

# CHEMIKER- TASCHENBUCH

59. Auflage

- I Hilfstabellen
- II Dichten  
Löslichkeiten  
Analyse
- III Theoretischer Teil

# CHEMIKER-TASCHENBUCH

Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen,  
Hüttenmänner, Industrielle, Mediziner und  
Pharmazeuten

Als Chemiker-Kalender begründet von  
Dr. **Rudolf Biedermann**

Fortgeführt von  
Professor Dr. **W. A. Roth**

Herausgegeben von  
Professor Dr. **I. Koppel**

---

*In drei Teilen*

---

59. unveränderte Auflage

---

Erster Teil

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1939

ISBN 978-3-662-37509-9      ISBN 978-3-662-38276-9 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-38276-9

Softcover reprint of the hardcover 5th edition 1939

## Vorwort.

Von den Neuerungen dieses Jahres ist das folgende zu berichten:

Im ersten Teil wurde die Tabelle der „Äquivalente für Maßanalyse“ umgeformt und neu berechnet; die stereometrischen Formeln sind ergänzt und ebenso die „Maß- und Gewichtssysteme“.

Im zweiten Teile haben „Mikrochemische Analyse“ (Geilmann), „Spezifische Reaktionen“ (Feigl) und „Wasseruntersuchung“ (Gerb) eine zeitgemäße Umarbeitung erfahren. Die technisch-chemischen Untersuchungen sind erweitert durch einen neuen Aufsatz über „Kunststoffe“ (Rein), der der stetig wachsenden Bedeutung dieser Produkte Rechnung trägt. — Von den im vergangenen Jahre vorübergehend fortgelassenen Gebieten sind wiederum aufgenommen: „Agrikulturchemische Untersuchungen“ (Giesecke), „Keramische Erzeugnisse für besondere Beanspruchungen“ (Ryschkewitsch), „Sprengstoffe und Zündmittel“ (Naoúm), „Fette, Wachse, Harze“ (Lüdecke), „Zucker“ (Zablinsky). — In der „Physiologischen Chemie“ ist die Tabelle der Vitamine gänzlich erneuert.

Wie stets in den letzten Jahren mußte im dritten Teil der „Aufbau der Materie“ (Swinne) vielfach abgeändert werden, ein Zeichen, daß auf diesem Gebiet noch immer rege Entwicklung herrscht. Die Tabellen „Dampfdrucke kondensierter Gase und organischer Flüssigkeiten“, „Dielektrizitätskonstante“, „Latente Schmelzwärme“ sind neu aufgestellt worden. Wenn man jetzt wieder eine Umrechnungstabelle „Grad Fahrenheit/Grad Celsius“ findet, so möge man

das nicht als Rückschritt betrachten; ihre Aufnahme wurde mehrfach wegen der amerikanischen Literatur befürwortet.

Im Austausch gegen andere Gebiete sind in diesem Jahre nach Umarbeitung wieder abgedruckt: „Radioaktivität“ (Swinne), „Molekeln mit Dipolstruktur“ (Falkenhagen), „Krystalle vom Diskontinuumsstandpunkt“ (Mark), „Geochemie“ (Laves) und „Metallographie“ (Fischbeck).

Besonders hingewiesen sei auf den Abschnitt „Gewerblicher Rechtsschutz“, in dem die neuen Gesetzesbestimmungen durch besonderen Druck hervorgehoben sind, sodaß eine schnelle Übersicht ermöglicht ist.

Viele der hier nicht erwähnten Tabellen sind durch neues Material ergänzt; dies gilt auch in besonderem Maße für die Statistik des Chemikerberufes (Scharf).

Von den Benutzern dieses Werkes im In- und Auslande sind zahlreiche Zuschriften eingegangen, die auf Fehler hinwiesen und neue Anregungen gaben. Diesen Helfern sowie allen Herren Mitarbeitern für ihre sachkundige Unterstützung meinen herzlichen Dank auszusprechen, ist mir eine erfreuliche Pflicht.

Aus dem jährlich erscheinenden Kalender ist nunmehr ein nach Bedarf erscheinendes Taschenbuch geworden. Das Kalendarium und damit die Notwendigkeit der Teilung in mehrere Bände ist entfallen, was eine Preissenkung ermöglicht hat.

Auch in der neuen Form wird das Werk ein unentbehrliches Hilfsmittel für jeden sein, der wissenschaftlich oder technisch mit Chemie zu tun hat.

Berlin, im November 1936.

**Der Herausgeber.**

# Inhalt des I. Teils<sup>1)</sup>.

Häufig gebrauchte Atom-, Radikal- und Molekulargewichte sowie deren Multipla.	Seite
Vorwort . . . . .	III
Inhaltsverzeichnis . . . . .	V
Deutsches und griechisches Alphabet . . . . .	2
Atomgewichte (1936) und Multipla . . . . .	3
Molekulargewichte . . . . .	6
Berechnung von Gewichts- und Maßanalysen . . . . .	8
Faktorentabelle . . . . .	9
Gekürzte Faktoren . . . . .	13
Äquivalentgewichte für Maßanalyse . . . . .	14
Indirekte Analyse . . . . .	16
Berechnung von gasometrischen Analysen . . . . .	19
Logarithmen . . . . .	25
$n, n^2, n^3, n\pi, \frac{1}{4}n^2\pi, \sqrt{n}, \sqrt[3]{n}$ . . . . .	29
Ausmessung von Flächen und Körpern . . . . .	32
Metrisches System . . . . .	35
Maß- und Gewichtssysteme des Auslandes . . . . .	37
Beziehungen der Energieeinheiten . . . . .	40
Beziehungen physikalischer Konstanten (Herz-Lorenz) . . . . .	41
<b>Dichten von Flüssigkeiten</b> . . . . .	45
Wasser, Quecksilber . . . . .	45—47
<b>Dichten von Lösungen</b> (Inhaltsverzeichnis S. 47) . . . . .	47
Technische Tafeln . . . . .	49
Ammoniak 49 — Kalilauge 50, 52 — Natronlauge 51, 52	
— Salzsäure 53 — Salpetersäure 55 — Schwefelsäure 61	
bis 67 — Ammoniumnitrat 68 — Färbereilösungen 68—70	
Allgemeine Tafeln . . . . .	71
Benutzungsvorschriften 72 — Temperatur- u. Kapillar-	
korrektur . . . . .	73
Anorganische Stoffe (s. Inhaltsverzeichnis S. 47) . . . . .	77
Organische Stoffe (s. Inhaltsverzeichnis S. 47) . . . . .	91
Nichtwässerige Lösungen . . . . .	101
Lösungen aus 3 Stoffen . . . . .	102
Wässrige Lösungen molarer Zusammensetzung . . . . .	103
Korrosion der Metalle (Schikorr) . . . . .	104
Zündtemperaturen und Zündgrenzen (Brückner) . . . . .	111
Rechenregeln und Rezepte . . . . .	115
Photographische Rezepte . . . . .	118
Normblätter für chemische Apparate . . . . .	119

<sup>1)</sup> Vgl. auch Sachverzeichnis am Schlusse von Teil III.

# CHEMIKER-TASCHENBUCH

Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen,  
Hüttenmänner, Industrielle, Mediziner und  
Pharmazeuten

Als Chemiker-Kalender begründet von  
**Dr. Rudolf Biedermann**

Fortgeführt von  
Professor Dr. **W. A. Roth**

Herausgegeben von  
Professor Dr. **I. Koppel**

---

*In drei Teilen*

---

59. unveränderte Auflage

---

Zweiter Teil



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1939

## Inhalt des II. Teils<sup>1)</sup>.

	Seite
I. Die wichtigsten Eigenschaften chemischer Stoffe . . . . .	1
Anorganische Stoffe (Koppel) . . . . .	1
Organische Stoffe (Skraup) . . . . .	58
Ringsysteme organischer Stoffe (Skraup) . . . . .	236
Trivialnamen chemisch-technischer Produkte . . . . .	238
II. Spezifische Gewichte . . . . .	244
Luft 244 — Gase und Dämpfe 247 — Elemente 248 —	
Eisensorten 250 — Werkstoffe 251 — Organische Flüssig-	
keiten 252 — Lösungen s. Teil I, S. 47 (Sonderverzeichnis)	
III. Löslichkeit (Koppel) . . . . .	253
Gase (Sonderverzeichnis) 253 — Flüssigkeiten 258 —	
Feste Stoffe (Sonderverzeichnis) 259	
IV. Analyse . . . . .	292
A. Qualitative anorganische Analyse (Geilmann) . . . . .	292
Prüfung der Reagenzien 292 — Trockenproben 297 —	
Prüfung auf schwer nachweisbare Elemente 302 —	
Analyse auf nassem Wege 302 — Typ. Rkk. 313 .	
B. Spezifische Nachweise (Feigl) . . . . .	320
C. Mikrochemische Analyse (Geilmann) . . . . .	328
Geräte 329 — Ausführung der Reaktionen 330 —	
Die wichtigsten Mikroreaktionen 331 — Qualitative	
Mikroanalysen 338	
D. Organische Reagenzien in der quantitativen Analyse	
anorganischer Stoffe (Feigl) . . . . .	345
E. Maßanalyse (Koppel) . . . . .	353
Einleitung 353 — Maßflüssigkeiten 355 — Neutrali-	
sationsmethoden 357 — Fällungsmethoden 365 —	
Oxydations-Reduktionsmethoden 368 — Leitver-	
mögenstittation 375 — Potentiometrische Titration 377	
F. Gasanalyse (Brückner) . . . . .	380
Qualitative Gasuntersuchung 380 — Quantitative	
Gasanalyse 383 — Gasvolumetrische Methoden 391	
G. Elektroanalyse (Geilmann) . . . . .	393
H. Organische Elementaranalyse (Geilmann) . . . . .	397
I. Toxikologisch-chemische Untersuchungen (Behrens,	
Grabe) . . . . .	403
V. Technisch-chemische Untersuchungen . . . . .	412
I. Allgemeine Untersuchungen (Rüsberg-Schlenker) . . . . .	412
a) Registrierapparate 412 — b) Stoffmengen 413 —	
c) Zug, Druck, Geschwindigkeit, Durchfluß 415 —	
d) Spezifische Gewichte 422 — e) Temperatur 423 —	
f) Probenahme 426 — g) Brennstoffe 431 —	
h) Schmiermittel 456 — i) Wasser, Abwasser 460 —	
k) Wärme- und Kälteisolierungen 472 — l) Dampf-	
kesselüberwachung 474	
II. Metalle . . . . .	475
Eisen (Corleis) 475 — Nichtisenmetalle (Rüs-	
berg-Schlenker) 485 — Aluminium 485 — Kupfer	
487 — Blei 491 — Zink 493 — Weißmetalle 495	
III. Anorganische Großindustrie (Rüsberg-Schlenker) . . . . .	498
Industrie des Schwefels . . . . .	498
Schwefelsäure 498 — Sulfat und Salzsäure 512 —	
Schwefelnatrium und Thiosulfat (Sulfit) 514	

<sup>1)</sup> Vgl. auch Sachverzeichnis am Schlusse von Teil III.

	Seite
Industrie des Stickstoffs . . . . .	517
Ammoniak 517 — Salpeter 520 — Salpetersäure 522	
— Kalkstickstoff 523 — Erzeugnisse der Luftstickstoffindustrie 525	
Industrie der Alkalien . . . . .	526
Ammoniak soda 526 — Kaustische Soda 533	
Industrie der Kalisalze . . . . .	534
Industrie des Chlors . . . . .	537
Chlor 537 — Chlorkalk 540 — Bleichlaugen 542	
Industrie des Fluors . . . . .	542
Industrie der Tonerde . . . . .	545
Düngemittel . . . . .	548
Stickstoffhaltige Düngemittel 548 — Kalihaltige Düngemittel 549 — Phosphatdüngemittel 549	
Agrikulturchemische Untersuchungen (Giesecke) . . . . .	554
Mineralboden 554 — Humusboden 563 — Luft 564 — Pflanzen 565	
Keramik (Ludwig) s. Chem.-Kal. 1936, II, 556	
Mörtelstoffe und Zemente (Goslich) s. Chem.-Kal. 1936, II, 576	
Glas (Schmidt) s. Chem.-Kal. 1936, II, 583	
Keramische Erzeugnisse für besondere Beanspruchungen (Ryschkewitsch) . . . . .	567
Sprengstoffe und Zündmittel (Naoúm) . . . . .	570
Begriffsbestimmung 570 — Chemische Grundlagen 571 — Rohstoffe 572 — Chemisch-physikalische und analytische Prüfung 573 — Sprengtechnische Bewertung 579	
IV. Industrien organischer Stoffe . . . . .	585
Ätherische Öle und Riechstoffe (Bournot) s. Chem. Kal. 1936, II, 593	
Fette, Wachse, Harze, Bitumina (Lüdecke) . . . . .	585
Allgemeine Prüfung 586 — Chemische Prüfung 588 — Bestimmung einzelner Bestandteile 590 — Wachse 593 — Harze, Bitumina 596 — Seifen 600 — Konsistente Fette 604 — Wasserlösliche Öle 605 — Kerzenmaterial 605 — Gehärtete Öle, Firnisse 606 — Lacke 607 — Kennzahlen 609 — Schrifttum 608	
Papier, Zellstoff, Kunstseide (Rein) s. Chem.-Kal. 1936 II, 616	
Färberei und Textilveredlung (Rein) s. Chem.-Kal. 1935, II, 622	
Zucker und zuckerhaltige Produkte (Zablinsky) . . . . .	613
Rohzucker 613 — Melasse 622	
Kautschuk, Guttapercha, Balata (Meyerheim), s. Chem.-Kal. 1935, II, 643	
Gärungsgewerbe (Kulka) s. Chem.-Kal. 1936, II, 644	
Kunststoffe (Rein) . . . . .	631
Übersicht 631 — Typentafel 633 — Physikalische Prüfung 634 — Elektrische Prüfung 637 — Chemische Prüfung 638 — Konstanten von Weichmachern 640	
Lösungsmittel (Wolff) . . . . .	642
Physiologische Chemie (Bona) . . . . .	653
Harn 653 — Blut 662 — Milch 688 — Magensaft 691 — Fermente 692 — Nahrungs- und Genußmittel 699 — Vitamine 702	
Vergiftungen (Behrens) . . . . .	713
Giftige Gase und Dämpfe 713 — Sonstige Gifte 715 — Behandlung und Schutz vor Vergiftungen 718	

# CHEMIKER-TASCHENBUCH

Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen,  
Hüttenmänner, Industrielle, Mediziner und  
Pharmazeuten

Als Chemiker-Kalender begründet von  
Dr. **Rudolf Biedermann**

Fortgeführt von  
Professor Dr. **W. A. Roth**

Herausgegeben von  
Professor Dr. **I. Koppel**

---

*In drei Teilen*

---

59. unveränderte Auflage

---

Dritter Teil



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1939

## Inhalt des III. Teils.

	Seite
<b>I. Aufbau der Materie (Swinne) . . . . .</b>	<b>1</b>
1. Atome (Sonderverzeichnis S. 1) . . . . .	1
2. Chemische Verbindungen (Sonderverzeichnis S. 51) . . . . .	51
<b>II. Physik und physikalische Chemie . . . . .</b>	<b>91</b>
1. Mathematik . . . . .	91
Arithmetische Sätze 91 — Logarithmen 93 — Rechen- schleier 94 — Werte für $\pi$ 98 — Trigonometrische Tafel 98	
2. Maß und Gewicht . . . . .	101
Metrisches System, s. Teil I, 35 — Maßsysteme von Großbritannien und USA., s. Teil I, 37 — Mecha- nische Maßeinheiten 101 — Mechanisches Wärme- äquivalent 103	
3. Spezifische Gewichte . . . . .	104
Feste Körper 104 — Flüssigkeiten 106 — Gase 107 — Gasgesetze 108 — Dampfdichten 109 — Aräometer 112 — Verdünnung von Lösungen 114	
4. Ausdehnung (Koppel) . . . . .	116
Elemente 116 — Legierungen 117 — Anorganische Stoffe 118 — Werkstoffe 118 — Organische Flüssig- keiten 119 — Kub. Ausdehnung: Wasser 120 — Gase (Gasgesetze) 120 — Gase (Zustandsgleichung) 122	
5. Oberflächenspannung (Koppel) . . . . .	123
Einführung 123 — Tabellen 125 — Parachor 126	
6. Innere Reibung (Koppel) . . . . .	127
Einführung 127 — Tabellen 130	
7. Eudiometrie (Reduktion der Gasvolumina) . . . . .	133
8. Barometrie . . . . .	135
Korrektur des Barometers auf 0° 135 — wegen Kapillardepression 136 — wegen Höhe 136	
9. Thermometrie . . . . .	137
Vergleich der Skalen 137 — Korrektur für heraus- ragenden Faden 138 — Luftthermometer, Pyrometer 138 — Eichwerte 142	
10. Änderung des Aggregatzustandes . . . . .	143
<i>Erläuterungen:</i>	
Schmelzen, Umwandlung (Polymorphie) 143 — Sieden, Verdampfen 144 — Löslichkeit 145	
<i>Tabellen:</i>	
Gefrierpunkte von Lösungen 150 — Kältemischungen 152 — Siedepunkte des Wassers 154 — wässriger Salzlösungen 154 — Bäder konstanter Temperatur 156	

	Seite
Dampfspannung: Wasser 156 — Quecksilber 159 — Schwefel 161 — Organische Flüssigkeiten 161 — Verflüssigte Gase 160 — Schwefelsäure 165 — Ammoniak 164 — Kritische Erscheinungen 166	
11. Atom- und Molekulargewicht . . . . .	167
Einführung 167 — Bestimmung von Atomgewichten 167 — Bestimmung des Molekulargewichtes von Gasen 169 — der gelösten Stoffe 171 — Molekulargewicht aus Dampfdruck 172 — aus Siedepunkten 172 — aus Gefrierpunkten 175	
12. Kinetische Gastheorie . . . . .	179
Gasgesetze 180 — Gleichverteilung, spezifische Wärme 180 — Stoßzahl 181 — Freie Weglänge 181 — Diffusion und Wärmeleitung 182 — Loschmidt'sche Zahl 183 — Geschwindigkeits- und Energieverteilung 184	
13. Reaktionskinetik und Katalyse . . . . .	186
Formale Gesetze der Reaktionskinetik 186 — Berechnung und Versuchsmethodik 187 — Reaktionskinetik vom Standpunkt der kinetischen Theorie 188 — Gasreaktionen 188 — Elementarreaktionen 193 — Kettenreaktionen 194 — Reaktionen in Lösungen 195 — Katalyse 197 — Theorie 197 — Anwendung in der chemischen Technik 200	
14. Chemische Thermodynamik (Wohl) . . . . .	208
Isotherme Prozesse 209 — Isotherme isobare Prozesse 211 — Chem. Rkk. 212 — Affinität, Standardbildungsarbeit 214 — Aktivität, Aktivitätskoeffizient 216 — Gebrauch der Grundwerte der Affinität 219 — Starke Elektrolyte 224 — Schwache Elektrolyte 226 — Variable Temperatur, Wärmetönung 228 — Entropie 229 — Entropiebestimmung 235 — Tabelle der Standardwerte 237	
15. Chemisches Gleichgewicht (Koppel) . . . . .	241
Homogenes Gleichgewicht 242 — Massenwirkung 243 — Reaktionsisochore 245 — Chemische Affinität 247 III. Hauptsatz 247 — Dissoziation 249 — Untersuchungsmethoden 250 — Tabellen 251 — Heterogenes Gleichgewicht 255 — Phasenregel 256 — Systematik 260 — Tabellen 261	
16. Radioaktivität (Swinne) . . . . .	265
Radioaktive Elemente 265 — Zerfallskonstante 266 — Aktivitätskurven 267 — Meßmethoden 269 — Normalen 270	
17. Kolloidchemie (Deutsch, Lindau) . . . . .	275
Kolloider Zustand 275 — Eigenschaften der Kolloide 277 — Kolloides Gleichgewicht 287	

