 14 Textärtchen und Diagrammen und einer Karte der Alpeneinstellung. Nr. 62.
- **der außereuropäischen Erdteile** von Dr. Franz Heiderich, Professor a. Francisco-Josephinum in Mödling. Mit 11 Textärtchen und Profil. Nr. 63.
- Länderkunde u. Wirtschaftsgeographie d. Festland, Australien** von Dr. Kurt Hassert, Professor der Geographie an d. Handels-Hochschule in Köln. Mit 8 Abbild., 6 graphisch. Tabellen und 1 Karte. Nr. 319.
- Länderkunde von Baden** von Prof. Dr. O. Kientz in Karlsruhe. Mit Profil, Abbild. und 1 Karte. Nr. 199.
- Landeskunde des Königreichs Bayern** von Dr. W. Götz, Prof. an d. Kgl. Techn. Hochschule München. Mit Profilen, Abbild. u. 1 Karte. Nr. 176.
- **von Britisch-Nordamerika** von Prof. Dr. A. Oppel in Bremen. Mit 13 Abbild. und 1 Karte. Nr. 284.
- **von Elsass-Lothringen** von Prof. Dr. R. Langenbeck in Strassburg i. E. Mit 11 Abbildgn. u. 1 Karte. Nr. 215.
- **der Oberischen Halbinsel** von Dr. Fritz Regel, Prof. an der Univ. Würzburg. Mit 8 Kärtchen und 8 Abbild. im Text und 1 Karte in Farbendruck. Nr. 235.
- **von Oesterreich-Ungarn** von Dr. Alfred Grund, Professor an der Univ. Berlin. Mit 10 Textillustration. und 1 Karte. Nr. 244.
- **des Europäischen Festlands nebst Finnlands** von Professor Dr. A. Philippson in Halle a. S. Nr. 359.
- **des Königreichs Sachsen** v. Dr. J. Semmler, Oberlehrer am Realgymnas. in Plauen. Mit 12 Abbild. u. 1 Karte. Nr. 258.
- **von Skandinavien** (Schweden, Norwegen und Dänemark) von Heinrich Kerp, Lehrer am Gymnasium und Lehrer der Erdkunde am Comenius-Seminar zu Bonn. Mit 11 Abbild. und 1 Karte. Nr. 202.
- **des Königreichs Württemberg** v. Dr. Kurt Hassert, Prof. d. Geographie an der Handelshochschule in Köln. Mit 16 Vollbild. u. 1 Karte. Nr. 157.
- Landes- u. Volkskunde Palästinas** von Lic. Dr. Gustav Hölscher in Halle. Mit 8 Vollbild. u. 1 Karte. Nr. 345.
- Landwirtschaftliche Betriebslehre** von Ernst Langenbeck in Bochum. Nr. 227.
- Leben, Deutsches, im 12. u. 13. Jahrhundert**. Realkommentar zu den Volks- und Kunstepen und zum Minnesang. Von Prof. Dr. Jul. Dieffenbacher in Freiburg i. B. 1. Teil: Öffentliches Leben. Mit zahlreichen Abbildungen. Nr. 93.
- 2. Teil: Privatleben. Mit zahlreichen Abbildungen. Nr. 328.



# Sammlung Götschen

Je elegantem  
Leinwandband 80 Pf.

6. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

**Lessings Emilia Galotti.** Mit Einleitung und Anmerkungen von Prof. Dr. W. Vofsch. Nr. 2.

— **Minna v. Barnhelm.** Mit Anm. von Dr. Tomafschel. Nr. 5.

**Licht.** Theoretische Physik II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gust. Jäger, Prof. an der Univerf. Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.

**Literatur, Althochdeutsche,** mit Grammatik, Übersetzung und Erläuterungen von Th. Schauffler, Prof. am Realgymnasium in Ulm. Nr. 28.

**Literaturdenkmäler des 14. u. 15. Jahrhunderts.** Ausgewählt und erläutert von Dr. Hermann Janßen, Direktor der Königin Luise-Schule in Königsberg i. Pr. Nr. 181.

— **des 16. Jahrhunderts I: Martin Luther, Thom. Murner u. das Kirchenlied des 16. Jahrhunderts.** Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberlehrer am Nikolaigymnasium zu Leipzig. Nr. 7.