	Seite
18. Wärmelehre . . . . .	294
Thermische Meßmethoden 294 — Spezifische Wärme 302 — Gesetze von Dulong-Petit und Neumann-Kopp 303 — Theorie 304 — Tabellen für Elemente 307 — für anorganische Verbindungen 311 — für organische Verbindungen 314 — für Werkstoffe 315 — für Flüssigkeiten 316 — für Lösungen 319 — für Gase 321 — Wärmeleitvermögen 326	
19. Thermochemie (Koppel) . . . . .	330
Thermochemische Rechnungen 330 — Latente Wärmen 334 — Schmelzwärmen 334 — Verdampfungswärmen 335 — Lösungswärmen 338 — Verdünnungswärmen 343 — Bildungswärmen 344 — von Gasmolekeln 346 — von Metalloidverbindungen 347 — von Metallverbindungen 351 — von Salzen in Lösungen 365 — von Hydraten 367 — Verbrennungswärmen von organischen Stoffen 369 — von Heizmaterialien 374	
Umwandlungswärmen 363	
20. Optik . . . . .	376
Spektroskopie (Rabinowitsch) . . . . .	376
Lichtwelle, Lichtquant. 376 — Quellen der Strahlung 377 — Spektrallinien 378 — Darstellung der Spektren 379 — Optische Atomspektren 379 — Ionisierungsspannungen 381 — Röntgenspektren 385 — Molekülspektren 387 — Ramanspektren 387 — Spektren zweiatomiger Moleküle 388 — mehratomiger Moleküle 394 — Atomanordnung in Molekülen 396	
Optische Spektralanalyse (Scheibe, Limmer) 397	
Allgemeines 397 — Emissionsspektralanalyse 398 — Spektralapparate 401 — Analysenmethoden 403 — Tabellen der Emissionslinien 405 — Fluoreszenzanalyse 408 — Absorptionsspektralanalyse 409 — Definitionen, Gesetze 409 — Anwendungen 411 — Methoden 412 — Kolorimetrie 421	
Chemische Analyse mit Röntgenstrahlen (v. Hevesy) s. Chem.-Kal. 1936, III, 413	
Temperaturstrahlung (Koppel) . . . . .	425
Lichtbrechung (Koppel) . . . . .	427
Refraktometer 428 — Interferometer 430 — Molar- und Atomrefr. 431 — Tabellen 432 — für Gase und Dämpfe 433 — für feste Stoffe 434 — für reine Flüssigkeiten 438 — für Lösungen 441	
Drehung der Polarisationssebene s. Chem.-Kal. 1936, III, 439	
Stereochemie s. Chem.-Kal. 1936, III, 447	
Photochemie und Photographie (Kellermann) . . .	444

	Seite
21. Elektrochemie . . . . .	459
Einheiten, Grundgesetze, Meßmethoden 459 — Elektrolyse 464 — Elektrolytische Dissoziation 466 — Moderne Theorien der Ionisation (Falkenhagen) 480 — Dissoziationsgrad 489 — Leitvermögen von Elektrolyten 491 — Dissoziationskonstante schwacher Elektrolyte 411 — Überführungszahlen 503 — Dielektrizitätskonstante 506 — Molekeln mit Dipolstruktur (Falkenhagen) 510 — Elektroden und Elemente 519 — Messung der EMK. 523 — Normalpotentiale 525 — Elektronenröhren (Lorenz), s. Chem.-Kal. 1935, III, 511	
22. Magnetismus (Kußmann) . . . . .	531
Grundbegriffe 531 — Gesetzmäßigkeiten 533 — Theorien 536 — Meßmethoden 539	
III. Verschiedene Gebiete . . . . .	540
23. Krystallographie, Mineralogie, Petrographie . . . . .	540
Krystalle vom Diskontinuumsstandpunkt (Mark) . . . . .	540
Punktgitter 542 — Makroskopische Symmetrieelemente 543 — Mikroskopische Symmetrieelemente 549 — Krystalsysteme, Bravaisgitter 554 — Bezeichnung von Punkten, Geraden, Ebenen im Raum 557 — Wichtige Formeln 558 — Überblick 559	
Methoden der Röntgenstrahlbeugung an Molekeln und Krystallen (Mark), s. Chem.-Kal. 1934, III, 525	
Ergebnisse der Strukturanalyse von Krystallen (Mark), s. Chem.-Kal. 1935, III, 528	
Mineralien (Kalb) s. Chem.-Kal. 1936, III, 539	
Gesteine (Barth) s. Chem.-Kal. 1936, III, 557	
Geochemie (Laves) . . . . .	561
Aufbau der Erde 561 — Vorgänge bei der Verteilung der Elemente 563 — Geochemie und Häufigkeit der Elemente 566	
24. Metallographie (Fischbeck) . . . . .	567
Schrifttum 567 — Gefüge der Metalle 568 — Zustandsdiagramm 569 — Thermische Analyse 572 — Fe-C-Legierungen 573 — Cu-Zn-Legierungen 576 — Gitterbau der Metalle 577 — Verformung und Rekristallisation 577 — Ausscheidungshärtung 579	
25. Gewerblicher Rechtsschutz . . . . .	580
26. Wirtschaft und Statistik, s. Chem.-Kal. 1927, III, 580; 1928, III, 514; 1929, III, 575; 1930, III, 598; 1931, III, 590; 1932, III, 593; 1933, III, 604; 1934, III, 584; 1935, III, 576	
Statistisches über Beruf und Berufsaussichten der Chemiker (Scharf) . . . . .	597
Sachverzeichnis . . . . .	601

**Die wichtigsten Hilfstabellen**

für

**das Laboratorium.**

---

## Deutsches Alphabet.

### Druckschrift.

A a B b C c D d E e F f G g  
H h I i J j K k L l M m N n O o  
P p Q q R r S s T t U u V v  
W w X x Y y Z z

### Sütterlinschrift.

Aa Bb Ll Dd Ee Ff Gg Hh Ii Jj  
Kk Ll Mm Nn Oo Pp Qq Rr  
Ss Tt Uu Vv Ww Xx Yy Zz  
1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

## Griechisches Alphabet.

A α	B β	Γ γ	Δ δ	E ε	Z ζ	H η	Θ θ
Alpha,	Beta,	Gamma,	Delta,	Epsilon,	Zeta,	Eta,	Theta,
I ι	K κ	Λ λ	M μ	N ν	Ξ ξ	Ο ο	Π π
Iota,	Kappa,	Lambda,	My,	Ny,	Xi,	Omikron,	Pi,
P ρ	Σ σ	T τ	Υ υ	Φ φ	X χ	Ψ ψ	Ω ω
Rho,	Sigma,	Tau,	Ypsilon,	Phi,	Chi,	Psi,	Omega

### (I) Praktische Atomgewichte

(für das Jahr 1936; Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie).

(Period. Syst. s. Teil III, S. 13.)

Ordnungszahl und Name	Sym- bol	Atom- gewicht	Ordnungszahl und Name	Sym- bol	Atom- gewicht
13. Aluminium	Al	26,97	10. Neon . . . .	Ne	20,183
51. Antimon . .	Sb	121,76	28. Nickel . . .	Ni	58,69
18. Argon . . . .	Ar	39,944	41. Niob . . . .	Nb	92,91
33. Arsen . . . .	As	74,91	76. Osmium . .	Os	191,5
56. Barium . . .	Ba	137,36	46. Palladium .	Pd	106,7
4. Beryllium . .	Be	9,02	15. Phosphor . .	P	31,02
82. Blei . . . . .	Pb	207,22	78. Platin . . .	Pt	195,23
5. Bor . . . . .	B	10,82	59. Praseodym	Pr	140,92
35. Brom . . . .	Br	79,916	91. Protakti- nium . . . . .	Pa	231
48. Cadmium . .	Cd	112,41	80. Quecksilber	Hg	200,61
55. Cäsium . . .	Cs	132,91	88. Radium . . .	Ra	226,05
20. Calcium . . .	Ca	40,08	86. Radon . . . .	Rn	222
71. Cassiopeium	Cp	175,0	75. Rhenium . .	Re	186,31
58. Cer . . . . .	Ce	140,13	45. Rhodium . .	Rh	102,91
17. Chlor . . . .	Cl	35,457	37. Rubidium . .	Rb	85,44
24. Chrom . . . .	Cr	52,01	44. Ruthenium	Ru	101,7
66. Dysprosium	Dy	162,46	62. Samarium . .	Sm	150,43
26. Eisen . . . .	Fe	55,84	8. Sauerstoff . .	O	16,000
86. Emanation	s. Radon		21. Scandium . .	Sc	45,10
68. Erbium . . .	Er	167,64	16. Schwefel . .	S	32,06
63. Europium . .	Eu	152,0	34. Selen . . . .	Se	78,96
9. Fluor . . . . .	F	19,000	47. Silber . . .	Ag	107,880
64. Gadolinium	Gd	157,3	14. Silicium . . .	Si	28,06
31. Gallium . . .	Ga	69,72	7. Stickstoff . .	N	14,008
32. Germanium	Ge	72,60	38. Strontium . .	Sr	87,63
79. Gold . . . . .	Au	197,2	73. Tantal . . .	Ta	180,88
72. Hafnium . . .	Hf	178,6	52. Tellur . . . .	Te	127,61
2. Helium . . . .	He	4,002	65. Terbium . . .	Tb	159,2
67. Holmium . .	Ho	163,5	81. Thallium . .	Tl	204,39
49. Indium . . .	In	114,76	90. Thorium . . .	Th	232,12
77. Iridium . . .	Ir	193,1	69. Thulium . . .	Tm	169,4
53. Jod . . . . .	J	126,92	22. Titan . . . . .	Ti	47,90
19. Kalium . . . .	K	39,096	92. Uran . . . . .	U	238,14
27. Kobalt . . . .	Co	58,94	23. Vanadin . . .	V	50,95
6. Kohlenstoff	C	12,00	1. Wasserstoff	H	1,0078
36. Krypton . . .	Kr	83,7	83. Wismut . . .	Bi	209,00
29. Kupfer . . . .	Cu	63,57	74. Wolfram . . .	W	184,0
57. Lanthan . . .	La	138,92	54. Xenon . . . .	X	131,3
3. Lithium . . . .	Li	6,940	70. Ytterbium . .	Yb	173,04
12. Magnesium	Mg	24,32	39. Yttrium . . .	Y	88,92
25. Mangan . . . .	Mn	54,93	30. Zink . . . . .	Zn	65,38
42. Molybdän . .	Mo	96,0	50. Zinn . . . . .	Sn	118,70
11. Natrium . . .	Na	22,997	40. Zirkonium . .	Zr	91,22
60. Neodym . . .	Nd	144,27			

(2) Multipla der wichtigsten Atomgewichte und deren Logarithmen.

Element	Symbol	1	2	3	4	5	6	7	8	9	log A.-G.
		0-00000	0-30103	0-47712	0-60206	0-69897	0-77815	0-84510	0-90309	0-95424	
Aluminium ...	Al	26-97	53-94	80-91	107-88	134-85	161-82	188-79	215-76	242-73	1-43088
Barium .....	Ba	137-36	274-72	412-08	549-44	686-80	824-16	961-52	1098-88	1236-24	2-13786
Brom .....	Br	79-916	159-832	239-748	319-664	399-580	479-496	559-412	639-328	719-244	1-90264
Calcium .....	Ca	40-08	80-16	120-24	160-32	200-40	240-48	280-56	320-64	360-72	1-60293
Chlor .....	Cl	35-457	70-914	106-371	141-828	177-285	212-742	248-199	283-656	319-113	1-54970
Eisen .....	Fe	55-84	111-68	167-52	223-36	279-20	335-04	390-88	446-72	502-56	1-74695
Fluor .....	F	19-00	38-00	57-00	76-00	95-00	114-00	133-00	152-00	171-00	1-27875
Jod .....	J	126-92	253-84	380-76	507-68	634-60	761-52	888-44	1015-36	1142-28	2-10353
Kalium .....	K	39-096	78-192	117-288	156-384	195-480	234-576	273-672	312-768	351-864	1-59214
Kohlenstoff ...	C	12-00	24-00	36-00	48-00	60-00	72-00	84-00	96-00	108-00	1-07918
Magnesium ...	Mg	24-32	48-64	72-96	97-28	121-60	145-92	170-24	194-56	218-88	1-38596
Natrium .....	Na	22-997	45-994	68-991	91-988	114-985	137-982	160-979	183-976	206-973	1-36167
Phosphor .....	P	31-02	62-04	93-06	124-08	155-10	186-12	217-14	248-16	279-18	1-49164
Sauerstoff ...	O	16-000	32-000	48-000	64-000	80-000	96-000	112-000	128-000	144-000	1-20412
Schwefel .....	S	32-06	64-12	96-18	128-24	160-30	192-36	224-42	256-48	288-54	1-50596
Silber .....	Ag	107-880	215-76	323-64	431-52	539-40	647-28	755-16	863-04	970-92	2-03294
Silicium .....	Si	28-06	56-12	84-18	112-24	140-30	168-36	196-42	224-48	252-54	1-44809
Stickstoff .....	N	14-008	28-016	42-024	56-032	70-040	84-048	98-056	112-064	126-072	1-14638
Wasserstoff ...	H	1-008	2-016	3-024	4-032	5-040	6-048	7-056	8-064	9-072	0-00346
		0-00000	0-30103	0-47712	0-60206	0-69897	0-77815	0-84510	0-90309	0-95424	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	

### (3) Höhere Multipla einiger Atomgewichte und deren Logarithmen.

n =	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	log A.-G.
log n =	1-04189	1-07918	1-11894	1-14613	1-17609	1-20412	1-23045	1-25527	1-27875	1-30108	
Chlor . . . . . Cl	390-06	423-52	460-98	496-44	531-90	567-36	602-82	638-28	673-74	709-20	1-54974
Kohlenstoff. C	132-00	144-00	156-00	168-00	180-00	192-00	204-00	216-00	228-00	240-00	1-07918
Sauerstoff . O	176-000	192-000	208-000	224-000	240-000	256-000	272-000	288-000	304-000	320-000	1-20412
Stickstoff . N	154-088	168-036	182-104	196-112	210-120	224-128	238-136	252-144	266-152	280-160	1-14698
Wasserstoff. H	11-088	12-096	13-104	14-112	15-120	16-128	17-136	18-144	19-152	20-160	0-00846
n =	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	log A.-G.
log n =	1-32222	1-34242	1-36173	1-38021	1-39794	1-41497	1-43136	1-44716	1-46240	1-47712	
Kohlenstoff. C	252-00	264-00	276-00	288-00	300-00	312-00	324-00	336-00	348-00	360-00	1-07918
Sauerstoff. O	336-000	352-000	368-000	384-000	400-000	416-000	432-000	448-000	464-000	480-000	1-20412
Wasserstoff. H	21-168	22-176	23-184	24-192	25-200	26-208	27-216	28-224	29-232	30-240	0-00846
n =	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	log A.-G.
log n =	1-49136	1-50515	1-51851	1-53148	1-54407	1-55630	1-56820	1-57978	1-59106	1-60206	
Kohlenstoff. C	372-00	384-00	396-00	408-00	420-00	432-00	444-00	456-00	468-00	480-00	1-07918
Wasserstoff. H	31-248	32-256	33-264	34-272	35-280	36-288	37-296	38-304	39-312	40-320	0-00846
n =	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	log A.-G.
log n =	1-61278	1-62325	1-63347	1-64345	1-65321	1-66276	1-67210	1-68124	1-69020	1-69897	
Kohlenstoff. C	492-00	504-00	516-00	528-00	540-00	552-00	564-00	576-00	588-00	600-00	1-07918
Wasserstoff. H	41-328	42-336	43-344	44-352	45-360	46-368	47-376	48-384	49-392	50-400	0-00846

**(4) Molekulargewichte einiger analytisch wichtiger Verbindungen und deren Logarithmen.**

Verbindung	Mol.-Gewicht	log	Verbindung	Mol.-Gewicht	log
<i>Aluminium</i>	26.97	1.4309	CrO <sup>3</sup>	100.01	2.0000
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> [Al]	101.94	2.0083	s. auch Barium und Blei		
AlPO <sup>4</sup>	122.01	2.0864	<i>Eisen</i> Fe	55.84	1.7470
<i>Antimon</i> Sb	121.8	2.0857	FeO	71.84	1.8564
Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	291.6	2.4648	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	159.68	2.2033
Sb <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	339.8	2.5312	FePO <sup>4</sup>	150.88	2.1786
Sb <sup>3</sup> O <sup>4</sup>	307.6	2.4880	<i>Fluor</i> F	19.00	1.2788
Sb <sup>3</sup> S <sup>5</sup>	404.0	2.6064	CaF <sup>2</sup>	78.07	1.8925
<i>Arsen</i> As	74.91	1.8746	HF	20.01	1.3013
Mg <sup>2</sup> As <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	310.56	2.4921	BaSiF <sup>6</sup>	279.5	2.4464
As <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	197.82	2.2963	SiF <sup>4</sup>	104.06	2.0173
As <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	246.00	2.3909	H <sup>3</sup> SiF <sup>6</sup>	144.08	2.1586
As <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	229.82	2.3613	<i>Jod</i> J	126.92	2.1031
As <sup>2</sup> S <sup>5</sup>	310.12	2.4915	AgJ	234.80	2.3707
<i>Barium</i> Ba	137.4	2.1380	HJ	127.93	2.1010
BaCl <sup>2</sup>	208.3	2.3187	PdJ <sup>2</sup>	360.6	2.5570
BaSO <sup>4</sup>	233.4	2.3681	TlJ	331.3	2.5202
BaO	153.4	2.1858	<i>Kalium</i> K	39.10	1.5922
BaCO <sup>3</sup>	197.4	2.2954	K <sup>2</sup> O	94.20	1.9741
BaSiF <sup>6</sup>	279.5	2.4464	KCl	74.56	1.8725
BaCrO <sup>4</sup>	253.4	2.4038	K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	174.27	2.2412
<i>Blei</i> Pb	207.2	2.3164	K <sup>2</sup> PtCl <sup>6</sup>	486.2	2.6868
PbSO <sup>4</sup>	303.3	2.4819	KClO <sup>4</sup>	138.56	2.1416
PbO	223.2	2.3487	<i>Kobalt</i> Co	58.94	1.7704
PbS	239.3	2.3789	CoO	74.94	1.8747
PbO <sup>2</sup>	239.2	2.3788	Co <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	240.82	2.3817
PbCrO <sup>4</sup>	323.2	2.5095	CoK <sup>2</sup> (NO <sup>3</sup> ) <sup>6</sup>	452.29	2.6554
<i>Bor</i> B	10.82	1.0342	CoSO <sup>4</sup>	155.01	2.1904
B <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	69.64	1.8429	<i>Kohlenstoff</i>	12.00	1.0792
<i>Brom</i> Br	79.92	1.9027	CO <sup>2</sup>	44.00	1.6435
AgBr	187.80	2.2737	CN	26.01	1.4151
<i>Cadmium</i> Cd	112.4	2.0508	CO	28.00	1.4472
CdO	128.4	2.1086	<i>Kupfer</i> Cu	63.57	1.8033
CdS	144.5	2.1599	CuO	79.57	1.9008
CdSO <sup>4</sup>	208.5	2.3191	Cu <sup>2</sup> O	143.14	2.1558
<i>Calcium</i> Ca	40.08	1.6030	Cu <sup>2</sup> S	159.21	2.2020
CaO	56.08	1.7488	Cu <sup>2</sup> (CNS) <sup>2</sup>	243.29	2.3861
CaSO <sup>4</sup>	136.14	2.1340	<i>Lithium</i> Li	6.94	0.8414
CaCO <sup>3</sup>	100.08	2.0003	Li <sup>2</sup> O	29.88	1.4754
<i>Cerium</i> Ce	140.1	2.1464	LiCl	42.40	1.6274
Ce <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	328.2	2.5161	Li <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	109.95	2.0412
CeO <sup>2</sup>	172.1	2.2358	<i>Magnesium</i>	24.32	1.3860
<i>Chlor</i> Cl	35.46	1.5497	MgO [Mg]	40.32	1.6055
AgCl	143.34	2.1564	Mg <sup>2</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	222.72	2.3478
HCl	36.47	1.5619	Mg <sup>2</sup> As <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	310.56	2.4921
<i>Chrom</i> Cr	52.01	1.7161	MgSO <sup>4</sup>	120.39	2.0806
Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	152.02	2.1819			