— **II: Hans Sachs.** Ausgewählt und erläutert von Prof. Dr. Jul. Sahr. Nr. 24.

— **III: Von Brant bis Rollenhagen: Brant, Hutten, Fischart, sowie Tierepos und Fabel.** Ausgewählt und erläutert von Prof. Dr. Julius Sahr. Nr. 36.

**Literaturen, Die, des Orients.** I. Teil: Die Literaturen Ostasiens und Indiens v. Dr. M. Haberlandt, Privatdozent an der Univerf. Wien. Nr. 162.

— II. Teil: Die Literaturen der Perser, Sertzen und Türken, von Dr. M. Haberlandt, Privatdozent an der Univerf. Wien. Nr. 163.

**Literaturgeschichte, Deutsche,** von Dr. Max Koch, Professor an der Univerf. Breslau. Nr. 31.

— **Deutsche, der Klassikerzeit** von Carl Weibrecht, Prof. an der Techn. Hochschule Stuttgart. Nr. 161.

**Literaturgeschichte, Deutsche, des 19. Jahrhunderts** v. Carl Weibrecht, Prof. an d. Techn. Hochschule Stuttgart. I. II. Nr. 134. 135.

— **Englische,** von Dr. Karl Weiser in Wien. Nr. 69.

— — Grundzüge und Haupttypen der englischen Literaturgeschichte von Dr. Arnold M. M. Schröder, Prof. an der Handelshochschule in Köln. 2 Teile. Nr. 286. 287.

— **Griechische,** mit Berücksichtigung der Geschichte der Wissenschaften von Dr. Alfred Gerde, Prof. an der Univerf. Greifswald. Nr. 70.

— **Italienische,** von Dr. Karl Dohler, Prof. a. d. Univ. Heidelberg. Nr. 125.

— **Nordische,** I. Teil: Die isländische und norwegische Literatur des Mittelalters von Dr. Wolfgang Goltner, Prof. an d. Univerf. Rostock. Nr. 254.

— **Portugiesische,** von Dr. Karl von Reinhardtsoettner, Prof. an der Kgl. Techn. Hochschule München. Nr. 213.

— **Römische,** von Dr. Hermann Joachim in Hamburg. Nr. 52.

— **Russische,** von Dr. Georg Polonskij in München. Nr. 166.

— **Slavische,** von Dr. Josef Karásef in Wien. I. Teil: Ältere Literatur bis zur Wiedergeburt. Nr. 277.

— 2. Teil: Das 19. Jahrh. Nr. 278.

— **Spanische,** von Dr. Rudolf Beer in Wien. I. II. Nr. 167. 168.

**Logarithmen.** Vierstellige Tafeln und Gegentafeln für logarithmisches und trigonometrisches Rechnen in zwei Farben zusammengestellt von Dr. Hermann Schubert, Prof. an der Gelehrtenchule des Johannneums in Hamburg. Nr. 81.

**Logik.** Psychologie und Logik zur Einführung in die Philosophie v. Dr. Th. Elsenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.

**Luther, Martin, Thom. Murner und das Kirchenlied des 16. Jahrhunderts.** Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberlehrer am Nikolaigymnasium zu Leipzig. Nr. 7.

# Sammlung Götschen Je in elegantem Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Magnetismus.** Theoretische Physik III. Teil: Elektrizität und Magnetismus. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univ. Wien. Mit 33 Abbild. Nr. 78.
- Malerei, Geschichte der, I. II. III. IV. V.** von Dr. Rich. Muther, Prof. an d. Univ. Breslau. Nr. 107—111.
- Mälzerei.** Brauereiwesen I: Mälzerei von Dr. P. Dreverhoff, Direktor d. Öffentl. u. l. Sächs. Versuchsstat. für Brauerei u. Mälzerei, sowie der Brauer- u. Mälzerschule zu Grimma. Nr. 303.
- Maschinenelemente, Die.** Kurzgefaßtes Lehrbuch mit Beispielen für das Selbststudium und den prakt. Gebrauch von Fr. Barth, OBERINGENIEUR in Nürnberg. Mit 86 Fig. Nr. 3.
- Maß-, Münz- und Gewichtswesen** von Dr. August Blind, Prof. an der Handelsschule in Köln. Nr. 283.
- Massenanalyse** von Dr. Otto Röhm in Stuttgart. Mit 14 Fig. Nr. 221.
- Materialprüfungswesen.** Einführ. i. d. mod. Technik d. Materialprüfung von K. Memmler, Diplomingenieur. Ständ. Mitarbeiter a. Kgl. Materialprüfungsamte zu Groß-Lichterfelde. I: Materialeigenschaften. — Festigkeitsversuche. — Hilfsmittel f. Festigkeitsversuche. Mit 58 Fig. Nr. 311.
- II: Metallprüfung u. Prüfung v. Hilfsmaterialien d. Maschinenbaues. — Baumaterialprüfung. — Papierprüfung. — Schmiermittelprüfung. — Einiges über Metallographie. Mit 31 Fig. Nr. 312.
- Mathematik, Geschichte der,** von Dr. A. Sturm, Professor am Ober-Gymnasium in Seitenstetten. Nr. 226.
- Mechanik.** Theoret. Physik I. Teil: Mechanik und Akustik. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univ. Wien. Mit 19 Abbild. Nr. 76.
- Meereskunde, Physische,** von Dr. Gerhard Schott, Abteilungsvorsteher an der Deutschen Seewarte in Hamburg. Mit 28 Abbild. im Text und 8 Taf. Nr. 112.
- Messungsmethoden, Physikalische** v. Dr. Wilhelm Bahrdt, Oberlehrer an der Oberrealschule in Groß-Lichterfelde. Mit 49 Fig. Nr. 301.
- Metalle** (Anorganische Chemie 2. Teil) v. Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Königl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 212.
- Metalloide** (Anorganische Chemie 1. Teil) von Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Kgl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 211.
- Metallurgie** von Dr. Aug. Geiß, diplom. Chemiker in München, I. II. Mit 21 Fig. Nr. 313, 314.
- Meteorologie** von Dr. W. Trabert, Prof. an der Univ. Innsbruck. Mit 49 Abbild. und 7 Taf. Nr. 54.
- Mineralogie** von Dr. R. Brauns, Prof. an der Univ. Bonn. Mit 130 Abbild. Nr. 29.
- Minnesang und Spruchdichtung.** Walther von der Vogelweide mit Auswahl aus Minnesang und Spruchdichtung. Mit Anmerkungen und einem Wörterbuch von Otto Güntter, Prof. an der Oberrealschule und an der Techn. Hochschule in Stuttgart. Nr. 23.
- Morphologie, Anatomie u. Phytologie der Pflanzen.** Von Dr. W. Mügula, Prof. a. d. Forstakademie Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 141.
- Münzwesen.** Maß-, Münz- und Gewichtswesen von Dr. Aug. Blind, Prof. an der Handelsschule in Köln. Nr. 283.
- Murner, Thomas.** Martin Luther, Thomas Murner und das Kirchenlied des 16. Jahrh. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberl. am Nikolaigymn. zu Leipzig. Nr. 7.
- Musik, Geschichte der alten und mittelalterlichen,** von Dr. A. Mähler. Zwei Bändchen. Mit zahlreichen Abbild. und Musikbeilagen. Nr. 121 und 347.