Verbindung	Mol.-Gewicht	log	Verbindung	Mol.-Gewicht	log
<i>Mangan</i> Mn	54.93	1.7398	SiF <sup>6</sup>	104.06	2.0173
MnO	70.93	1.8508	H <sup>2</sup> SiF <sup>6</sup>	144.08	2.1586
MnO <sup>2</sup>	86.93	1.9392	BaSiF <sup>6</sup>	279.5	2.4464
Mn <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	228.79	2.3594	<i>Stickstoff</i> N	14.008	1.1464
MnSO <sup>4</sup>	151.00	2.1790	HNO <sup>3</sup>	63.016	1.7995
MnS	87.00	1.9395	N <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	76.016	1.8809
Mn <sup>2</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	283.94	2.4532	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	108.016	2.0335
<i>Molybdän</i> Mo	96.0	1.9823	NH <sup>3</sup>	17.032	1.2313
MoO <sup>3</sup>	144.0	2.1584	NH <sup>4</sup> Cl	53.50	1.7284
MoS <sup>2</sup>	160.1	2.2044	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	132.15	2.1211
<i>Natrium</i> Na	23.00	1.3617	NO	30.008	1.4772
Na <sup>2</sup> O	62.00	1.7924	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> PtCl <sup>6</sup>	444.0	2.6474
NaCl	58.46	1.7669	<i>Strontium</i> Sr	87.6	1.9425
Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	142.07	2.1525	SrO	103.6	2.0154
Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	106.00	2.0253	SrCO <sup>3</sup>	147.6	2.1691
<i>Nickel</i> Ni	58.69	1.7686	SrSO <sup>4</sup>	183.7	2.2641
NiO	74.69	1.8732	<i>Thallium</i> Tl	204.4	2.3107
NiSO <sup>4</sup>	154.75	2.1896	TlJ	331.3	2.5202
<i>Phosphor</i> P	31.02	1.4916	Tl <sup>2</sup> PtCl <sup>4</sup>	816.8	2.9121
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	142.04	2.1524	<i>Thorium</i> Th	232.1	2.3657
Mg <sup>2</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	222.68	2.3477	ThO <sup>2</sup>	264.1	2.4218
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> PO <sup>4</sup> .12			<i>Titan</i> Ti	47.90	1.6803
MoO <sup>3</sup>	1877.2	3.2735	TiO <sup>2</sup>	79.90	1.9026
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . 24			<i>Uran</i> U	238.2	2.3769
MoO <sup>3</sup>	3598.1	3.5561	UO <sup>2</sup>	270.2	2.4317
FePO <sup>4</sup>	150.86	2.1786	U <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	842.6	2.9256
Ag <sup>3</sup> PO <sup>4</sup>	418.66	2.6219	U <sup>2</sup> P <sup>2</sup> O <sup>11</sup>	714.5	2.8540
<i>Platin</i> Pt	195.2	2.2905	Na <sup>2</sup> U <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	634.4	2.8024
K <sup>2</sup> PtCl <sup>6</sup>	486.2	2.6868	<i>Vanadin</i> V	50.95	1.7071
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> PtCl <sup>6</sup>	444.0	2.6474	V <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	181.9	2.2598
<i>Quecksilber</i>	200.6	2.3023	<i>Wasserstoff</i>	1.008	0.0035
HgO [Hg]	216.6	2.3357	H <sup>2</sup> O [H]	18.016	1.2557
HgS	232.7	2.3668	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	34.016	1.5317
Hg <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	472.1	2.6740	<i>Wismut</i> Bi	209.0	2.3202
<i>Schwefel</i> S	32.06	1.5059	Bi <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	466.0	2.6684
SO <sup>2</sup>	64.06	1.8066	Bi <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	514.2	2.7111
SO <sup>3</sup>	80.06	1.9034	<i>Wolfram</i> W	184.0	2.2648
BaSO <sup>4</sup>	233.42	2.3681	WO <sup>3</sup>	232.0	2.3655
H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	98.08	1.9916	<i>Zink</i> Zn	65.38	1.8154
H <sup>2</sup> S	34.08	1.5325	ZnO	81.38	1.9105
<i>Silber</i> Ag	107.88	2.0329	ZnS	97.44	1.9887
AgCl	143.34	1.1564	Zn <sup>2</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	304.82	2.4840
AgBr	187.80	2.2737	<i>Zinn</i> Sn	118.7	2.0745
Ag <sup>2</sup> S	247.83	2.3942	SnO	134.7	2.1294
AgJ	234.80	2.3707	SnO <sup>2</sup>	150.7	2.1781
AgCN	133.89	2.1268	<i>Zirkon</i> Zr	91.2	1.9600
AgSCN	165.96	2.2200	ZrO <sup>2</sup>	123.2	2.0906
Ag <sup>2</sup> PO <sup>4</sup>	418.68	2.6219			
<i>Silicium</i> Si	28.06	1.4481			
SiO <sup>2</sup>	60.06	1.7786			

## (5) Berechnung von Gewichts- und Maßanalysen.

Gesucht ist der Gehalt einer Substanz an einem bestimmten Bestandteil. Alsdann sind drei Fälle möglich:

A. Der Bestandteil wird in der gesuchten Form zur Wägung gebracht, z. B.  $\text{SiO}_2$  bei der Analyse von Silikaten, Metalle bei der Elektrolyse. Bei  $g$  Gramm Einwaage sei  $a$  die zur Wägung gebrachte Menge des betr. Bestandteils, alsdann ist der Prozentgehalt an diesem:  $P = 100 \cdot a/g$ ;  $\log P = \log a + 2 - \log g$ . Berechnung mit dem Rechenschleber s. Teil III, S. 94.

B. Der betr. Bestandteil wird in einer anderen Form zur Wägung gebracht als er in der betr. Substanz vorhanden oder als gefragt ist (z. B. Cl als  $\text{AgCl}$ , Stickstoff in Form von Pt als Glührückstand von Platinsalmiak). Alsdann ist das Gewicht der gewogenen Substanz mit Hilfe eines Faktors  $f$  auf dasjenige der gesuchten Substanz umzurechnen.  $f$  ist der Quotient aus dem Molekulargewicht der gesuchten Substanz und dem der gewogenen. Der gefragte Prozentgehalt ist demnach  $P = 100 \cdot a \cdot f/g$ ,  $\log P = \log a + \log f + 2 - \log g$ .

C. Man arbeitet maßanalytisch, bestimmt z. B. nach Kjeldahl Stickstoff als Ammoniak. In diesem Fall ist keinerlei Umrechnung von  $\text{NH}_3$  auf N nötig (wie sie Anfänger fast regelmäßig vornehmen!); vielmehr berechnet man aus den verbrauchten  $\text{cm}^3$  Säure direkt den Prozentgehalt an Stickstoff. Bei  $g$  Gramm Einwaage seien  $a \text{ cm}^3$   $n$ -fach äquivalentnormaler Säure verbraucht, alsdann ist  $P = a \cdot n \cdot 14 \cdot 008/10 g$ ;  $\log P = \log a + \log n + \log 14 \cdot 008 - \log g - 1$ .

Bei der Maßanalyse kommt es nur auf die Normalität der Titerlösung und auf das Äquivalentgewicht der zu bestimmenden Substanz an. Man hat in Äquivalenten, nicht in Prozenten zu denken, was dem Anfänger erfahrungsgemäß große Schwierigkeiten macht. Es sei gefragt, wie viel Prozent  $\text{KCl}$  in einer Substanz enthalten sind, von der  $a \text{ g}$   $b \text{ ccm}$   $c$ -normaler Silbernitratlösung verbrauchen. Ob man mit  $\text{AgNO}_3$  oder z. B.  $\text{AgF}$  titriert, ist völlig gleichgültig, man muß nur den Titer der Lösung kennen. 1 Liter der Lösung entspricht  $c$  Molen  $\text{KCl}$ , 1  $\text{ccm}$   $c$  Millimolen  $\text{KCl}$ , also ist der Prozentgehalt  $P = b \cdot c \cdot \text{KCl} \cdot 100/1000 \cdot a = b \cdot c \cdot \text{KCl} : 10 a$ ;  $\log P = \log b + \log c + \log \text{KCl} - 1 - \log a$ .

Die erste Zahlentabelle (5a) gibt die in der quantitativen Analyse für den Fall B. am meisten gebrauchten Faktoren  $f$ , sowie deren Logarithmen. Die kurze Tabelle (5b) bringt einige abgekürzte Werte, die für viele Fälle ausreichend sind. Tabelle (5c) enthält die für maßanalytische Berechnungen wichtigen Äquivalentgewichte. Die Logarithmen und Numeri findet man in Tabelle (8) und (9). Sobald man bei der Analyse mit Gasen zu tun hat, benutzt man Tabellen (7a, 7b, 7c).

**(5a) Faktorentabelle.**

Ge-wogen	Gesucht	Fak-tor f	log f	Ge-wogen	Gesucht	Fak-tor f	log f
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	<i>Aluminium</i>			BaCO <sup>3</sup>	<i>Barium</i>		
	Al	0.5291	0.7236-1		BaCl <sup>2</sup>	1.0552	0.0233
	Al <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup>	3.3564	0.5259	BaCr	Ba	0.5422	0.7342-1
	<i>Ammonium</i>			[O <sup>1</sup> ]	BaO	0.6054	0.7820-1
NH <sup>4</sup> Cl	NH <sup>3</sup>	0.3184	0.5030-1	BaCl <sup>2</sup>	BaCl <sup>2</sup>	0.8220	0.9149-1
	NH <sup>4</sup>	0.3372	0.5279-1		Ba	0.6596	0.8198-1
	NH <sup>4</sup> OH	0.6551	0.8163-1		BaO	0.7864	0.8671-1
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>	NH <sup>3</sup>	0.07643	0.8833-2	PbO	<i>Blei</i>		
[PtCl <sup>2</sup> ]	NH <sup>4</sup>	0.08095	0.9082-2		Pb	0.9288	0.9677-1
	NH <sup>4</sup> OH	0.1579	0.1983-1	PbO <sup>3</sup>	PbO <sup>3</sup>	1.0717	0.0301
Pt	NH <sup>4</sup> Cl	0.2400	0.3803-1	PbS	PbS	1.0721	0.0303
	NH <sup>3</sup>	0.1736	0.2396-1	PbO <sup>3</sup>	Pb	0.8662	0.9376-1
	NH <sup>4</sup>	0.1839	0.2645-1		PbO	0.9331	0.9699-1
	NH <sup>4</sup> OH	0.3572	0.5530-1		PbS	1.0004	0.0002
	NH <sup>4</sup> Cl	0.5453	0.7366-1	PbS	Pb	0.8659	0.9375-1
Sb <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	<i>Antimon</i>				PbO	0.9327	0.9698-1
	Sb	0.7169	0.8554-1		PbO <sup>3</sup>	0.9996	0.9998-1
	Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0.8581	0.9336-1	PbSO <sup>4</sup>	Pb	0.6832	0.8345-1
	Sb <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0.9523	0.9788-1		PbO	0.7359	0.8668-1
Sb <sup>2</sup> S <sup>5</sup>	Sb	0.6030	0.7804-1		PbO <sup>2</sup>	0.7887	0.8969-1
	Sb <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0.8011	0.9037-1		PbS	0.7890	0.8971-1
Sb <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	Sb	0.7919	0.8987-1	PbCr	Pb	0.6411	0.8069-1
	Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0.9480	0.9768-1	[O <sup>4</sup> ]	PbO	0.6906	0.8392-1
	Sb <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	1.0520	0.0220		PbO <sup>3</sup>	0.7401	0.8693-1
Sb	Sb <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	1.1047	0.0433		PbS	0.7404	0.8695-1
	Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	1.1973	0.0782	B <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	<i>Bor</i>		
	Sb <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	1.3287	0.1234		B	0.3107	0.4924-1
	Sb <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	1.3952	0.1446		B <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	1.1149	0.0472
As <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	<i>Arsen</i>			AgBr	<i>Brom</i>		
	As	0.6091	0.7847-1		Br	0.4256	0.6290-1
	As <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0.8041	0.9053-1	HBr	0.4309	0.6344-1	
	As <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0.9341	0.9704-1	Cd	<i>Cadmium</i>		
	AsO <sup>3</sup>	0.9991	0.9996-1		CdO	1.1423	0.0578
As <sup>2</sup> S <sup>5</sup>	AsO <sup>4</sup>	1.1292	0.0528		Cd	0.8754	0.9422-1
	As	0.4832	0.6841-1	CdSO <sup>4</sup>	Cd	0.5391	0.7317-1
	As <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0.6379	0.8048-1		CdO	0.6158	0.7895-1
	As <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0.7410	0.8698-1	CaO	<i>Calcium</i>		
	AsO <sup>3</sup>	0.7926	0.8991-1		Ca	0.7146	0.8541-1
	AsO <sup>4</sup>	0.8957	0.9522-1		CaCO <sup>3</sup>	1.7847	0.2516
Mg <sup>2</sup>	As <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	0.7933	0.8994-1	CaCO <sup>3</sup>	Ca	0.4004	0.6025-1
	As	0.4827	0.6837-1		CaO	0.5603	0.7484-1
	As <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0.6373	0.8043-1	CaSO <sup>4</sup>	Ca	0.2943	0.4688-1
[As <sup>2</sup> O <sup>7</sup> ]	As <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0.7403	0.8694-1		CaO	0.4119	0.6148-1
	AsO <sup>3</sup>	0.7919	0.8987-1		CaCO <sup>3</sup>	0.7350	0.8663-1
	AsO <sup>4</sup>	0.8949	0.9518-1	CO <sup>2</sup>	CaCO <sup>3</sup>	2.2743	0.3569
	As <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	0.7925	0.8990-1	BaSO <sup>4</sup>	CaSO <sup>4</sup>	0.5830	0.7657-1
BaSO <sup>4</sup>	<i>Barium</i>			Mg <sup>2</sup> P <sup>2</sup>	Ca <sup>2</sup> (PO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>	1.3932	0.1440
	Ba	0.5884	0.7697-1	[O <sup>7</sup> ]			
	BaO	0.6570	0.8175-1	Ce <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	<i>Cerium</i>		
BaCl <sup>2</sup>	0.8921	0.9504-1	Ce		0.8538	0.9814-1	
BaCO <sup>3</sup>	Ba	0.8960	0.8426-1		Ce	0.8142	0.9107-1
	BaO	0.7771	0.8905-1	Ce <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Ce <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0.9535	0.9799-1