# Sammlung Götschen Je in elegantem Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Musikalische Formenlehre (Kompositionislehre)** v. Stephan Krehl. I. II. Mit vielen Notenbeispielen. Nr. 149. 150.
- Musikästhetik** von Dr. Karl Grunsky in Stuttgart. Nr. 344.
- Musikgeschichte des 17. und 18. Jahrhunderts** von Dr. K. Grunsky in Stuttgart. Nr. 239.
- **des 19. Jahrhunderts** von Dr. K. Grunsky in Stuttgart. I. II. Nr. 164. 165.
- Musiklehre, Allgemeine**, v. Stephan Krehl in Leipzig. Nr. 220.
- Mythologie, Germanische**, von Dr. Eugen Mogk, Prof. an der Univ. Leipzig. Nr. 15.
- **Griechische und römische**, von Dr. Herm. Steuding, Prof. am Kgl. Gymnasium in Würzen. Nr. 27.
- siehe auch: Heldensage.
- Nadelhölzer, Die**, von Dr. F. W. Neger, Prof. an der Kgl. Forstakad. zu Tharandt. Mit 85 Abb., 5 Tab. und 3 Karten. Nr. 355.
- Nautik**. Kurzer Abriss des täglich an Bord von Handelsschiffen angewandten Theils der Schiffahrtskunde. Von Dr. Franz Schulze, Direktor der Navigations-Schule zu Lübeck. Mit 56 Abbild. Nr. 84.
- Nibelunge, Der, Nöt** in Auswahl und Mittelhochdeutsche Grammatik m. kurz. Wörterbuch v. Dr. W. Goltzer Prof. an der Univ. Rostock. Nr. 1.
- siehe auch: Leben, Deutsches, im 12. Jahrhundert.
- Nutzpflanzen** von Prof. Dr. J. Behrens, Vorst. d. Großh. landwirtschaftl. Versuchsanst. Augustenberg. Mit 53 Fig. Nr. 123.
- Pädagogik im Grundriß** von Prof. Dr. W. Rein, Direktor des Pädagog. Seminars an der Univ. Jena. Nr. 12.
- **Geschichte der**, von Oberlehrer Dr. H. Weimer in Wiesbaden. Nr. 145.
- Paläontologie** v. Dr. Rud. Hoernes, Prof. an der Univ. Graz. Mit 87 Abbild. Nr. 95.
- Parallelperspektive**. Rechtswinkliger und schiefwinkliger Aronometrie von Prof. J. Vonderlinn in Münster. Mit 121 Fig. Nr. 260.
- Perspektive** nebst einem Anhang üb. Schattenkonstruktion und Parallelperspektive von Architekt Hans Freyberger, Oberl. an der Baugewerkschule Köln. Mit 88 Abbild. Nr. 57.
- Petrographie** von Dr. W. Bruhns, Prof. a. d. Univ. Straßburg i. E. Mit 15 Abbild. Nr. 173.
- Pflanze, Die**, ihr Bau und ihr Leben von Oberlehrer Dr. E. Dennert. Mit 96 Abbild. Nr. 44.
- Pflanzenbiologie** von Dr. W. Migula, Prof. a. d. Forstakademie Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 127.
- Pflanzenkrankheiten** v. Dr. Werner Friedrich Bruch in Gießen. Mit 1 farb. Taf. u. 45 Abbild. Nr. 310.
- Pflanzen-Morphologie, -Anatomie und -Physiologie** von Dr. W. Migula, Prof. an der Forstakad. Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 141.
- Pflanzenreich, Das**. Einteilung des gesamten Pflanzenreichs mit den wichtigsten und bekanntesten Arten von Dr. F. Reinecke in Breslau und Dr. W. Migula, Prof. an der Forstakad. Eisenach. Mit 50 Fig. Nr. 122.
- Pflanzenwelt, Die, der Gewässer** von Dr. W. Migula, Prof. an der Forstakademie Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 158.
- Pharmakognosie**. Von Apotheker F. Schmittjehner, Assistent am Botan. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe. Nr. 251.
- Philosophie, Einführung in die**, von Dr. Max Wentscher, Prof. a. d. Univ. Königsberg. Nr. 281.
- **Psychologie und Logik zur Einführ.** in die Philosophie von Dr. Th. Elsenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.
- Photographie, Die**. Von H. Kessler, Prof. an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien. Mit 4 Taf. und 52 Abbild. Nr. 94.

# Sammlung Götschen

Je in elegantem  
Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Physik, Theoretische, I. Teil: Mechanik und Akustik.** Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univerf. Wien. Mit 19 Abbild. Nr. 76.
- II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Untv. Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.
- III. Teil: Elektrizität und Magnetismus. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univerf. Wien. Mit 33 Abbild. Nr. 78.
- **Geschichte der**, von A. Kistner, Prof. an der Großh. Realschule zu Sinsheim a. E. I: Die Physik bis Newton. Mit 13 Fig. Nr. 293.
- II: Die Physik von Newton bis zur Gegenwart. Mit 3 Fig. Nr. 294.
- Physikalische Aufgabensammlung** von G. Mahler, Prof. d. Mathem. u. Physik am Gymnasium in Ulm. Mit den Resultaten. Nr. 243.
- Physikalische Formelsammlung** von G. Mahler, Prof. am Gymnasium in Ulm. Mit 65 Fig. Nr. 136.
- Physikalische Messungsmethoden** v. Dr. Wilhelm Bährdt, Oberlehrer an der Oberrealschule in Groß-Lichterfelde. Mit 49 Fig. Nr. 301.
- Plastik, Die, des Abendlandes** von Dr. Hans Stegmann, Konservator am German. Nationalmuseum zu Nürnberg. Mit 23 Taf. Nr. 116.
- Poetik, Deutsche**, von Dr. K. Borinski, Prof. a. d. Univ. München. Nr. 40.
- Posamentiererei.** Textil-Industrie II: Weberei, Wäferei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinensabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Direktor der Königl. Techn. Zentralstelle für Textil-Ind. zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- Psychologie und Logik** zur Einführ. in die Philosophie, von Dr. Th. Esenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.
- Psychophysik, Grundriß der**, von Dr. G. S. Epps in Leipzig. Mit 3 Fig. Nr. 98.
- Pumpen, hydraulische und pneumatische Anlagen.** Ein kurzer Überblick von Regierungsbaumeister Rudolf Vogdt, Oberlehrer an der Igl. höheren Maschinenbauschule in Posen. Mit zahlr. Abbild. Nr. 290.
- Quellenkunde zur deutschen Geschichte** von Dr. Carl Jacob, Prof. an der Univerf. Tübingen. 2 Bde. Nr. 279. 280.
- Radioaktivität** von Chemiker Wilh. Frommel. Mit 18 Abbild. Nr. 317.
- Rechnen, Kaufmännisches**, von Richard Just, Oberlehrer an der Öffentlichen Handelslehranstalt der Dresdener Kaufmannschaft. I. II. III. Nr. 139. 140. 187.
- Recht d. Bürgerlich. Gesetzbuches.** Zweites Buch: Schuldrecht I. Abteilung: Allgemeine Lehren von Dr. Paul Oertmann, Professor an der Universität Erlangen. Nr. 323.
- II. Abteilung: Die einzelnen Schuldverhältnisse v. Dr. Paul Oertmann, Professor an der Universität Erlangen. Nr. 324.
- Viertes Buch: Familienrecht von Dr. Heinrich Tige, Prof. an der Univerf. Göttingen. Nr. 305.
- Rechtslehre, Allgemeine**, von Dr. Th. Sternberg, Privatdoz. an der Univerf. Lausanne. I: Die Methode. Nr. 169.
- II: Das System. Nr. 170.
- Rechtsschutz, Der internationale gewerbliche**, von J. Neuberg, Kaiserl. Regierungsrat, Mitglied des Kaiserl. Patentamts zu Berlin. Nr. 271.
- Redelehre, Deutsche**, v. Hans Probst, Gymnasialprof. in Bamberg. Mit einer Taf. Nr. 61.
- Religionsgeschichte, Alttestamentliche**, von D. Dr. Max Löhr, Prof. an der Univerf. Breslau. Nr. 292.
- **Indische**, von Prof. Dr. Edmund Hardy. Nr. 83.
- — siehe auch Buddha.
- Religionswissenschaft, Abriss der vergleichenden**, von Prof. Dr. Th. Achelis in Bremen. Nr. 208.