Ge- wogen	Gesucht	Fak- tor f	log f	Ge- wogen	Gesucht	Fak- tor f	log f	
AgCl	<i>Chlor</i>			K <sup>+</sup> SO <sup>+</sup>	<i>Kalium</i>			
	Cl	0.2474	0.3934—1		K	0.4487	0.6520—1	
	HCl	0.2544	0.4056—1		K <sup>+</sup> O	0.5405	0.7328—1	
	ClO <sup>+</sup>	0.5823	0.7651—1		KCl	0.8557	0.9323—1	
	ClO <sup>+</sup>	0.6939	0.8413—1		K <sup>+</sup> PtCl <sup>+</sup>	K	0.1603	0.2049—1
	NaCl	0.4078	0.6105—1		theor. K <sup>+</sup> O	0.1937	0.2872—1	
Ag	KCl	0.5202	0.7161—1	KCl	0.8067	0.4867—1		
	KClO <sup>+</sup>	0.8550	0.9320—1	empir. K	0.1603	0.2049—1		
	Cl	0.3287	0.5168—1	K <sup>+</sup> O	0.1931	0.2858—1		
	HCl	0.3381	0.5290—1	KCl	0.8066	0.4852—1		
Cr <sup>+</sup> O <sup>+</sup>	<i>Chrom</i>			KClO <sup>+</sup>	K	0.2822	0.4505—1	
	Cr	0.6843	0.8352—1	K <sup>+</sup> O	0.3399	0.5314—1		
	CrO <sup>+</sup>	1.3157	0.1192	KCl	0.5381	0.7309—1		
BaCrO <sup>+</sup>	CrO <sup>+</sup>	1.5262	0.1836	CO <sup>+</sup>	KHCO <sup>+</sup>	2.2752	0.3570	
	Cr	0.2052	0.3123—1		K <sup>+</sup> CO <sup>+</sup>	3.1409	0.4971	
	Cr <sup>+</sup> O <sup>+</sup>	0.3000	0.4771—1	BaSO <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> SO <sup>+</sup>	0.7463	0.8729—1	
	CrO <sup>+</sup>	0.3947	0.5962—1		<i>Kobalt</i>			
PbCrO <sup>+</sup>	CrO <sup>+</sup>	0.4578	0.6607—1	Co	CoO	1.2713	0.1043	
	Cr	0.1609	0.2066—1	CoSO <sup>+</sup>	Co	0.3804	0.5802—1	
	Cr <sup>+</sup> O <sup>+</sup>	0.2352	0.3714—1		CoO	0.4836	0.6844—1	
	CrO <sup>+</sup>	0.3094	0.4906—1					
Fe <sup>+</sup> O <sup>+</sup>	CrO <sup>+</sup>	0.3589	0.5550—1	<i>Kohlenstoff und seine Verbindungen</i>				
	<i>Eisen</i>			CO <sup>+</sup>	C	0.2727	0.4357—1	
	Fe	0.6994	0.8447—1	CO <sup>+</sup>	CO <sup>+</sup>	1.3636	0.1347	
	FeO	0.8998	0.9542—1	CaCO <sup>+</sup>	C	0.1199	0.0789—1	
	FeS <sup>+</sup>	1.5028	0.1769	CO <sup>+</sup>	CO <sup>+</sup>	0.4397	0.6432—1	
	FePO <sup>+</sup>	Fe	0.3701	0.5683—1	CO <sup>+</sup>	CO <sup>+</sup>	0.5996	0.7779—1
FeO		0.4761	0.6777—1	BaCO <sup>+</sup>	C	0.06079	0.7838—2	
Fe <sup>+</sup> O <sup>+</sup>		0.5292	0.7236—1	CO <sup>+</sup>	CO <sup>+</sup>	0.2229	0.3481—1	
Fe	FeS <sup>+</sup>	0.7952	0.9005—1	CO <sup>+</sup>	CO <sup>+</sup>	0.3040	0.4828—1	
	FeO	1.2865	0.1094	CaO	C	0.2140	0.3305—1	
	Fe <sup>+</sup> O <sup>+</sup>	1.4298	0.1553	CO <sup>+</sup>	CO <sup>+</sup>	0.7847	0.8947—1	
BaSO <sup>+</sup>	FeS <sup>+</sup>	0.2569	0.4098	CO <sup>+</sup>	CO <sup>+</sup>	1.0701	0.0294	
				AgCN	CN	0.1943	0.2884—1	
CaF <sup>+</sup>	<i>Fluor</i>			Ag	CN	0.2411	0.3822—1	
	F	0.4867	0.6873—1	AgJ	CH <sup>+</sup> O	0.1321	0.1209—1	
	HF	0.5126	0.7098—1		C <sup>+</sup> H <sup>+</sup> O	0.1918	0.2829—1	
BaSiF <sup>+</sup>	F	0.4080	0.6106—1	<i>Kupfer</i>				
	HF	0.4296	0.6330—1	Cu	CuO	1.2517	0.0975	
	H <sup>+</sup> SiF <sup>+</sup>	0.5155	0.7122—1	CuSO <sup>+</sup> ·5aq	CuSO <sup>+</sup> ·5aq	3.9283	0.5942	
SiF <sup>+</sup>	F	0.7304	0.8635—1	Cu <sup>+</sup> O	Cu <sup>+</sup> O	1.1258	0.0515	
	HF	0.7692	0.8860—1	CuO	Cu	0.7989	0.9025—1	
AgJ	<i>Jod</i>			CuSO <sup>+</sup> ·5aq	CuSO <sup>+</sup> ·5aq	3.1384	0.4967	
	J	0.5405	0.7323—1	Cu <sup>+</sup> O	Cu <sup>+</sup> O	0.8995	0.9540—1	
	HJ	0.5448	0.7363—1	Cu <sup>+</sup> S	Cu	0.7986	0.9023—1	
	JO <sup>+</sup>	0.7450	0.8721—1	CuO	CuO	0.9996	0.9998—1	
PdJ <sup>+</sup>	JO <sup>+</sup>	0.8131	0.9102—1	CuSO <sup>+</sup> ·5aq	CuSO <sup>+</sup> ·5aq	3.1370	0.4965	
	J	0.7041	0.8477—1	Cu <sup>+</sup> O	Cu <sup>+</sup> O	0.8991	0.9538—1	
	HJ	0.7097	0.8511—1	<i>Lithium</i>				
	JO <sup>+</sup>	0.9704	0.9870—1	LiCl	Li	0.1637	0.2140—1	
KCl	JO <sup>+</sup>	1.0592	0.0250	Li <sup>+</sup> O	Li <sup>+</sup> O	0.3524	0.5470—1	
	<i>Kalium</i>			Li <sup>+</sup> SO <sup>+</sup>	Li	0.1262	0.1012—1	
	K	0.5244	0.7197—1	Li <sup>+</sup> O	Li <sup>+</sup> O	0.2718	0.4842—1	
	K <sup>+</sup> O	0.6317	0.8005—1					

Ge- wogen	Gesucht	Fak- tor f	log f	Ge- wogen	Gesucht	Fak- tor f	log f
<i>Magnesium</i>				<i>Phosphor</i>			
Mg <sup>2</sup> P <sup>3</sup>	Mg	0.2184	0.3392-1	(NH <sup>4</sup> ) <sup>3</sup>	P	0.01639	0.2146-2
[O <sup>7</sup>	MgO	0.3621	0.5588-1	PO <sup>4</sup> .12	PO <sup>4</sup>	0.05021	0.7008-2
	MgCO <sup>3</sup>	0.7572	0.8792-1	[MoO <sup>3</sup>	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0.03753	0.5744-2
MgSO <sup>4</sup>	Mg	0.2020	0.3054-1	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .24	P	0.01725	0.2369-2
	MgO	0.3349	0.5249-1	MoO <sup>3</sup>	PO <sup>4</sup>	0.05283	0.7229-2
	MgCO <sup>3</sup>	0.7004	0.8453-1		P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0.03949	0.5965-2
MgO	Mg	0.6032	0.7804-1	<i>Quecksilber</i>			
	MgCO <sup>3</sup>	2.0913	0.3204	Hg	HgO	1.0798	0.0333
<i>Mangan</i>					Hg <sup>2</sup> O	1.0399	0.0170
Mn <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	Mn	0.7203	0.8575-1		HgS	1.1600	0.0645
	MnO	0.9301	0.9685-1	HgS	Hg	0.8621	0.9355-1
	MnO <sup>2</sup>	1.1399	0.0569		HgO	0.9308	0.9689-1
	MnO <sup>4</sup>	1.5595	0.1930		Hg <sup>2</sup> O	0.8964	0.9526-1
MnSO <sup>4</sup>	Mn	0.3638	0.5608-1	Hg <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	Hg	0.8496	0.9292-1
	MnO	0.4697	0.6719-1		HgO	0.9174	0.9626-1
	MnO <sup>2</sup>	0.5757	0.7602-1		Hg <sup>2</sup> O	0.8835	0.9462-1
MnS	Mn	0.6314	0.8003-1		HgS	0.9856	0.9937-1
	MnO	0.8153	0.0113-1	<i>Schwefel</i>			
	MnO <sup>2</sup>	0.9992	0.9997-1	BaSO <sup>4</sup>	S	0.1378	0.1378-1
	MnO <sup>4</sup>	1.3670	0.1358		SO <sup>2</sup>	0.2744	0.4384-1
Mn <sup>2</sup> P <sup>3</sup>	Mn	0.3869	0.5876-1		SO <sup>3</sup>	0.3429	0.5352-1
[O <sup>7</sup>	MnO	0.4996	0.6986-1		SO <sup>4</sup>	0.4114	0.6143-1
	MnO <sup>2</sup>	0.6123	0.7870-1		H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	0.4201	0.6233-1
	MnO <sup>4</sup>	0.8377	0.9231-1	CuO	S	0.4030	0.6054-1
<i>Molybdän</i>				<i>Silber</i>			
MoO <sup>3</sup>	Mo	0.6667	0.8239-1	AgCl	Ag	0.7526	0.8766-1
MoS <sup>2</sup>	Mo	0.5996	0.7779-1		AgNO <sup>3</sup>	1.1852	0.0738
	MoO <sup>3</sup>	0.8994	0.9540-1	AgJ	Ag	0.4595	0.6622-1
<i>Natrium</i>					AgNO <sup>3</sup>	0.7236	0.8595-1
NaCl	Na	0.3934	0.5949-1	Ag	AgNO <sup>3</sup>	1.5748	0.1972
	Na <sup>2</sup> O	0.5303	0.7245-1	Ag <sup>2</sup> S	Ag	0.3706	0.9398-1
Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	Na	0.3238	0.5103-1		AgNO <sup>3</sup>	1.3710	0.1370
	Na <sup>2</sup> O	0.4364	0.6399-1	<i>Silicium</i>			
	NaCl	0.8230	0.9154-1	SiO <sup>2</sup>	Si	0.4672	0.6695-1
AgCl	NaCl	0.4078	0.6105-1		SiO <sup>2</sup>	1.2664	0.1026
CO <sup>2</sup>	NaHCO <sup>3</sup>	1.9093	0.2809		SiO <sup>4</sup>	1.5328	0.1855
	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	2.4091	0.3819	<i>Stickstoff (s. auch Ammonium).</i>			
BaSO <sup>4</sup>	Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	0.6084	0.7842-1	(NH <sup>4</sup> ) <sup>3</sup>	N	0.06310	0.8000-2
<i>Nickel</i>				[PtCl <sup>4</sup>	NO <sup>2</sup>	0.2792	0.4459-1
Ni	NiO	1.2727	0.1047		N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0.2432	0.3859-1
NiSO <sup>4</sup>	Ni	0.3792	0.5789-1		NH <sup>3</sup>	0.07213	0.8681-2
	NiO	0.4826	0.6836-1	Pt	N	0.1428	0.1547-1
NiO	Ni	0.7858	0.8953-1		NO <sup>2</sup>	0.6320	0.8007-1
NiC <sup>2</sup> O <sup>4</sup> }	Ni	0.2032	0.3079-1		N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0.5505	0.7408-1
H <sup>14</sup> N <sup>4</sup> }	NiO	0.2586	0.4126-1		NH <sup>3</sup>	0.1633	0.2131-1
<i>Phosphor</i>				AgCN	CN	0.1943	0.2884-1
Mg <sup>2</sup> P <sup>3</sup>	P	0.2787	0.4452-1	Ag	CN	0.2411	0.3822-1
[O <sup>7</sup>	PO <sup>4</sup>	0.8534	0.9312-1	C <sup>30</sup> H <sup>16</sup> N <sup>4</sup>	NO <sup>2</sup>	0.1653	0.2182-1
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0.6379	0.8048-1	HNO <sup>3</sup>	HNO <sup>3</sup>	0.1680	0.2252-1
					N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0.1440	0.1582-1

Ge- wogen	Gesucht	Fak- tor f	log f	Ge- wogen	Gesucht	Fak- tor f	log f
<i>Stickstoff (s. auch Ammonium).</i>							
KNO <sup>3</sup>	NO <sup>2</sup>	0.6133	0.7877-1	Na <sup>2</sup> U <sup>6</sup> [O <sup>2</sup> ]	UO <sup>2</sup>	0.8518	0.9304-1
	HNO <sup>3</sup>	0.6232	0.7947-1		UO <sup>4</sup>	0.9527	0.9790-1
NO (s. Tab. [7c])	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0.5342	0.7277-1	<i>Vanadin</i>			
	N	0.4668	0.6691-1	V <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	V	0.5604	0.7485-1
	NO <sup>2</sup>	1.5332	0.1856	<i>Wasserstoff</i>			
	NO <sup>2</sup>	2.0664	0.3152	H <sup>2</sup> O	H	0.1119	0.0488-1
	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	1.7998	0.2552	<i>Wismut</i>			
<i>Strontium</i>							
SrSO <sup>4</sup>	Sr	0.4769	0.6784-1	Bi <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Bi	0.8970	0.9528-1
SrCO <sup>3</sup>	SrO	0.5640	0.7513-1	Bi <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	Bi	0.8129	0.9101-1
	Sr	0.5935	0.7734-1		Bi <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0.9063	0.9573-1
	SrO	0.7019	0.8463-1	Bi	Bi <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	1.1148	0.0472
<i>Thallium</i>				<i>Wolfram</i>			
TIJ	TI	0.6170	0.7908-1	WO <sup>3</sup>	W	0.7931	0.8993-1
	TI <sup>2</sup> O	0.6411	0.8069-1		WO <sup>4</sup>	1.0690	0.0290
TI <sup>2</sup> Pt [Cl <sup>3</sup> ]	TI <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0.6894	0.8385-1	<i>Zink</i>			
	TI	0.5005	0.6994-1	Zn	ZnO	1.2448	0.0951
	TI <sup>2</sup> O	0.5201	0.7161-1		ZnCO <sup>3</sup>	1.9179	0.2828
	TI <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0.5593	0.7476-1	ZnO	Zn	0.8034	0.9049-1
<i>Thorium</i>				ZnS	ZnCO <sup>3</sup>	1.5407	0.1877
ThO <sup>2</sup>	Th	0.8788	0.9439-1		Zn	0.6709	0.8266-1
<i>Titan</i>					ZnO	0.8351	0.9217-1
TiO <sup>2</sup>	Ti	0.5995	0.7778-1	ZnCO <sup>3</sup>	Zn	1.2866	0.1095
<i>Uran</i>				ZnP <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	Zn	0.4289	0.6324-1
U <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	U	0.8481	0.9284-1		ZnO	0.5339	0.7275-1
	UO <sup>3</sup>	0.9620	0.9832-1		ZnCO <sup>3</sup>	0.8226	0.9152-1
UO <sup>2</sup>	UO <sup>4</sup>	1.0760	0.0318	BaSO <sup>4</sup>	ZnS	0.4174	0.6205-1
	U	0.8816	0.9453-1	<i>Zinn</i>			
Na <sup>2</sup> U <sup>2</sup> [O <sup>2</sup> ]	UO <sup>4</sup>	1.1184	0.0486	SnO <sup>2</sup>	Sn	0.7877	0.8963-1
	U	0.7509	0.8756-1		SnO	0.8938	0.9513-1
				<i>Zirkon</i>			
				ZrO <sup>2</sup>	Zr	0.7403	0.8694-1

**(5b) Abgekürzte Tabelle zum Berechnen von Analysen.**

Die Verhältnisse sind, wenn nichts bemerkt ist, auf 1% genau; wo I steht, ist der Faktor auf weniger als 1/2% richtig; wo II stehen, ist der Fehler kleiner als 1/4%.

Gesucht	Gefunden	Faktor	Gesucht	Gefunden	Faktor
Ag	AgCl	0.75 I	K	Pt	0.4 II
As <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	As <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	0.8	KS <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	BaSO <sup>4</sup>	2/3 I
AsO <sup>3</sup>	As <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	1 II	Li	LiCl	1/6
AsO <sup>3</sup>	As <sup>2</sup> S <sup>5</sup>	0.8	Li	Li <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	1/6
AsO <sup>3</sup>	Mg <sup>2</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	10/9	Mg	MgSO <sup>4</sup>	1/5
AsO <sup>4</sup>	As <sup>2</sup> S <sup>5</sup>	0.9 I	Mg	MgO	0.6
AsO <sup>3</sup>	Mg <sup>2</sup> As <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	0.9	MgO	MnSO <sup>4</sup>	2/3 I
AsO <sup>4</sup>	Mg <sup>2</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	5/4 (:0.8) II	MnO	Mg <sup>2</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	1/7 II
AsO <sup>4</sup>	BaSO <sup>4</sup>	0.4	MnS	MnO <sup>2</sup>	1 II
Ba	BaCO <sup>3</sup>	0.7	Mo	MoO <sup>3</sup>	2/3 II
Ba	BaCl <sup>2</sup>	2/3	Mo	MoS <sup>2</sup>	0.6 II
BaCl <sup>2</sup>	BaSO <sup>4</sup>	0.9	MoO <sup>3</sup>	MoS <sup>2</sup>	0.9 II
BaO	BaCrO <sup>4</sup>	0.6	N	Pt	1/7
BaO	BaSO <sup>4</sup>	2/3	N	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> PtCl <sup>6</sup>	1/16
Bi	Bi <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0.9 I	NH <sup>3</sup>	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> PtCl <sup>6</sup>	1/12 I
Bi	BiOCl	0.8 II	NH <sup>4</sup>	NH <sup>4</sup> Cl	1/3
C	CO <sup>2</sup>	3:11 II	NO <sup>2</sup>	Nitronnitr.	1/6
C	CaCO <sup>3</sup>	0.12 II	N <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	Nitronnitr.	1/7
CO <sup>2</sup>	CaCO <sup>3</sup>	0.6 II	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	NH <sup>4</sup> Cl	1
Ca	CaCO <sup>3</sup>	0.4 II	P	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> PO <sup>4</sup>	1/66
CaCl <sup>2</sup>	CaCO <sup>3</sup>	10:9 II	PO <sup>4</sup>	·12MoO <sup>3</sup>	
Ca <sup>2</sup> (PO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>	Mg <sup>2</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	1.4	Pb	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> PO <sup>4</sup>	1/66 I
Cl	Ag	1/3	Pb	·12MoO <sup>3</sup>	
Cl	AgCl	1/4	PbO	PbCl <sup>2</sup>	2/3
Cl	NaCl	0.6	PbO <sup>2</sup>	PbCl <sup>2</sup>	0.8 I
Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	BaCrO <sup>4</sup>	0.3 II	PbO <sup>2</sup>	PbS	1 II
Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	PbCrO <sup>4</sup>	1/3 II	Pt	K <sup>2</sup> PtCl <sup>6</sup>	0.4 I
Cu	CuO	0.8 II	Sb	Sb <sup>2</sup> S <sup>5</sup>	0.6 I
Cu	Cu <sup>2</sup> S	0.8 II	Sb	Sb <sup>2</sup> S <sup>5</sup>	I:1.4 II
Cu <sup>2</sup> O	CuO	0.9 II	Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Sb	1.2 I
Cu <sup>2</sup> O	Cu <sup>2</sup> S	0.9 II	Sb <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	Sb	4/3 I
CuO	Cu	5/4 (:0.8) II	Sb <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	Sb	1.4 I
CuO	Cu <sup>2</sup> S	1 II	SiO <sup>2</sup>	SiO <sup>2</sup>	5/4 (:0.8)
CuSO	CuO	2 II	SrO	SrCO <sup>3</sup>	0.7 II
Fe	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0.7 II	TeO <sup>2</sup>	Te	10:8 II
FeO	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0.9 II	Ti	TiO <sup>2</sup>	0.6 II
FeS <sup>2</sup>	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	2/3 II	U	Na <sup>2</sup> U <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	2/4 II
H	H <sup>2</sup> O	1/9	Zn	ZnO	0.8 I
HNO <sup>3</sup>	Nitronnitr.	1/6	Zn	ZnS	2/3 I
Hg <sup>2</sup> O	HgS	0.9 I	ZnS	ZnO	1.2 I
J	PdJ	0.7			

**(5c) Äquivalent- und Formelgewichte  
für Maßanalysen.** (Kpl. 1937.)

Die Stoffe sind alphabetisch nach den Elementensymbolen geordnet; Salze bei den Kationen, Säuren bei den Anionen, organische Stoffe unter C. — In Abschnitt I steht hinter den Stoffnamen (geklammert) die im Formelgewicht enthaltene Zahl (a) der Äquivalente, also  $a \times \text{Äqu.-Gew.} = \text{Formelgewicht}$ . In Abschnitt II und III sind die Äquivalente fortgelassen (s. Maßanalyse, Teil II).