# Sammlung Götschen

Je in elegantem  
Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Renaissance.** Die Kultur d. Renaissance. Gesittung, Forschung, Dichtung von Dr. Robert F. Arnold, Privatdoz. an der Univ. Wien. Nr. 189.
- Roman.** Geschichte d. deutschen Romans von Dr. Hellmuth Mielle. Nr. 229.
- Russisch-Deutsches Gesprächsbuch** von Dr. Erich Berneker, Prof. an der Univers. Prag. Nr. 68.
- Russisches Lesebuch** mit Glossar von Dr. Erich Berneker, Prof. an der Univers. Prag. Nr. 67.
- — siehe auch: Grammatik.
- Sachs, Hans.** Ausgewählt und erläutert von Prof. Dr. Julius Sahr. Nr. 24.
- Säugetiere.** Das Tierreich I: Säugetiere von Oberstudienrat Prof. Dr. Kurt Lampert, Vorsteher des Kgl. Naturalienkabinetts in Stuttgart. Mit 15 Abbild. Nr. 282.
- Shadowkonstruktionen** v. Prof. J. Donderlinn in Münster. Mit 114 Fig. Nr. 236.
- Schmaroker u. Schmaroberkum in der Tierwelt.** Erste Einführung in die tierische Schmarokerkunde v. Dr. Franz v. Wagner, a. o. Prof. a. d. Univers. Graz. Mit 67 Abbild. Nr. 151.
- Schule, Die deutsche, im Auslande,** von Hans Amrhein in Halle a. S. Nr. 259.
- Schulpraxis.** Methodik der Volksschule von Dr. R. Seyfert, Seminaroberlehrer in Annaberg. Nr. 50.
- Seifenfabrikation, Die,** die Seifenanalyse und die Kerzenfabrikation von Dr. Karl Braun in Berlin. (Die Setze und Öle II.) Mit 25 Abbild. Nr. 336.
- Simplicius Simplicissimus** von Hans Jakob Christoffel v. Grimmelshausen. In Auswahl herausgegeben von Prof. Dr. F. Bobertag, Dozent an der Univers. Breslau. Nr. 138.
- Sociologie** von Prof. Dr. Thomas Adolph in Bremen. Nr. 101.
- Spitzenfabrikation. Textil-Industrie II:** Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Sitzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Direktor der Kgl. Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- Sprachdenkmäler, Gotische,** mit Grammatik, Übersetzung und Erläuterungen v. Dr. Herm. Jantzen, Direktor der Königin Luise-Schule in Königsberg i. Pr. Nr. 79.
- Sprachwissenschaft, Germanische,** v. Dr. Rich. Loewe in Berlin. Nr. 238.
- **Indogermanische,** v. Dr. R. Meringer, Prof. a. d. Univ. Graz. Mit einer Taf. Nr. 69.
- **Romanische,** von Dr. Adolf Zauner, Privatdozent an der Univers. Wien. I: Lautlehre u. Wortlehre I. Nr. 128.
- — II: Wortlehre II u. Syntax. Nr. 250.
- **Semitische,** von Dr. C. Brodekmann, Prof. an der Univers. Königsberg. Nr. 291.
- Staatslehre, Allgemeins,** von Dr. Hermann Rehm, Prof. an d. Univ. Straßburg i. E. Nr. 358.
- Staatsrecht, Preussisches,** von Dr. Fritz Stier-Somlo, Prof. an der Univers. Bonn. 2 Teile. Nr. 298 u. 299.
- Stammeskunde, Deutsche,** von Dr. Rudolf Much, a. o. Prof. an der Univers. Wien. Mit 2 Karten und 2 Taf. Nr. 126.
- Statik, I. Teil:** Die Grundlehren der Statik starrer Körper v. W. Hauber, Diplom.-Ing. Mit 82 Fig. Nr. 178.
- II. Teil: Angewandte Statik. Mit 61 Fig. Nr. 179.
- Stenographis** nach dem System von F. F. Gabelsberger von Dr. Albert Schramm, Mitglied des Kgl. Stenogr. Instituts Dresden. Nr. 246.
- Lehrbuch der Vereinfachten Deutschen Stenographie (Einig.-System Stolze-Schren) nebst Schlüsseln, Lesebüchern u. einem Anhang v. Dr. Amiel, Oberlehrer des Kadettenhauses Oranienstein. Nr. 86.

2.00  
**Sammlung Götschen** Je in elegantem  
Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Stereochemie** von Dr. E. Wedekind, Prof. an der Univerf. Tübingen. Mit 34 Abbild. Nr. 201.
- Stereometrie** von Dr. R. Glaser in Stuttgart. Mit 44 Fig. Nr. 97.
- Stilkunde** von Karl Otto Hartmann, Gemeinbeschußvorstand in Lahr, Mit 7 Vollbildern und 195 Text-Illustrationen. Nr. 80.
- Technologie, Allgemeine chemische**, von Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg. Nr. 113.
- **Mechanische**, von Geh. Hofrat Prof. A. Lüdicke i. Braunschweig. Nr. 340/41.
- Teerfarbstoffe, Die**, mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden von Dr. Hans Bucherer, Prof. an der Kgl. Techn. Hochschule Dresden. Nr. 214.
- Telegraphie, Die elektrische**, von Dr. Lud. Kellstab. M. 19 Fig. Nr. 172.
- Testament. Die Entstehung des Alten Testaments** von Lic. Dr. W. Staerk in Jena. Nr. 272.
- Die Entstehung des Neuen Testaments von Prof. Lic. Dr. Carl Clemen in Bonn. Nr. 285.
- **Neutestamentliche Zeitgeschichte I:** Der historische und kulturgeschichtliche Hintergrund des Urchristentums von Lic. Dr. W. Staerk, Privatdoz. in Jena. Mit 3 Karten. Nr. 325.
- **II:** Die Religion des Judentums im Zeitalter des Hellenismus und der Römerherrschaft. Mit einer Planskizze. Nr. 326.
- Tertil-Industrie II:** Weberei, Wäscherei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Stützfabrikation von Prof. Max Gürtler, Dir. der Königlichen Techn. Zentralstelle für Tertil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- **III:** Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe von Dr. Wilh. Massot, Lehrer an der Preuß. höh. Fachschule für Tertilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.
- Thermodynamik (Technische Wärmelehre)** v. K. Walther u. M. Röttinger, Dipl.-Ingenieuren. M. 54 Fig. Nr. 242.
- Tierbiologie** siehe: Biologie d. Tiere.
- Tiergeographie** von Dr. Arnold Jacobi, Prof. der Zoologie an der Kgl. Forstakademie zu Tharandt. Mit 2 Karten. Nr. 218.
- Tierkunde** v. Dr. Franz v. Wagner, Prof. an der Univerf. Graz. Mit 78 Abbild. Nr. 60.
- Tierreich, Das. I:** Säugetiere von Oberstudienrat Prof. Dr. Kurt Lampert, Vorsteher des Kgl. Naturalienkabinetts in Stuttgart. Mit 15 Abbild. Nr. 282.
- **IV:** Fische von Privatdozent Dr. Max Rauter in Gießen. Nr. 356.
- Tierzuchtlehre, Allgemeine u. spezielle**, v. Dr. Paul Rippert in Berlin. Nr. 228.
- Trigonometrie, Ebene und sphärische**, von Dr. Geh. Hessenberg, Privatdoz. an der Techn. Hochschule in Berlin. Mit 70 Fig. Nr. 99.
- Unterrichtswesen, Das öffentliche, Deutschlands i. d. Gegenwart** von Dr. Paul Stöhrner, Gymnasialoberlehrer in Zwidau. Nr. 130.
- **Geschichte des deutschen Unterrichtswesens** von Prof. Dr. Friedrich Seiler, Direktor des Kgl. Gymnasiums zu Ludau. I. Teil: Von Anfang an bis zum Ende des 18. Jahrhunderts. Nr. 275.
- II. Teil: Vom Beginn d. 19. Jahrh. bis auf die Gegenwart. Nr. 276.
- Urgeschichte der Menschheit** v. Dr. Moriz Hoernes, Prof. an der Univ. Wien. Mit 53 Abbild. Nr. 42.
- Urheberrecht, Das**, an Werken der Literatur und der Tonkunst, das Verlagsrecht und das Urheberrecht an Werken der bildenden Künste und Photographie von Staatsanwalt Dr. J. Schlittgen in Chemnitz. Nr. 361.
- **Das deutsche**, an literarischen, künstlerischen u. gewerblichen Schöpfungen, mit besond. Berücksichtigung der internationalen Verträge von Dr. Gustav Rauter, Patentanwalt in Charlottenburg. Nr. 263.
- Vektoranalysis** v. Dr. Siegf. Valentiner, Privatdozent für Physik an der Univerf. Berlin. Mit 11 Fig. Nr. 354.

# Sammlung Götschen

Je in elegantem  
Leinwandband

80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

**Versicherungsmathematik** von Dr. Alfred Coewy, Prof. an der Univ. Freiburg i. B. Nr. 180.

**Versicherungswesen**, Das, von Dr. iur. Paul Moldenhauer, Dozent der Versicherungswissenschaft an der Handelshochschule Köln. Nr. 262.