I. Neutralisationsanalysen.

Stoff	Äqu.-Gew.	log	Stoff	Äqu.-Gew.	log
Al (3)	8.99	0,9538	K <sup>2</sup> O (2)	47.10	1.6730
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> (6)	16.99	1.2303	K <sup>2</sup> C <sup>4</sup> O <sup>6</sup> H <sup>4</sup> (2)	113.12	2.0535
Ba (2)	68.68	1.8368	KH · C <sup>4</sup> O <sup>6</sup> H <sup>4</sup> (7)	188.14	2.2745
BaCO <sup>3</sup> (2)	98.68	1.9943	Mg (2)	12.16	1.0849
BaCl <sup>2</sup> (2)	104.14	2.0176	MgCO <sup>3</sup> (2)	42.16	1.6249
BaCl <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O (2)	122.16	2.0869	MgO (2)	20.16	1.3045
Ba(OH) <sup>2</sup> (2)	85.69	1.9330	N	14.01	1.1464
BaO (2)	76.68	1.8847	NH <sup>3</sup>	17.03	1.2312
BrH	80.93	1.9081	NH <sup>4</sup>	18.04	1.2562
CH(OOH) <sup>1</sup>	46.02	1.6630	NH <sup>4</sup> Cl	53.50	1.7283
CH <sup>3</sup> · COOH <sup>2</sup>	60.03	1.7784	NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup>	80.05	1.9034
(COOH) <sup>2</sup> (2)	45.01	1.6533	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> (2)	66.07	1.8200
(CH <sup>3</sup> · COOH) <sup>2</sup> (2)	59.02	1.7710	Na	23.00	1.3617
C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> COOH <sup>5</sup>	122.05	2.0865	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> (2)	53.00	1.7243
Ca (2)	20.04	1.3018	NaHCO <sup>3</sup>	84.01	1.9243
CaCO <sup>3</sup> (2)	50.04	1.6993	NaOH	40.01	1.6021
CaCl <sup>2</sup> (2)	55.50	1.7443	Na <sup>2</sup> O (2)	31.00	1.4914
Ca(OH) <sup>2</sup> (2)	37.05	1.5688	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup> (2)	54.01	1.7325
CaO (2)	28.04	1.4478	NO <sup>2</sup> H	63.02	1.7995
ClH	36.47	1.5619	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> (2) M <sup>3</sup>	71.02	1.8514
CuSO <sup>4</sup> · 5 H <sup>2</sup> O (2)	124.86	2.0964	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> (4) P <sup>3</sup>	35.51	1.5504
K	39.10	1.5922	H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup> M <sup>3</sup>	98.04	1.9914
KHCO <sup>3</sup>	100.11	2.0005	H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup> (2) P <sup>3</sup>	49.02	1.6904
K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> (2)	69.10	1.8395	SO <sup>3</sup> (2)	40.03	1.6024
KOH	56.11	1.7490	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> (2)	49.04	1.6906

<sup>1</sup>) Ameisensäure. <sup>2</sup>) Essigsäure. <sup>3</sup>) Oxalsäure. <sup>4</sup>) Bernsteinsäure. <sup>5</sup>) Benzoesäure. <sup>6</sup>) Tartrat. <sup>7</sup>) K-bitartrat. <sup>8</sup>) Methylorange als Ind. <sup>9</sup>) Phenolphthalein als Ind.

## II. Oxydations-Reduktionsanalysen.

Stoff	Formel-Gew.	log	Stoff	Formel-Gew.	log
As . . . . .	74.91	1.8746	KJ . . . . .	166.02	2.2202
As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	197.82	2.2963	KMnO <sup>4</sup> . . . . .	158.03	2.1989
As <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . . . . .	229.82	2.3613	Mn . . . . .	54.93	1.7398
BaO <sup>2</sup> . . . . .	169.36	2.2290	MnO . . . . .	70.93	1.8508
Br . . . . .	79.92	1.9026	MnO <sup>3</sup> . . . . .	86.93	1.9392
Ca . . . . .	40.08	1.6030	NO <sup>2</sup> . . . . .	46.01	1.6628
CaCO <sup>3</sup> . . . . .	100.08	2.0003	N <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	76.02	1.8809
CaC <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . . . . .	128.08	2.1075	NO <sup>2</sup> H . . . . .	47.02	1.6722
CaO . . . . .	56.08	1.7488	Na <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . . . . .	134.00	2.1271
CaOCl <sup>2</sup> <sup>1)</sup> . . . . .	126.99	2.1038	NaSH . . . . .	56.07	1.7487
Cl . . . . .	35.457	1.5497	Na <sup>2</sup> S . . . . .	78.06	1.8924
(COOH) <sup>2</sup> . . . . .	90.02	1.9543	Na <sup>2</sup> SO <sup>3</sup> . . . . .	126.06	2.1006
(COOH) <sup>2</sup> 2 H <sup>2</sup> O . . . . .	126.05	2.1005	Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	158.11	2.1990
CrO <sup>3</sup> . . . . .	100.01	2.0000	O . . . . .	16.00	1.2041
Cu . . . . .	63.57	1.8033	Pb . . . . .	207.22	2.3164
CuO . . . . .	79.57	1.9008	PbO . . . . .	223.22	2.3487
CuSO <sup>4</sup> · 5 H <sup>2</sup> O . . . . .	249.70	2.3974	PbO <sup>2</sup> . . . . .	239.22	2.3788
Fe . . . . .	55.84	1.7469	SH <sup>2</sup> . . . . .	34.08	1.5325
FeO . . . . .	71.84	1.8563	SO <sup>2</sup> . . . . .	64.06	1.8066
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	159.68	2.2032	S <sup>2</sup> O <sup>3''</sup> . . . . .	192.12	2.2835
FeSO <sup>4</sup> . . . . .	151.90	2.1815	Sb . . . . .	121.76	2.0855
Fe(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O . . . . .	392.13	2.5934	Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	291.52	2.4648
H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> . . . . .	34.02	1.5317	SbO · KC <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup> · 0.5 H <sup>2</sup> O <sup>2)</sup> . . . . .	333.8	2.5234
Hg . . . . .	200.61	2.3023	Sn . . . . .	118.70	2.0746
HgCl <sup>2</sup> . . . . .	271.52	2.4338	SnO . . . . .	134.70	2.1294
HgO . . . . .	216.61	2.3357	SnO <sup>2</sup> . . . . .	150.70	2.1781
J . . . . .	126.92	2.1035	Zn . . . . .	65.38	1.8154
KClO <sup>3</sup> . . . . .	122.55	2.0884	ZnO . . . . .	81.38	1.9105
K <sup>2</sup> Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> . . . . .	294.21	2.4686	ZnS . . . . .	97.44	1.9888

<sup>1)</sup> Hypochlorit.    <sup>2)</sup> Brechweinstein.

## III. Fällungsanalysen.

Stoff	Formel-Gew.	log	Stoff	Formel-Gew.	log
Ag . . . . .	107.88	2.0330	C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>4</sup> <sup>1)</sup> . . . . .	180.10	2.2555
AgNO <sup>3</sup> . . . . .	169.89	2.2303	C <sup>12</sup> H <sup>22</sup> O <sup>11</sup> <sup>2)</sup> . . . . .	342.17	2.5343
Br . . . . .	79.92	1.9026	Hg . . . . .	200.61	2.3023
BrH . . . . .	80.92	1.9080	HgO . . . . .	216.61	2.3357
Cl . . . . .	35.46	1.5497	J . . . . .	126.92	2.1035
ClH . . . . .	36.47	1.5619	JH . . . . .	127.93	2.1070
CN <sup>2</sup> . . . . .	26.01	1.4152	KBr . . . . .	119.01	2.0755
CNH . . . . .	27.02	1.4317	KCl . . . . .	74.55	1.8725
Cu . . . . .	63.57	1.8033	KCN . . . . .	65.10	1.8136
CuO . . . . .	79.57	1.9007	KCNS . . . . .	97.16	1.9875
CuSO <sup>4</sup> · 5 H <sup>2</sup> O . . . . .	249.71	2.3974	KJ . . . . .	166.01	2.2201

<sup>1)</sup> Traubenzucker.    <sup>2)</sup> Rohrzucker.

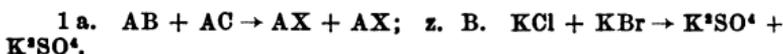
Stoff	Formel-Gew.	log	Stoff	Formel-Gew.	log
KMnO <sup>4</sup> . . . . .	158·03	2·1987	Na <sup>2</sup> S . . . . .	78·05	1·8924
Mn . . . . .	54·93	1·7398	Ni . . . . .	58·69	1·7686
MnCl <sup>2</sup> . . . . .	125·84	2·0998	NiO . . . . .	74·69	1·8732
MnO . . . . .	70·93	1·8508	NiS . . . . .	90·75	1·9578
NH <sup>4</sup> Br . . . . .	97·96	1·9911	P . . . . .	31·02	1·4917
NH <sup>4</sup> Cl . . . . .	53·50	1·7284	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . . . . .	142·04	2·1524
NH <sup>4</sup> CN . . . . .	44·047	1·6440	PO <sup>4</sup> H <sup>3</sup> . . . . .	8·04	1·9914
NH <sup>4</sup> CNS . . . . .	76·107	1·8815	UO <sup>2</sup> (CO <sup>3</sup> CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> . . . . .	388·2	2·5890
NH <sup>4</sup> J . . . . .	144·959	2·1613	UO <sup>2</sup> (NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> . . . . .	394·15	2·5956
NaBr . . . . .	102·913	2·0123	Zn . . . . .	65·38	1·8154
NaCl . . . . .	58·454	1·7668	ZnO . . . . .	81·38	1·9105
NaCN . . . . .	49·005	1·6902	ZnS . . . . .	97·44	1·9888
NaJ . . . . .	149·92	2·1759			

### (6) Indirekte Analyse (Kpl.).

Während man gewöhnlich bei der quantitativen Analyse jeden zu bestimmenden Stoff von den übrigen trennt und für sich in geeigneter Form zur Wägung bringt, wird bei der indirekten Analyse ein seiner Natur nach bekanntes Stoffgemisch gewogen, dann in eine andere Verbindungsform übergeführt und diese wiederum zur Wägung gebracht usw. (Natürlich kann die Menge des Umwandlungsproduktes auch maßanalytisch bestimmt werden.) Die indirekte Analyse ist (aus theoretischen und praktischen Gründen) nicht auf Gemische beliebig vieler Bestandteile anwendbar, sondern auf Gemische von zwei unabhängigen Komponenten beschränkt. Das Salzpaar AB—CD hat im Sinne der Phasenregel (Teil III, S. 256) drei unabhängige Bestandteile, trotzdem vier Elemente oder Radikale vorhanden sind, weil nämlich die Bedingung der Elektroneutralität den Freiheitsgrad um 1 vermindert. Ein Salzgemisch mit zwei unabhängigen Bestandteilen ist demnach zu formulieren AB—AC, und derartige Gemische sind im wesentlichen Gegenstand der indirekten Analyse.

Der bei den Salzen gemeinsame Bestandteil (A) kann Anion (negatives Radikal) oder Kation (positives Radikal) sein. Um das Gemisch AB—AC in eine zweite wägbare Form überzuführen, gibt es verschiedene Wege.

1. Man führt den gemeinsamen Bestandteil in eine neue Verbindungsform über.



Hierher gehört auch die Umwandlung des ganzen Gemisches in eines der bereits vorhandenen Salze, (1b)  $AB + AC \rightarrow AB + AB$  sowie die Überführung des gemeinsamen Bestandteiles in den elementaren Zustand (1c)  $AB + AC \rightarrow A + A$ .

2. Man führt die nichtgemeinsamen Bestandteile in eine neue Verbindungsform über,  $AB + AC \rightarrow X(B, C)$ , z. B.  $KCl + KBr \rightarrow Ag(Cl, Br)$ . In diesem Falle ist es natürlich notwendig, daß B wie C mit dem neuen Partner X gut bestimmbare Verbindungen bilden.

3. Man führt einen der nichtgemeinsamen Bestandteile in eine neue Verbindungsform über,  $AB + AC$  liefert  $XB$ ;  $KCl + NaCl$  liefert  $K^*PtCl^*$ . Dies ist eine „halbindirekte“ Analyse.

Zur Berechnung indirekter Analysen führt der folgende Weg. Es sei  $a$  das Gewicht des Ausgangsgemisches  $AB + AC$  als solches gegeben, oder im Laufe einer Gewichtsanalyse gewonnen; das Gemisch bestehe aus  $x$  g  $AB + y$  g  $AC$ ; dann ist

$$x + y = a \dots\dots\dots (1)$$

Nach Umwandlung in die zweite Verbindungsform sei das Gesamtgewicht  $b$ . Aus 1 g  $AB$  seien  $\beta$  g, aus 1 g  $AC$   $\gamma$  g des Umwandlungsproduktes entstanden, wobei  $\beta$  und  $\gamma$  einfach aus den Molekulargewichten zu berechnen sind.

Dann gilt  $\beta x + \gamma y = b \dots\dots\dots (2)$

Aus (1) und (2) folgt  $\beta x + \gamma(a-x) = b$  oder

$$\begin{aligned} \beta x + \gamma a - \gamma x &= b \\ (\beta - \gamma)x &= b - \gamma a \end{aligned}$$

$$x = \frac{b - \gamma a}{\beta - \gamma}. \text{ Aus (1) ergibt sich dann}$$

$$y = a - \frac{b - \gamma a}{\beta - \gamma} = \frac{\beta a - \gamma a - b + \gamma a}{\beta - \gamma} = \frac{\beta a - b}{\beta - \gamma};$$

praktisch wird man nicht beide Ausdrücke auswerten, sondern nur  $x$  und dann  $y = a - x$  finden.

Für den Fall 1b wird, wie leicht ersichtlich,  $\beta = 1$  und daher  $x = \frac{b - \gamma a}{1 - \gamma}$  und  $y = \frac{a - b}{1 - \gamma}$ , wobei man dann natürlich zuerst  $y$  berechnet. Für den Fall 3 wird  $\gamma = 0$  und demnach  $x = \frac{b - 0a}{\beta - 0} = \frac{b}{\beta}$ .

Um die etwas unbequeme Rechnung zu vereinfachen, benutze man die folgende Tabelle, in der für die wichtigsten indirekten Analysen die Werte von  $\beta$  und  $\beta - \gamma$  sowie deren Logarithmen zusammengestellt sind. Man beachte, daß  $x$  und  $\beta$  sowie  $y$  und  $\gamma$  zueinander gehören.

Bei allen indirekten Analysen ist größte Genauigkeit der chemischen Operationen und der Wägungen erforderlich; wo brauchbare direkte Verfahren vorhanden sind, vermeide man die indirekte Analyse überhaupt.

**Berechnung indirekter Analysen.**

Bestandteile des Ausgangsgemisches		Umsetzungs- produkte	$\beta$	$\gamma$	$\log \gamma$	$\beta - \gamma$	$\log (\beta - \gamma)$
x	y						
KCl	NaCl	AgCl K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ; Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	1·9225 1·1687	2·4519 1·2151	3896 0845	- 0·5294 - 0·0464	7238 6665
"	KBr	KCl K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> AgCl; AgBr AgCl	1·0000 1·1687 1·9225 1·9225	0·6264 0·7321 1·5779 1·2043	7959 8646 1951 0807	+ 0·3736 + 0·4366 + 0·3446 + 0·7182	5724 6401 5374 8562
KCl	KJ	KCl K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> AgCl; AgJ AgCl	1·0000 2·3374 1·9225 1·9225	0·4491 1·0497 1·4143 0·8634	6523 0210 1505 9362	+ 0·5509 + 1·2877 + 0·5082 + 1·0591	7411 1098 7061 0249
KBr	KJ	KCl K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> AgBr; AgJ AgCl	0·6264 1·4642 1·5779 1·2043	0·4491 1·0497 1·4143 0·8634	6523 0210 1505 9362	+ 0·1773 + 0·4145 + 0·1636 + 0·3409	2487 6175 2138 5326
K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	BaSO <sup>4</sup>	1·3399	1·6436	2158	- 0·3037	4824
CaCO <sup>3</sup>	SrCO <sup>3</sup>	CO <sup>2</sup> CaSO <sup>4</sup> ; SrSO <sup>4</sup>	0·4397 1·3605	0·2981 1·2446	4743 0950	+ 0·1416 + 0·1159	1510 0641
AgCl	AgBr	AgCl Ag	1·0000 0·7526	0·7632 0·5744	8326 7592	+ 0·2368 + 0·1782	3744 2509
AgCl	AgJ	AgCl Ag	1·0000 0·7526	0·6105 0·4594	7857 6622	+ 0·3895 + 0·2932	5905 4672
AgBr	AgJ	AgCl Ag	0·7632 0·5744	0·6105 0·4594	7857 6622	+ 0·1527 + 0·1150	1888 0607

**(7) Berechnung gasometrischer Analysen.** (Kpl. 1931.)

(Umrechnung eines Gasvolumens auf Normalbedingungen.)

Um das Gewicht ( $G$ ) eines Gasvolumens ( $v$ ) zu ermitteln, insbesondere auch bei Analysen, die als Endprodukt ein Gas liefern, hat man das Volumen mit der Gasdichte ( $d$ ) zu multiplizieren ( $G = v \cdot d$ ). Da die tabellierten Dichten der Gase meist für Normalbedingungen ( $0^\circ$ , 760 mm, Trockenheit) gelten, so muß das gemessene Volumen zuerst auf diese bezogen werden. Hierzu dienen im Bereich  $0^\circ$  bis  $32^\circ$  für alle Gase, deren Ausdehnungskoeffizienten nicht merklich von  $\alpha = 0.00367$  abweichen, die Tab. 7a, I und II; im Bereich  $30^\circ$ – $167^\circ$  tritt an Stelle von 7a, I die Tab. 7a, III. Nach Teil III, S. 108 (Gasgesetze) gilt

$$v_0 = v \left( \frac{1}{1 + \alpha t} \right) \frac{p}{760} = v p \left( \frac{1}{(1 + \alpha t) 760} \right) = v p f.$$

Die Tab. 7a ist so angelegt, daß in I neben der Temperatur unter  $p_w$  die Dampfdrucke des reinen Wassers, unter  $\log f$  die Logarithmen von  $\frac{1}{(1 + \alpha t) 760}$  stehen, während unter II alle in Betracht kommenden Drucke und ihre Logarithmen verzeichnet sind.

Tab. 7a, III enthält die Werte für  $\log \frac{1}{(1 + \alpha t)}$  und  $\log \frac{1}{(1 + \alpha t) 760}$ .

Hat man das Gas trocken (über Quecksilber) aufgefangen, so gilt einfach  $\log v_0 = \log v + \log f + \log p_0$ , wobei zu beachten ist, daß der unmittelbar bei  $t^\circ$  am Quecksilberbarometer abgelesene Barometerstand  $p_t$  auf  $0^\circ$  zu korrigieren ist; angenähert gilt  $p_0 = p_t - t/8$ , genauer korrigiert man nach Tab. 30, Teil III.

Hat man das Gas über Wasser aufgefangen, so ist nicht nur für die Temperatur des Hg zu korrigieren, sondern auch der Wasserdampfdruck bei  $t^\circ$  abzuziehen, den man in 7a, I unter  $p_w$  findet. Ist die Sperrflüssigkeit eine Lösung (Kaliumhydroxyd- oder NaCl-Lösung), so zieht man deren (kleineren) Sättigungsdruck bei der Temperatur  $t^\circ$  ab; die gebräuchlichsten Daten findet man in Tab. 7c.