**Völkerkunde** von Dr. Michael Haberlandt, f. u. f. Kustos der ethnogr. Sammlung des naturhistor. Hofmuseums u. Privatdoz. an d. Univers. Wien. Mit 56 Abbild. Nr. 73.

**Volkbibliotheken** (Bücher- u. Lesehallen), ihre Einrichtung und Verwaltung von Emil Jaeschke, Stadtbibliotheksrat in Elberfeld. Nr. 332.

**Volkslied**, Das deutsche, ausgewählt und erläutert von Prof. Dr. Jul. Sahr. Nr. 25.

**Volkswirtschaftslehre** v. Dr. Carl Johs. Suchs, Prof. an der Univers. Freiburg i. B. Nr. 133.

**Volkswirtschaftspolitik** von Präsidant Dr. R. van der Borgh in Berlin. Nr. 177.

**Waltheviller**, Das, im Versmaße der Urschrift überfetzt und erläutert von Prof. Dr. H. Althof, Oberlehrer a. Realgymnasium i. Weimar. Nr. 46.

**Walther von der Vogelweide** mit Auswahl aus Minnesang u. Spruchdichtung. Mit Anmerkungen und einem Wörterbuch von Otto Günther, Prof. a. d. Oberrealschule und a. d. Techn. Hochsch. in Stuttgart. Nr. 23.

**Warenkunde**, von Dr. Karl Hassack, Professor an der Wiener Handelsakademie. I. Teil: Unorganische Waren. Mit 40 Abbild. Nr. 222.

— II. Teil: Organische Waren. Mit 36 Abbild. Nr. 223.

**Warenzeichenschutz**, Der, von J. Neuberger, Kais. Regierungsrat, Mitglied d. Kais. Patentamts z. Berlin. Nr. 360.

**Wärme**. Theoretische Physik II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univers. Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.

**Wärmelehre**, Technische, (Thermodynamik) von K. Waltherr u. M. Röttinger, Dipl.-Ingenieure. Mit 54 Fig. Nr. 242.

**Wäscherei**. Textil-Industrie III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe von Dr. Wilh. Massot, Lehrer an der Preuß. höh. Fachschule für Textilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.

**Wasser**, Das, und seine Verwendung in Industrie und Gewerbe von Dr. Ernst Leher, Dipl.-Ingen. in Saalfeld. Mit 15 Abbild. Nr. 261.

**Wettbewerb**, Der unlautere, von Rechtsanwalt Dr. Martin Wassermann in Hamburg. Nr. 339.

**Wolfram von Eschenbach**. Hartmann v. Aue, Wolfram v. Eschenbach und Gottfried von Straßburg. Auswahl aus dem höf. Epos mit Anmerkungen u. Wörterbuch v. Dr. K. Marold, Prof. am Kgl. Friedrichs-Kolleg. z. Königsberg i. Pr. Nr. 22.

**Wörterbuch** nach der neuen deutschen Rechtschreibung von Dr. Heinrich Klenz. Nr. 200.

— **Deutsches**, von Dr. Ferd. Dettler, Prof. an d. Universität Prag. Nr. 64.

**Zeichenschule** von Prof. K. Kimmich in Ulm. Mit 18 Taf. in Ton-, Farben- und Golddruck u. 200 Voll- und Teigtildern. Nr. 39.

**Zeichnen**, Geometrisches, von H. Becker, Architekt und Lehrer an der Baugewerkschule in Magdeburg, neu bearb. v. Prof. J. Vonderlinn, Direktor der kgl. Baugewerkschule zu Münster. Mit 290 Fig. und 23 Tafeln im Text. Nr. 58.

**Zeitungswesen**, Das moderne, (Syst. d. Zeitungslehre) v. Dr. Robert Brunshuber in Köln a. Rh. Nr. 320.

— **Geschichte des**, von Dr. Ludwig Salomon in Jena. Nr. 351.

**Zoologie**, Geschichte der, von Prof. Dr. Rud. Burckhardt. Nr. 357.

Weitere Bände erscheinen in rascher Folge.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



I-301313



Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000295824