Der so ermittelte Druckwert ist  $p_0$ , und es gilt wiederum  $\log v_0 = \log f + \log v + \log p_0$ . Zur Interpolation benutzt man die rechts von den Tabellen stehenden Proportionalteile, die bei 7a, I abzuziehen, bei 7a, II zu addieren sind; in 7a, II schreiten die Proportionalteile nach 0,2 mm fort.

Die Dichten der Gase findet man in Tab. 7c; sucht man den Prozentgehalt an einem Stoff, aus dem das Gas freigemacht wurde, so benutzt man Tab. 7c, II; Beispiele S. 24.

Eine umfangreichere Gasreduktionstabelle mit fünfstelligen Logarithmen findet man in den älteren Jahrgängen des Kalenders.

Für das Arbeiten mit dem Rechenschieber wird die obige Formel umgeformt in  $v_0 = \frac{v \cdot p \cdot 273}{(273 + t) 760}$ ; die Addition  $273 + t$  läßt sich im Kopf ausführen; siehe Teil III, Rechenschieber, Beispiel III.

**(7a) Tabelle zum Umrechnen der Gasvolumina auf Normalbedingungen (0°, 760 mm, Trockenheit).**

I. Logarithmen von  $f = \frac{1}{(1 + \alpha t) 760}$  und Wasserdampfdruck  $p_w$ .  
(Kennziffer = - 3.)

°C	P <sub>w</sub>	log f	°C	P <sub>w</sub>	log f	°C	P <sub>w</sub>	log f	Prop.-Teile			
									16	15	14	
0	4.60	1192	11	9.81	1020	22	19.66	0855				
1	4.92	1176	12	10.48	1005	23	20.88	0840	0,1	2	2	1
2	5.29	1160	13	11.19	0989	24	22.18	0825	0,2	3	3	3
3	5.68	1144	14	11.94	0974	25	23.55	0811	0,3	5	5	4
4	6.09	1129	15	12.73	0959	26	24.99	0796	0,4	6	6	6
5	6.53	1113	16	13.57	0944	27	26.50	0782	0,5	8	8	7
6	7.00	1097	17	14.45	0929	28	28.10	0767	0,6	10	9	8
7	7.49	1082	18	15.38	0914	29	29.78	0753	0,7	11	11	10
8	8.02	1066	19	16.37	0899	30	31.56	0738	0,8	13	12	11
9	8.58	1051	20	17.41	0884	31	33.42	0724	0,9	14	14	13
10	9.18	1035	21	18.50	0869	32	35.37	0710				

(Bei Interpolation sind die Proportionalteile abzuziehen.)

II. Logarithmen der (korr.) Drucke.

(Kennziffer = + 2.)

P <sub>0</sub>	log P <sub>0</sub>	Prop.-Teile									
										14	13
630	7993	670	8261	710	8513	750	8751				
632	8007	672	8274	712	8525	752	8762	0,2	1	1	
634	8021	674	8287	714	8537	754	8774	0,4	3	3	
636	8035	676	8299	716	8549	756	8785	0,6	4	4	
638	8048	678	8312	718	8561	758	8797	0,8	6	5	
640	8062	680	8325	720	8573	760	8808	1,0	7	7	
642	8075	682	8338	722	8585	762	8820	1,2	8	8	
644	8089	684	8351	724	8597	764	8831	1,4	10	9	
646	8102	686	8363	726	8609	766	8842	1,6	11	10	
648	8116	688	8376	728	8621	768	8854	1,8	13	12	
650	8129	690	8388	730	8633	770	8865		12	11	
652	8142	692	8401	732	8645	772	8876	0,2	1	1	
654	8156	694	8414	734	8657	774	8887	0,4	2	2	
656	8169	696	8426	736	8669	776	8899	0,6	4	3	
658	8182	698	8439	738	8681	778	8910	0,8	5	4	
660	8195	700	8451	740	8692	780	8921	1,0	6	6	
662	8209	702	8463	742	8704	782	8932	1,2	7	7	
664	8222	704	8476	744	8716	784	8943	1,4	8	8	
666	8235	706	8488	746	8727	786	8954	1,6	10	9	
668	8248	708	8500	748	8739	788	8965	1,8	11	10	

(Beim Interpolieren sind die um 0.2 mm ansteigenden Proportionsteile zu addieren.)

**(7a) III. Tabelle zum Umrechnen der Gasvolumina auf Normalbedingungen.**

(In Verbindung mit 7a II zu gebrauchen.)

°C	log	log	°C	log	log	°C	log	log
	1	1		1	1		1	1
	$\frac{1}{1+\alpha t}$	$\frac{1}{(1+\alpha t)760}$		$\frac{1}{1+\alpha t}$	$\frac{1}{(1+\alpha t)760}$		$\frac{1}{1+\alpha t}$	$\frac{1}{(1+\alpha t)760}$
	0° -1	0° -3		0° -1	0° -3		0° -1	0° -4
30	9546	0738	76	8932	0124	122	8393	9585
31	9532	0724	77	8919	0111	123	8382	9574
32	9518	0710	78	8907	0099	124	8371	9563
33	9504	0696	79	8894	0086	125	8360	9552
34	9489	0681	80	8882	0074	126	8349	9541
35	9475	0667	81	8870	0062	127	8338	9530
36	9461	0653	82	8857	0049	128	8328	9520
37	9447	0639	83	8845	0037	129	8317	9509
38	9433	0625	84	8833	0025	130	8306	9498
39	9419	0611	85	8821	0013	131	8295	9487
40	9405	0597	86	8809	0001	132	8284	9476
41	9391	0583	87	8797	0-9989-4	133	8274	9466
42	9377	0569	88	8785	9977	134	8263	9455
43	9364	0556	89	8773	9965	135	8252	9444
44	9350	0542	90	8761	9953	136	8242	9434
45	9333	0528	91	8749	9941	137	8231	9423
46	9326	0515	92	8737	9929	138	8220	9412
47	9309	0501	93	8725	9917	139	8210	9402
48	9295	0487	94	8713	9905	140	8199	9391
49	9282	0474	95	8701	9893	141	8189	9381
50	9268	0460	96	8689	9881	142	8178	9370
51	9255	0447	97	8677	9869	143	8168	9360
52	9242	0434	98	8666	9858	144	8157	9349
53	9228	0420	99	8654	9846	145	8147	9339
54	9215	0407	100	8642	9834	146	8137	9329
55	9202	0394	101	8631	9823	147	8126	9318
56	9188	0380	102	8619	9811	148	8116	9308
57	9175	0367	103	8608	9800	149	8106	9298
58	9162	0354	104	8596	9788	150	8095	9287
59	9149	0341	105	8585	9777	151	8085	9277
60	9136	0328	106	8573	9765	152	8075	9267
61	9123	0315	107	8562	9754	153	8065	9257
62	9110	0302	108	8550	9742	154	8054	9246
63	9097	0289	109	8539	9731	155	8044	9236
64	9084	0276	110	8527	9719	156	8034	9226
65	9071	0263	111	8516	9708	157	8024	9216
66	9058	0250	112	8505	9697	158	8014	9206
67	9045	0237	113	8493	9685	159	8004	9196
68	9032	0224	114	8482	9674	160	7994	9186
69	9020	0212	115	8471	9663	161	7984	9176
70	9007	0199	116	8460	9652	162	7974	9166
71	8994	0186	117	8449	9641	163	7964	9156
72	8982	0174	118	8437	9629	164	7954	9146
73	8969	0161	119	8426	9618	165	7944	9136
74	8957	0149	120	8415	9607	166	7934	9126
75	8944	0136	121	8404	9596	167	7924	9116

**(7b) Wasserdampfspannungen über Auffanglösungen bei t°.**

t°	Telle KOH in 100 Teilen Wasser				Gesättigte NaCl-Lösung	t°
	10	20	30	40		
	p <sub>L</sub> = Millimeter					
5	6.1	5.7	5.2	4.6	4.9	5
6	6.5	6.1	5.6	4.9	5.3	6
7	7.0	6.5	6.0	5.3	5.7	7
8	7.5	7.0	6.4	5.7	6.1	8
9	8.0	7.5	6.8	6.1	6.5	9
10	8.6	8.0	7.3	6.5	6.9	10
11	9.2	8.6	7.8	6.9	7.4	11
12	9.8	9.2	8.3	7.4	7.9	12
13	10.5	9.8	8.9	7.9	8.5	13
14	11.2	10.4	9.5	8.4	9.1	14
15	11.9	11.1	10.1	9.0	9.7	15
16	12.7	11.8	10.8	9.6	10.3	16
17	13.6	12.6	11.5	10.2	11.0	17
18	14.5	13.4	12.3	10.9	11.7	18
19	15.4	14.3	13.3	11.6	12.4	19
20	16.4	15.2	13.9	12.4	13.2	20
21	17.4	16.2	14.8	13.2	14.1	21
22	18.5	17.2	15.8	14.0	15.0	22
23	19.7	18.3	16.8	14.9	15.9	23
24	20.9	19.5	17.8	15.8	16.9	24
25	22.2	20.7	18.9	16.8	17.9	25
26	23.6	22.0	20.1	17.9	19.0	26
27	25.1	23.3	21.3	19.0	20.2	27
28	26.6	24.7	22.6	20.2	21.4	28
29	28.1	26.2	23.9	21.4	22.7	29

t	p <sub>L</sub> = Millimeter				t°
---	-----------------------------	--	--	--	----

### (7c) Faktoren zum Umrechnen von ccm Gas in Prozente.

I. Dichten der Gase: 1 ccm wiegt unter Normalbedingungen mg:

Gas	Dichte (mg/ccm)	log
Acetylen .....	1·1791	0·0716
Kohlendioxyd .....	1·9769	0·2960
Sauerstoff .....	1·4289	0·1550
Siliciumfluorid .....	4·693	0·6714
Stickstoff .....	1·2506	0·0971
Stickoxyd .....	1·3402	0·1272
Wasserstoff .....	0·08987	0·9536 — 2

### II. Faktoren F zum Umrechnen.

Gesuchter Stoff	Entwickeltes Gas	Faktor F 1 ccm (0°, 760) entspr. mg des ges. Stoffes	log F
Ammonnitrat .....	NO	3·575	0·5533
Calciumcarbonat .....	CO <sup>2</sup>	4·496	0·6528
Calciumcarbld .....	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup>	2·904	0·4630
Calciumfluorid .....	SiF <sup>4</sup>	7·042	0·8477
CO <sup>2</sup> .....	CO <sup>2</sup>	2·696	0·4307
Eisen .....	H <sup>2</sup>	2·490	0·3962
Fluor .....	SiF <sup>4</sup>	3·428	0·5350
Harnstoff .....	N <sup>2</sup>	2·680	0·4281
Kaliumnitrat .....	NO	4·516	0·6548
Magnesiumcarbonat ...	CO <sup>2</sup>	3·788	0·5784
Natriumnitrat .....	NO	3·797	0·5794
NO <sup>2</sup> .....	NO	2·769	0·4423
N <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	NO	2·412	0·3824
Salpetersäure .....	NO	2·814	0·4493
Wasserstoffperoxyd ...	O <sup>2</sup>	1·519 <sup>1)</sup>	0·1816
Zink .....	H <sup>2</sup>	2·914	0·4645

Beispiele zur Benutzung siehe nächste Seite.

<sup>1)</sup> Falls aller Sauerstoff dem Wasserstoffsperoxyd entstammt, man also mittels Platinmohr zersetzt hat; hat man den bei der Reaktion zwischen H<sup>2</sup>O<sup>2</sup> und KMnO<sup>4</sup> entwickelten Sauerstoff gemessen, so ist F = 0·760 und log F 0·8805 — 1.

**Beispiele zur Anwendung von Tab. (7 a) bis (7 c).**

**Beispiel 1.** 24,56 ccm Gas sind bei 723,4 mm Druck und 24,3° C über Wasser aufgefangen. Wie groß ist das Volumen bei 0° und 760 mm?

Von dem bei 24,3° gemessenen Druck ist nach S. 19 abzuziehen die Barometerkorrektion  $t/8 = 24,3/8 = 3$  mm sowie der Wasserdampfdruck 22,6 mm; demnach

$p_0 = 723,4 - 3 - 22,6 = 697,8$  mm und  $\log p_0 = 2,8437$  (nach 7a, II). Ferner ist nach 7a, I  $\log f = 0,0821 - 3$  und  $\log v = \log 24,56 = 1,3903$ . Es ist also  $\log v_{0-760} = 2,8437 + 0,0821 - 3 + 1,3903 = 1,3161$   
 $v_{0-760} = 20,70$  ccm.

**Beispiel 2.** Das Gas, dessen reduziertes Volumen nach Beispiel 1 20,70 ccm beträgt, sei Sauerstoff, den man mit Platinmohr aus 5 ccm einer verdünnten Wasserstoffperoxydlösung entwickelt hat. Wie groß ist der Prozentgehalt an verfügbarem Sauerstoff? 1 ccm Sauerstoff wiegt nach 7c bei Normalbedingungen 1,4289 mg. Also ist der Gehalt an verfügbarem Sauerstoff  $20,70 \cdot 0,0014289 \cdot 100 : 5$ ; denn bei der verdünnten Lösung kann man ccm = g setzen.  
 $x = 20,70 \cdot 0,14289 : 5$

$$\begin{array}{r} \log 20,70 \quad = 1,3160 \\ \log 0,14289 = 0,1550 - 1 \\ \hline \quad \quad \quad 0,4710 \\ \log 5 \quad \quad = 0,6990 \\ \hline \quad \quad \quad 0,7720 - 1 \end{array}$$

Der Numerus ist 0,591; also 0,591 g ist der Gehalt an verfügbarem Sauerstoff in 100 g oder ccm der Lösung.

**Beispiel 3.** 1,200 g Calciumcarbid haben bei 17,5° und 755,3 mm (bei 16° gemessen), über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen, 395 ccm Acetylen geliefert; wieviel prozentig ist das Carbid?

Der Druck, unter dem das Acetylen steht, ist  $755,3 - 2,0$  (= 16/8) = 753,3 mm (p<sub>L</sub> nach Tab. 7b) = 741,9 mm. Der Prozentgehalt

ist  $\frac{395 \cdot f \cdot F \cdot 100 \cdot p_0}{1,200 \cdot 1000} = 395 \cdot f \cdot F \cdot p_0 : 12,00$ . Log f ist für 17,5° = 0,0921 - 3 und log 741,9 mm = 2,8704; log F = 0,4630

$$\begin{array}{r} \log 395 \quad = 2,5966 \\ \log f \quad = 0,0921 - 3 \\ \log F \quad = 0,4630 \\ \log p_0 \quad = 2,8704 \\ \hline \quad \quad \quad 3,0221 \\ \log 12,00 = 1,0792 \\ \hline \log \% \quad = 1,9429 \end{array}$$

Das Carbid enthielt also 87,7% CaC<sub>2</sub>.

**(8a) Vierstellige Mantissen der Logarithmen.**

Nat. Zahl.																			
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4233	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6374	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6655	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	6	7	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6929	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

**Vierstellige Mantissen der Logarithmen.**

Nat. Zahl													
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	123	456	789
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1 2 2	3 4 5	5 6 7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1 2 2	3 4 5	5 6 7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1 2 2	3 4 5	5 6 7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1 1 2	3 4 4	5 6 7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1 1 2	3 4 4	5 6 7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1 1 2	3 4 4	5 6 6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1 1 2	3 4 4	5 6 6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1 1 2	3 4 4	5 6 6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1 1 2	3 4 4	5 5 6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1 1 2	3 4 4	5 5 6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1 1 2	3 3 4	5 5 6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1 1 2	3 3 4	5 5 6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1 1 2	3 3 4	5 5 6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1 1 2	3 3 4	4 5 6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1 1 2	2 3 4	4 5 6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1 1 2	2 3 4	4 5 6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1 1 2	2 3 4	4 5 5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1 1 2	2 3 4	4 5 5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1 1 2	2 3 4	4 5 5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1 1 2	2 3 4	4 5 5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1 1 2	2 3 3	4 5 5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1 1 2	2 3 3	4 5 5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1 1 2	2 3 3	4 4 5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1 1 2	2 3 3	4 4 5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1 1 2	2 3 3	4 4 5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1 1 2	2 3 3	4 4 5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1 1 2	2 3 3	4 4 5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1 1 2	2 3 3	4 4 5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1 1 2	2 3 3	4 4 5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1 1 2	2 3 3	4 4 5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1 1 2	2 3 3	4 4 5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1 1 2	2 3 3	4 4 5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0 1 1	2 2 3	3 4 4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0 1 1	2 2 3	3 4 4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0 1 1	2 2 3	3 4 4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0 1 1	2 2 3	3 4 4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0 1 1	2 2 3	3 4 4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0 1 1	2 2 3	3 4 4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0 1 1	2 2 3	3 4 4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0 1 1	2 2 3	3 4 4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0 1 1	2 2 3	3 4 4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0 1 1	2 2 3	3 4 4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0 1 1	2 2 3	3 4 4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0 1 1	2 2 3	3 4 4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0 1 1	2 2 3	3 4 4

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 123 456 789

### Häufig gebrauchte Atom-, Molekular- und Radikal-Gewichte sowie deren Multipla.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	log	
Athylgruppe . . .	C <sup>3</sup> H <sup>5</sup>	29.04	58.08	87.12	116.16	145.20	174.24	203.28	232.32	261.36	290.4	1.46800
Amidogruppe . .	NH <sup>2</sup>	16.024	32.048	48.072	64.096	80.120	96.144	112.168	128.192	144.216	160.24	1.20477
Brom . . . . .	Br	79.92	159.84	239.76	319.68	399.60	479.52	559.44	639.36	719.28	799.2	1.90266
Carbonylgruppe	CO	28.00	56.00	84.00	112.00	140.00	168.00	196.00	224.00	252.00	280.0	1.44716
Carboxylgruppe	COOH	45.00 <sub>8</sub>	90.02	135.02	180.03	225.04	270.05	315.06	360.06	405.07	450.1	1.65329
CH <sup>3</sup> -Gruppe . .	CH <sup>3</sup>	14.01 <sub>5</sub>	28.08	42.05	56.06	70.08	84.10	98.11	112.13	126.14	140.2	1.14663
Chlor . . . . .	Cl	35.46	70.92	106.38	141.84	177.30	212.76	248.22	283.68	319.14	354.6	1.54974
Cyanguruppe . .	CN	26.00 <sub>8</sub>	52.02	78.02	104.03	130.04	156.05	182.06	208.06	234.07	260.1	1.41511
Jod . . . . .	J	126.92	253.84	380.76	507.68	634.60	761.52	888.44	1015.36	1142.28	1269.2	2.10353
Kohlenstoff . . .	C	12.00	24.00	36.00	48.00	60.00	72.00	84.00	96.00	108.00	120.0	1.07918
Methylgruppe . .	CH <sup>3</sup>	15.02 <sub>4</sub>	30.05	45.07	60.10	75.12	90.14	105.17	120.19	135.22	150.2	1.17679
Nitrogruppe . .	NO <sup>2</sup>	46.008	92.016	138.024	184.032	230.040	276.048	322.056	368.064	414.072	460.08	1.66288
Phenylgruppe . .	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup>	77.04	154.08	231.12	308.16	385.20	462.24	539.28	616.32	693.36	770.4	1.88672
Sauerstoff . . . .	O	16.000	32.000	48.000	64.000	80.000	96.000	112.000	128.000	144.000	160.000	1.20412
Silicium . . . . .	Si	28.3	56.6	84.9	113.2	141.5	169.8	198.1	226.4	254.7	283	1.45179
Stickstoff . . . .	N	14.008	28.016	42.024	56.032	70.040	84.048	98.056	112.064	126.072	140.08	1.14638
Wasser . . . . .	H <sup>2</sup> O	18.016	36.032	54.048	72.064	90.080	108.096	126.112	144.128	162.144	180.16	1.25565
Wasserstoff . . .	H	1.008	2.016	3.024	4.032	5.040	6.048	7.056	8.064	9.072	10.08	0.00846

**(8b) Numeri.**

Log	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	123	456	789
-00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	001	111	222
-01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	001	111	222
-02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	001	111	222
-03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	001	111	222
-04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	011	112	222
-05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	011	112	222
-06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	011	112	222
-07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	011	112	222
-08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	011	112	223
-09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	011	112	223
-10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	011	112	223
-11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	011	122	223
-12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	011	122	223
-13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	011	122	233
-14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	011	122	233
-15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	011	122	233
-16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	011	122	233
-17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	011	122	233
-18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	011	122	233
-19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	011	122	333
-20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	011	122	333
-21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	011	222	333
-22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	011	222	333
-23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	011	222	334
-24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	011	222	334
-25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	011	222	334
-26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	011	223	334
-27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	011	223	334
-28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	011	223	344
-29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	011	223	344
-30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	011	223	344
-31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	011	223	344
-32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	011	223	344
-33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	011	223	344
-34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	112	233	445
-35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	112	233	445
-36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	112	233	445
-37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	112	233	445
-38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	112	233	445
-39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	112	233	455
-40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	112	234	455
-41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	112	234	455
-42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	112	234	456
-43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	112	334	456
-44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	112	334	456
-45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	112	334	556
-46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	112	334	556
-47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	112	334	556
-48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	112	344	566
-49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	112	344	566

**Numeri.**

Log	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
-51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
-52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
-53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
-54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
-55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
-56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
-57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
-58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
-59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
-60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
-61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
-67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
-68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
-69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
-70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
-71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
-72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
-73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
-74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
-75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
-76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
-77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
-78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
-79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13
-80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
-81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
-82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
-83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
-84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
-85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
-86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
-87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
-88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
-89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
-90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
-91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
-92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
-93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
-94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
-95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
-96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
-97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
-98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
-99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	4	7	9	11	14	16	18	20

|| 0 || 1 || 2 || 3 || 4 || 5 || 6 || 7 || 8 || 9 || 1 2 3 4 5 6 7 8 9

**(8c) Umfang und Inhalt der Kreise vom Durchmesser n.**

**Quadrate, Kuben, Quadrat- und Kubikwurzeln  
der Zahlen n.**

<b>n</b>	<b><math>n\pi</math></b>	<b><math>\frac{n^2\pi}{4}</math></b>	<b><math>n^2</math></b>	<b><math>n^3</math></b>	<b><math>\sqrt{n}</math></b>	<b><math>\sqrt[3]{n}</math></b>
1-0	3-142	0-7854	1-00	1-000	1-0000	1-0000
1-5	4-712	1-7672	2-25	3-375	1-2247	1-1447
2-0	6-283	3-1416	4-00	8-000	1-4142	1-2599
2-5	7-854	4-9087	6-25	15-625	1-5811	1-3572
3-0	9-425	7-0686	9-00	27-000	1-7321	1-4422
3-5	10-996	9-6211	12-25	42-875	1-8708	1-5183
4-0	12-566	12-566	16-00	64-000	2-0000	1-5874
4-5	14-137	15-904	20-25	91-125	2-1213	1-6510
5-0	15-708	19-635	25-00	125-000	2-2361	1-7100
5-5	17-279	23-758	30-25	166-375	2-3452	1-7652
6-0	18-850	28-274	36-00	216-000	2-4495	1-8171
6-5	20-420	33-183	42-25	274-625	2-5495	1-8663
7-0	21-991	38-485	49-00	343-000	2-6458	1-9129
7-5	23-562	44-179	56-25	421-875	2-7386	1-9574
8-0	25-133	50-226	64-00	512-000	2-8284	2-0000
8-5	26-704	56-745	72-25	614-125	2-9155	2-0408
9-0	28-274	63-617	81-00	729-000	3-0000	2-0801
9-5	29-845	70-882	90-25	857-375	3-0822	2-1179
10-0	31-416	78-540	100-00	1000-000	3-1623	2-1544
10-5	32-987	86-590	110-25	1157-625	3-2404	2-1897
11-0	34-558	95-033	121-00	1331-000	3-3166	2-2239
11-5	36-128	103-87	132-25	1520-875	3-3912	2-2572
12-0	37-699	113-10	144-00	1728-000	3-4641	2-2894
12-5	39-270	122-72	156-25	1953-125	3-5355	2-3208
13-0	40-841	132-73	169-00	2197-000	3-6056	2-3513
13-5	42-412	143-14	182-25	2460-375	3-6742	2-3811
14-0	43-982	153-94	196-00	2744-000	3-7417	2-4101
14-5	45-553	165-13	210-25	3048-625	3-8079	2-4385
15-0	47-124	176-72	225-00	3375-000	3-8730	2-4662
15-5	48-695	188-69	240-25	3723-875	3-9370	2-4933
16-0	50-265	201-06	256-00	4096-000	4-0000	2-5198
16-5	51-836	213-83	272-25	4492-125	4-0620	2-5458
17-0	53-407	226-98	289-00	4913-000	4-1231	2-5713
17-5	54-978	240-53	306-25	5359-375	4-1833	2-5963
18-0	56-549	254-47	324-00	5832-000	4-2426	2-6207
18-5	58-119	268-80	342-25	6331-625	4-3012	2-6448
19-0	59-690	283-53	361-00	6859-000	4-3589	2-6684
19-5	61-261	298-65	380-25	7414-875	4-4159	2-6916
20-0	62-832	314-16	400-00	8000-000	4-4721	2-7144
20-5	64-403	330-06	420-25	8615-125	4-5277	2-7368
21-0	65-973	346-36	441-00	9261-000	4-5826	2-7589
21-5	67-544	363-05	462-25	9938-375	4-6368	2-7806
22-0	69-115	380-13	484-00	10648-000	4-6904	2-8021
22-5	70-686	397-61	506-25	11390-625	4-7434	2-8231
23-0	72-257	415-48	529-00	12167-000	4-7958	2-8438
23-5	73-827	433-74	552-25	12977-875	4-8477	2-8643
24-0	75-398	452-39	576-00	13824-000	4-8990	2-8845

$n$	$n\pi$	$\frac{n^2\pi}{4}$	$n^2$	$n^3$	$\sqrt{n}$	$\sqrt[3]{n}$
24.5	76.969	471.44	600.25	14706.125	4.9497	2.9044
25.0	78.540	490.87	625.00	15625.000	5.0000	2.9241
25.5	80.111	510.71	650.25	16581.375	5.0497	2.9434
26.0	81.681	530.93	676.00	17576.000	5.0990	2.9624
26.5	83.252	551.55	702.25	18609.625	5.1478	2.9814
27.0	84.823	572.56	729.00	19683.000	5.1962	3.0000
27.5	86.394	593.96	756.25	20796.875	5.2440	3.0184
28.0	87.965	615.75	784.00	21952.000	5.2915	3.0366
28.5	89.535	637.94	812.25	23149.125	5.3385	3.0546
29.0	91.106	660.52	841.00	24389.000	5.3852	3.0723
29.5	92.677	683.49	870.25	25672.375	5.4313	3.0899
30.0	94.248	706.86	900.00	27000.000	5.4772	3.1072
30.5	95.819	730.62	930.25	28372.625	5.5226	3.1244
31.0	97.389	754.77	961.00	29791.000	5.5678	3.1414
31.5	98.960	779.31	992.25	31255.875	5.6124	3.1582
32.0	100.53	804.25	1024.00	32768.000	5.6569	3.1748
32.5	102.10	829.58	1056.25	34328.125	5.7008	3.1913
33.0	103.67	855.30	1089.00	35937.000	5.7446	3.2075
33.5	105.24	881.41	1122.25	37595.375	5.7879	3.2237
34.0	106.81	907.92	1156.00	39304.000	5.8310	3.2396
34.5	108.38	934.82	1190.25	41063.625	5.8736	3.2554
35.0	109.96	962.11	1225.00	42875.000	5.9161	3.2710
35.5	111.53	989.80	1260.25	44738.875	5.9581	3.2866
36.0	113.10	1017.88	1296.00	46656.000	6.0000	3.3019
36.5	114.67	1046.35	1332.25	48627.125	6.0415	3.3171
37.0	116.24	1075.21	1369.00	50653.000	6.0827	3.3322
37.5	117.81	1104.47	1406.25	52734.375	6.1237	3.3472
38.0	119.38	1134.11	1444.00	54872.000	6.1644	3.3620
38.5	120.95	1164.16	1482.25	57066.625	6.2048	3.3767
39.0	122.52	1194.59	1521.00	59319.000	6.2450	3.3912
39.5	124.09	1225.42	1560.25	61629.875	6.2849	3.4056
40.0	125.66	1256.64	1600.00	64000.000	6.3245	3.4200
40.5	127.23	1288.25	1640.25	66430.125	6.3639	3.4341
41.0	128.81	1320.25	1681.00	68921.000	6.4031	3.4482
41.5	130.38	1352.65	1722.25	71473.375	6.4421	3.4622
42.0	131.95	1385.44	1764.00	74088.000	6.4807	3.4760
42.5	133.52	1418.63	1806.25	76765.625	6.5192	3.4898
43.0	135.09	1452.20	1849.00	79507.000	6.5574	3.5034
43.5	136.66	1486.17	1892.25	82312.875	6.5954	3.5169
44.0	138.23	1520.53	1936.00	85184.000	6.6333	3.5303
44.5	139.80	1555.28	1980.25	88121.125	6.6708	3.5437
45.0	141.37	1590.43	2025.00	91125.000	6.7082	3.5569
45.5	142.94	1625.97	2070.25	94196.375	6.7454	3.5700
46.0	144.51	1661.90	2116.00	97336.000	6.7823	3.5830
46.5	146.08	1698.23	2162.25	100544.625	6.8191	3.5960
47.0	147.65	1734.94	2209.00	103823.000	6.8556	3.6088
47.5	149.23	1772.05	2256.25	107171.875	6.8920	3.6216
48.0	150.80	1809.56	2304.00	110592.000	6.9282	3.6342
48.5	152.37	1847.45	2352.25	114084.125	6.9642	3.6468
49.0	153.94	1885.74	2401.00	117649.000	7.0000	3.6593
49.5	155.51	1924.42	2450.25	121287.375	7.0356	3.6717
50.0	157.08	1963.50	2500.00	125000.000	7.0711	3.6840
51.0	160.22	2042.82	2601.00	132651.000	7.1414	3.7084

n	nπ	$\frac{n^2 \pi}{4}$	n²	n³	$\sqrt{n}$	$\sqrt[3]{n}$
52-0	163-36	2123-72	2704-00	140608-000	7-2111	3-7325
53-0	166-50	2206-19	2809-00	148877-000	7-2801	3-7563
54-0	169-64	2290-22	2916-00	157464-000	7-3485	3-7798
55-0	172-78	2375-83	3025-00	166375-000	7-4162	3-8030
56-0	175-93	2463-01	3136-00	175616-000	7-4833	3-8259
57-0	179-07	2551-76	3249-00	185193-000	7-5498	3-8485
58-0	182-21	2642-08	3364-00	195112-000	7-6158	3-8709
59-0	185-35	2733-97	3481-00	205379-000	7-6811	3-8930
60-0	188-49	2827-44	3600-00	216000-000	7-7460	3-9149
61-0	191-63	2922-47	3721-00	226981-000	7-8102	3-9365
62-0	194-77	3019-07	3844-00	238328-000	7-8740	3-9579
63-0	197-92	3117-25	3969-00	250047-000	7-9373	3-9791
64-0	201-06	3216-99	4096-00	262144-000	8-0000	4-0000
65-0	204-20	3318-31	4225-00	274625-000	8-0623	4-0207
66-0	207-34	3421-20	4356-00	287496-000	8-1240	4-0412
67-0	210-48	3525-66	4489-00	300768-000	8-1854	4-0615
68-0	213-63	3631-69	4624-00	314432-000	8-2462	4-0817
69-0	216-77	3739-29	4761-00	328509-000	8-3066	4-1016
70-0	219-91	3848-46	4900-00	343000-000	8-3666	4-1213
71-0	223-05	3959-20	5041-00	357911-000	8-4261	4-1408
72-0	226-19	4071-51	5184-00	373248-000	8-4853	4-1602
73-0	229-33	4185-39	5329-00	389017-000	8-5440	4-1793
74-0	232-47	4300-85	5476-00	405224-000	8-6023	4-1983
75-0	235-62	4417-37	5625-00	421875-000	8-6603	4-2172
76-0	238-76	4536-47	5776-00	438976-000	8-7178	4-2358
77-0	241-90	4656-63	5929-00	456533-000	8-7750	4-2543
78-0	245-04	4778-37	6084-00	474552-000	8-8318	4-2727
79-0	248-18	4901-63	6241-00	493039-000	8-8882	4-2908
80-0	251-32	5026-56	6400-00	512000-000	8-9443	4-3089
81-0	254-47	5153-01	6561-00	531441-000	9-0000	4-3267
82-0	257-61	5281-03	6724-00	551368-000	9-0554	4-3445
83-0	260-75	5410-62	6889-00	571787-000	9-1104	4-3621
84-0	263-89	5541-78	7056-00	592704-000	9-1652	4-3795
85-0	267-03	5674-50	7225-00	614125-000	9-2195	4-3968
86-0	270-17	5808-81	7396-00	636056-000	9-2736	4-4140
87-0	273-32	5944-69	7569-00	658503-000	9-3274	4-4310
88-0	276-46	6082-13	7744-00	681472-000	9-3808	4-4480
89-0	279-60	6221-13	7921-00	704969-000	9-4340	4-4647
90-0	282-74	6361-74	8100-00	729000-000	9-4868	4-4814
91-0	285-88	6503-89	8281-00	753571-000	9-5394	4-4979
92-0	289-02	6647-62	8464-00	778688-000	9-5917	4-5144
93-0	292-17	6792-92	8649-00	804357-000	9-6437	4-5307
94-0	295-31	6939-78	8836-00	830584-000	9-6954	4-5468
95-0	298-45	7088-23	9025-00	857375-000	9-7468	4-5629
96-0	301-59	7238-24	9216-00	884736-000	9-7980	4-5789
97-0	304-73	7389-83	9409-00	912673-000	9-8489	4-5947
98-0	307-87	7542-98	9604-00	941192-000	9-8995	4-6104
99-0	311-02	7697-68	9801-00	970299-000	9-9499	4-6261
100-0	314-16	7854-00	1000-00	1000000-000	10-0000	4-6416

Annähernd ist, wenn a merklich größer als b,  $\sqrt{a^2 \pm b} = a \pm \frac{b}{2a}$

und weniger genau  $\sqrt[3]{a^3 \pm b} = a \pm \frac{b}{3a^2}$ .

### (8d) Ausmessung einiger Flächen und Körper.

#### a) Dreieck.

Inhalt:  $F = 1/2 g h$ , wo  $g$  die Grundlinie,  $h$  die Höhe ist.

$F = 1/2 a b \cdot \sin \alpha$ , wo  $\alpha$  der von  $a$  und  $b$  eingeschlossene Winkel.

#### b) Rechteck.

Inhalt:  $F = a \cdot b$ , wo  $a$  und  $b$  die beiden Seiten sind.

Beim Quadrat ist  $a = b$ , also  $F = a^2$ ; Diagonale  $D = a\sqrt{2}$ .

#### Parallelogramm.

$F = a b \cdot \sin \alpha = b h$ , wo  $b$  die Grundlinie,  $h$  die Höhe.

$F$  (Rhombus) =  $a^2 \sin \alpha$ .

Trapez. Inhalt:  $F = (a + b) h : 2$ .

#### c) Kreis.

Der Umfang eines Kreises, dessen Durchmesser die Länge 1 hat, ist gleich  $\pi$  Längeneinheiten. Die Ludolf'sche Zahl  $\pi$

= 3.14159 . . . . ist abgerundet = 22 : 7.

Umfang eines Kreises vom Radius  $r$  ist  $U = 2 r \pi$  (s. Bd. I, Tab. 10).

Inhalt des Kreises:  $F = r^2 \pi$  (s. Bd. I, Tab. 10).

Inhalt des Kreisabschnitts mit dem Zentriwinkel  $\alpha^\circ$ :

$$F = \frac{\alpha}{360} \pi r^2.$$

Inhalt des Kreisabschnitts mit dem Zentriwinkel  $\alpha^\circ$ :

$$F = \left( \frac{\alpha}{180} \pi - \sin \alpha \right) \frac{r^2}{2}.$$

#### d) Ellipse.

Inhalt:  $F = \pi a b$ , wenn  $a$  und  $b$  die Längen der beiden Halbachsen sind.

#### e) Parabel.

Inhalt eines Parabelabschnitts mit Sehne  $s$  und Bogenhöhe  $h$ :

$$F = \frac{1}{2} s h.$$

#### f) Parallelepipèd.

Inhalt eines rechtwinkligen Parallelepipèds von den Kanten  $a, b, c$ :

$F = a \cdot b \cdot c$ . Für den Würfel ist  $a = b = c$ , also  $F = a^3$ ; Raumdiagonale  $D = a\sqrt{3}$ .

#### g) Zylinder und Prisma.

Inhalt:  $V = \text{Grundfläche} \times \text{Höhe} = F h$ .

Mantel des schief abgeschnittenen Zylinders:  $F = \pi r (h_1 + h_2)$ .

Inhalt desselben:  $V = \pi r^2 \left( \frac{h_1 + h_2}{2} \right)$ ,

wenn  $h_1$  die kürzeste,  $h_2$  die längste Zylinderseite ist.

h) Kegel und Pyramide.

Inhalt:  $V = \frac{1}{3}$  Grundfläche  $\times$  Höhe  $= \frac{Fh}{3}$ .

Mantel des geraden Kegels:  $F = \pi rs$ ,

wenn  $s = \sqrt{r^2 + h^2}$  die Seite ist.

Inhalt der abgestumpften Pyramide:  $V = \frac{h}{3} (F + \sqrt{Ff} + f)$ ,

wenn  $h$  der Abstand der parallelen Endflächen  $F$  und  $f$  ist.

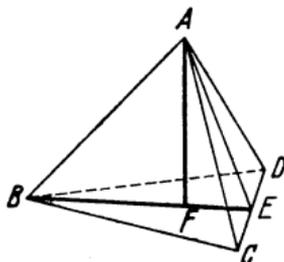


Fig. 1.

Im Tetraeder (Fig. 1) ist  $AB = AD = AC = CD = a$ ;  
 $AE = BE = \frac{a}{2} \sqrt{3}$ ; Höhe  $AF = \frac{a}{3} \sqrt{6}$ ;  $\sphericalangle ABC = ACB = BAC =$

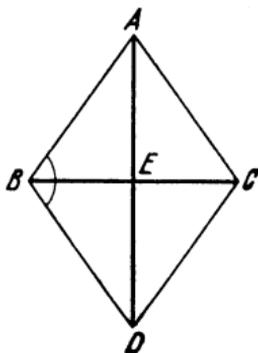


Fig. 2.

$60^\circ$ ;  $\sphericalangle AEB = 70^\circ 31' 44''$ ;  $\sphericalangle ABE = 54^\circ 44' 8''$ ; Oberfläche  $O = a^2 \sqrt{3}$ ;  
 Inhalt  $V = a^3 \sqrt{2}/12$ .

Im Oktaeder (Fig. 2, Schnitt  $\perp$  Kantenmitte) ist  $AB = \frac{a}{2} \sqrt{3}$ ;  $AE = \frac{a}{2} \sqrt{2}$ ;  $BE = CE = a/2$ ;  $\sphericalangle ABD = 109^\circ 28' 16''$ ;  $\sphericalangle BAC = 70^\circ 31' 44''$ ;  $O = 2 a^2 \sqrt{3}$ ;  $V = \frac{a^3}{3} \sqrt{2}$ .

i) Zylinder.

Radius  $r$ , Länge  $l$ ,  $J = r^2 \pi \cdot l$ . Vgl. Teil I, S. 29.

Tellweise entleerte Zylinder wie Kesselwagen u. ä. können aus dem Inhalt des Kreisabschnittes (s. oben unter c) und der Länge des Zylinders berechnet werden. Diese Berechnungsart ist aber sehr umständlich und wird erspart durch die folgende Tabelle (Chem.-Ztg. 1910, Nr. 149). Es ist lediglich notwendig, den Quotienten  $\frac{h}{d}$

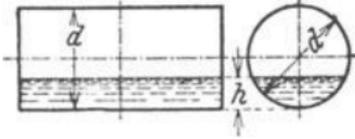


Fig. 3.

(s. Fig. 3) zu ermitteln; dann kann

man für diesen der Tabelle den Faktor entnehmen, mit dem der Gesamthalt zu multiplizieren ist.

Berechnung des Flüssigkeitsinhaltes liegender Zylinder.

$\frac{h}{d}$	fact.								
0-01	0-0017	0-21	0-1527	0-41	0-3860	0-61	0-6389	0-81	0-8677
0-02	0-0048	0-22	0-1631	0-42	0-3986	0-62	0-6513	0-82	0-8776
0-03	0-0087	0-23	0-1738	0-43	0-4112	0-63	0-6636	0-83	0-8873
0-04	0-0134	0-24	0-1845	0-44	0-4238	0-64	0-6759	0-84	0-8967
0-05	0-0187	0-25	0-1955	0-45	0-4364	0-65	0-6881	0-85	0-9059
0-06	0-0245	0-26	0-2066	0-46	0-4491	0-66	0-7002	0-86	0-9140
0-07	0-0308	0-27	0-2178	0-47	0-4618	0-67	0-7122	0-87	0-9236
0-08	0-0375	0-28	0-2292	0-48	0-4745	0-68	0-7241	0-88	0-9320
0-09	0-0446	0-29	0-2407	0-49	0-4873	0-69	0-7360	0-89	0-9402
0-10	0-0520	0-30	0-2523	0-50	0-5000	0-70	0-7477	0-90	0-9480
0-11	0-0598	0-31	0-2640	0-51	0-5127	0-71	0-7593	0-91	0-9554
0-12	0-0689	0-32	0-2759	0-52	0-5255	0-72	0-7708	0-92	0-9625
0-13	0-0764	0-33	0-2878	0-53	0-5382	0-73	0-7822	0-93	0-9692
0-14	0-0851	0-34	0-2998	0-54	0-5509	0-74	0-7934	0-94	0-9755
0-15	0-0941	0-35	0-3119	0-55	0-5636	0-75	0-8045	0-95	0-9813
0-16	0-1033	0-36	0-3241	0-56	0-5762	0-76	0-8155	0-96	0-9866
0-17	0-1127	0-37	0-3364	0-57	0-5888	0-77	0-8262	0-97	0-9913
0-18	0-1224	0-38	0-3487	0-58	0-6014	0-78	0-8369	0-98	0-9952
0-19	0-1323	0-39	0-3611	0-59	0-6140	0-79	0-8473	0-99	0-9983
0-20	0-1424	0-40	0-3735	0-60	0-6265	0-80	0-8576	1-00	1-0000

Inhalt bei  $h$  cm Flüssigkeitsstand = Gesamthalt  $\times$  dem fact., der  $\frac{h}{d}$  entspricht.

Beispiel: Der Durchmesser eines Zylinders sei 250 cm, der Rauminhalt desselben 4900 Liter, der Flüssigkeitsstand 65 cm, dann ist  $\frac{h}{d} = \frac{65}{250} = 0-26$  entsprechend dem fact. 0-2066; hieraus errechnet sich ein Flüssigkeitsinhalt von  $4900 \times 0-2066 = 1012$  Liter.

k) Kugel.

Kugeloberfläche:  $F = 4 \pi r^2 = 12.56636 \dots r^2$ .

Für  $r = 1$  ist  $F = 4 \pi$ .

Für  $r = 2$  ist  $F = 4 \cdot (4 \pi)$ .

Für  $r = 3$  ist  $F = 9 \cdot (4 \pi)$  usw.

Sind Kugeln mit Radien 1, 2, 3, . . . n um denselben Mittelpunkt beschrieben, von welchem eine bestimmte Menge Energie ausgeht, so trifft auf die Flächeneinheiten der Kugeln  $1/4, 1/9, \dots 1/n^2$  so viel Energie als auf die 1. Kugel (Gesetz der umgekehrten Quadrate der Entfernungen).

Oberfläche der Calotte oder Zone:  $F = 2 \pi r h$ .

Kugel-Inhalt:  $V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{1}{6} \pi d^3 = 0.5236 \dots d^3$  (s. Teil I, S. 29 .

Radius:  $r = 0.62035 \dots \sqrt[3]{V}$ .

Inhalt des Kugelabschnitts:

$$V = \frac{1}{6} \pi h (3a^2 + h^2) = \frac{1}{8} \pi h^2 (3r - h),$$

wenn  $r$  der Radius der Kugel,  $a$  der der Schnittfläche und  $h$  die Höhe des Abschnitts ist.

$$\text{Inhalt der Kugelzone: } V = \frac{1}{6} \pi h (3a^2 + 3b^2 + h^2),$$

wenn  $a$  und  $b$  die Radien der Endflächen sind, und  $h$ , die Höhe der Zone, der Abstand der Endflächen voneinander.

1) Faß.

Faßinhalt  $V = \frac{1}{12} [\pi h (2D^2 + d^2)]$  s. Fig. 4.

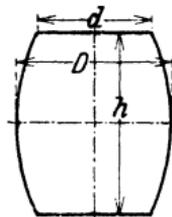


Fig. 4.

## (9) Das metrische System<sup>1)</sup>.

### 1. Längenmaße:

Bezeichnung	Wert
Kilometer (km) . . . . .	1 000 Meter.
Hektometer (hm) . . . . .	100 „
Dekameter (dkm) . . . . .	10 „

<sup>1)</sup> Die wenig gebräuchlichen Maße sind in [] gesetzt.

<b>Meter (m)</b> .....	<b>Grundeinheit der Maße und Gewichte<sup>1)</sup></b>
<b>Dezimeter (dm)</b> .....	<b>0·1 Meter</b>
<b>Zentimeter (cm)</b> .....	<b>0·01 „</b>
<b>Millimeter (mm)</b> .....	<b>0·001 „</b>
<b>Mikron (<math>\mu</math>) = 0·001 mm</b>	<b>0·000001 „</b>
<b>1 Millimikron (<math>m\mu</math>) = 0·000001 mm.</b>	
<b>1 Angström (<math>\text{Å}</math>) = <math>10^{-8}</math> cm = 0·0000001 mm.</b>	

### 2. Flächenmaße:

<b>Hektar (ha)</b> .....	<b>100 Ar = 10 000 qm oder m<sup>2</sup>.</b>
<b>Ar (a)</b> .....	<b>100 qm, Quadrat von 10 m Seitenlänge.</b>
<b>[Zentiar (ca)]</b> .....	<b>0·01 Ar = 1 qm (oder m<sup>2</sup>).</b>
<b>1 qm = 10 000 qcm = 1 000 000 qmm.</b>	

### 3. Hohlmaße:

<b>[Kiloliter (kl)]</b> .....	<b>1000 Liter = 1 Kubikmeter (obm od. m<sup>3</sup>).</b>
<b>Hektoliter (hl)</b> .....	<b>100 „</b>
<b>Scheffel (S)</b> .....	<b>50 „</b>
<b>[Dekaliter (dkl)]</b> .....	<b>10 „</b>
<b>Liter (l)</b> .....	<b>1 Kubik-Dezimeter (cdm) = 1000 Kubik-Zentimeter (ccm oder cm<sup>3</sup>).</b>
<b>Schoppen</b> .....	<b>0·5 Liter</b>
<b>Deziliter (dl)</b> .....	<b>0·1 „</b>
<b>[Zentiliter (cl)]</b> .....	<b>0·01 „</b>
<b>Milliliter (ml)</b> .....	<b>0·001 „</b>

### 4. Körpermaße:

<b>[Dekastere (dks)</b> .....	<b>10 Ster.]</b>
<b>[Stere (s)]</b> .....	<b>1 Kubikmeter (cbm oder m<sup>3</sup>).</b>
<b>[Dezilstere (ds)</b> .....	<b>0·1 Ster.]</b>

### 5. Gewicht:

Bezeichnung	Wert
<b>Tonne (t)</b> .....	<b>1000 Kilogramm (kg), Gewicht von 1 m<sup>3</sup> Wasser.</b>
<b>Quintal (metrischer Zentner)</b>	<b>100 kg. „Doppelzentner“, dz.</b>

<sup>1)</sup> Ursprünglich zu 0·0000001 eines Meridian-Quadranten angenommen und gesetzlich auf 443·296 alte Pariser Linien oder 0·513074 Toise festgesetzt. Der aus Platin gefertigte und am 4. Messidor des Jahres VII (19. Juni 1799) im Archiv niedergelegte Etalon zeigt die gesetzliche Länge des Meters bei 0°. Im Jahre 1889: Internationales Prototyp, aufbewahrt im Pavillon de Breteuil zu Sèvres.

Zentner .....	50 kg.
Kilogramm (kg) .....	1000 Gramm. Gewicht von 1 cm <sup>3</sup> Wasser b. 4°C im luftleeren Raum. Der gesetzliche Etalon aus Platin- Iridium ist 1889 im Pavillon de Breteuil niedergelegt.
Pfund .....	0.5 kg = 500 Gramm
[Hektogramm (hg)] .....	100 Gramm.
[Dekagramm (dkg)] .....	10 „
Gramm (g) .....	Gewicht von 1 cm <sup>3</sup> Wasser bei 4°
Dezilogramm (dg) .....	0.1 Gramm.
Zentigramm (cg) .....	0.01 „
Milligramm (mg) .....	0.001 „ (1 γ = 0,001 mg)

Das metrische System gilt im Deutschen Reiche, in Österreich, Ungarn, Frankreich, den skandinavischen Ländern, den Niederlanden, der Schweiz, Belgien, Luxemburg, Italien, Griechenland, Rumänien, Bulgarien, Jugoslawien, Tschechoslowakei, Spanien und Portugal, Türkei, sowie in den süd- und zentralamerikanischen Republiken.

Das früher in den meisten europäischen Ländern gültige alte Nürnberger Medizinal- und Apotheker-Gewicht hatte folgende Einteilung:

1 Pfund (℔) = 12 Unzen (ʒ) zu 8 Drachmen (ʒ) zu 8 Skrupeln (ʒ) zu 20 Gran (gr); also = 5760 Gran (= 350.784 g).

Im Edelsteinhandel ist 1 Karat =

mg	205.409	205.5	205.7	206.13	207.353
in:	London	Paris	Amsterdam	Wien	Madras

Neuerdings setzt man allgemein 1 Karat = 0.2000 g.

## (10) Maß- und Gewichtssysteme von Großbritannien und U. S. A.

Die in den beiden Ländern benutzten Systeme sind durch gesetzliche Bestimmungen an das Int. metrische System angeschlossen. Kleinere Unterschiede zwischen Brit. und U.S.A.-Maßen sind z. T. durch verschiedene Vergleichstemperatur hervorgerufen. Man beachte, daß einige Einheiten desselben Namens stark voneinander abweichen, andererseits Einheiten verschiedenen Namens übereinstimmen.

**Längenmaße.**

**Einteilung.**

Brit. u. U. S. A. 1 mile = 8 furlongs zu 10 chains zu 4 poles (rods) zu 5·5 yards; 1 yard = 3 feet = 36 inches.

**Metrische Werte.**

Brit.	U. S. A.
1 mlle = 1609·3149 m	1 mile = 1609·3472 m
1 yard = 0·91438 m	1 yard = 0·91440 m
1 foot = 0·30479 m	1 foot = 0·30480 m
1 inch = 25·39954 mm	1 inch = 25·40005 mm

**Flächenmaße.**

**Einteilung.**

Brit. u. U. S. A. 1 acre = 4 roods zu 40 sq. rods zu 30·25 sq yards.

**Metrische Werte.**

Brit.	U. S. A.
1 sq.-inch = 6·45137 cm <sup>2</sup>	1 sq.-inch = 6·45163 cm <sup>2</sup>
1 sq.-foot = 9·28997 dm <sup>2</sup>	1 sq.-foot = 9·29034 dm <sup>2</sup>
1 sq.-yard = 0·83610 m <sup>2</sup>	1 sq.-yard = 0·83613 m <sup>2</sup>
1 perch (sq.-rod) = 25·29194 m <sup>2</sup>	1 sq.-rod = 25·29295 m <sup>2</sup>
1 rood = 10·11678 a	
1 acre = 0·40467 ha	1 acre = 0·40469 ha
1 sq.-mille = 258·98945 ha	1 sq.-mille = 258·9998 ha

**Raummaße.**

Brit.	U. S. A.
1 cb.-inch = 16·38618 cm <sup>3</sup>	1 cb.-inch = 16·38716 cm <sup>3</sup>
1 cb.-foot = 0·02832 m <sup>3</sup>	1 cb.-foot = 0·02832 m <sup>3</sup>
1 cb.-yard = 0·76451 m <sup>3</sup>	1 cb.-yard = 0·76451 m <sup>3</sup>

**Hohlmaße.**

**Einteilung.**

Brit.	U. S. A.
	f. Flüssigkeiten
1 quarter zu	1 gallon zu
8 bushels zu	4 liq. quarts zu
4 pecks zu	2 liq. pints zu
2 gallons zu	4 gills zu
4 quarts zu	4 liq. ounces
2 pints zu 4 gills	
	f. trockene Stoffe
	1 bushel zu
	4 pecks zu
	8 dry quarts zu
	2 dry pints

**Metrische Werte.**

1 gallon = 4·54346 l	1 gallon = 3·78533 l	1 bushel = 35·2383
1 pint = 0·56793 l	1 pint = 0·47317 l	1 dry quart = 1·0012
	—————	
	1 barrel = 36 gallons	
	= 163·548 l	

**Gewichte.**

a) Avoirdupoisgewicht (Handelsgewicht) stimmt in Groß-Britannien und U. S. A. überein.

**Einteilung.**

1 ton (t) = 20 hundredweights (cwt) zu 4 quarters zu 2 stones zu 14 pounds (lbs).

1 pound (lb) = 16 ounces (oz) zu 16 drams.

**Metrische Werte.**

1 t (= U. S. A. longton) = 1016,0475 kg. — 1 lb = 0·45359 kg.  
 1 U. S. A. short ton = 2000 lbs. = 907·1849 kg.

b) Troy-Gewicht (Brit.).

**Einteilung.**

1 lb. troy = 12 ounces zu 20 pennyweights zu 24 grains.

**Metrische Werte.**

1 lb. troy = 373·242 g = 0·82286 lb. avdp.

**Umrechnungsfaktoren für Energie, Druck usw.**

1 Fußpfund = 0·1383 mkg	BTU = Brit. Wärmeeinheit
1 lb./sq.-inch. = 0·0703 kg/cm <sup>2</sup> (~ 1/14)	1 BTU (lb. × °F) = 0·252 kcal (kg × °C)
1 ton/sq.-inch. = 157·49 kg/cm <sup>2</sup>	1 BTU/cb.-ft. = 8·92 kcal/m <sup>3</sup>
1 ton/sq.-foot = 1·094 kg/cm <sup>2</sup>	1 grain/cb.-ft. = 2·29 g/m <sup>3</sup>

**Umwandlung von lb/sq.-inch in kg/cm<sup>2</sup>.**

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0		0·0703	0·1406	0·2109	0·2812	0·3516	0·4219	0·4922	0·5625	0·6328
10	0·7031	0·7734	0·8437	0·9140	0·9843	1·0546	1·1250	1·1953	1·2656	1·3359
20	1·4062	1·4765	1·5468	1·6171	1·6874	1·7577	1·8280	1·8984	1·9687	2·0390
30	2·1093	2·1796	2·2499	2·3202	2·3905	2·4608	2·5311	2·6015	2·6718	2·7421
40	2·8124	2·8827	2·9530	3·0233	3·0936	3·1639	2·2342	3·3045	3·3749	3·4452
50	3·5155	3·5858	3·6561	3·7264	3·7967	3·8670	3·9373	4·0076	4·0780	4·1483
60	4·2186	4·2889	4·3592	4·4295	4·4998	4·5701	4·6404	4·7107	4·7810	4·8514
70	4·9217	4·9920	5·0623	5·1326	5·2029	5·2732	5·3435	5·4138	5·4841	5·5545
80	5·6248	5·6951	5·7654	5·8357	5·9060	5·9763	6·0466	6·1169	6·1872	6·2575
90	6·3279	6·3982	6·4685	6·5388	6·6091	6·6794	6·7497	6·8200	6·8903	6·9606
100	7·0310	7·1013	7·1716	7·2419	7·3122	7·3825	7·4528	7·5231	7·5934	7·6637

**(11) Beziehungen verschiedener Energieeinheiten.**

	Erg	Internationale Watt × sec	15°-Calorie	Liter × Atmosphäre	kg-Gew. × Meter	Pferdestärke × sec
1 Erg = log =	1	0,9995.10 <sup>-7</sup> 0,99978 - 8	2,3887.10 <sup>-8</sup> 0,37816 - 8	9,869.10 <sup>-10</sup> 0,99427 - 10	1,0198.10 <sup>-8</sup> 0,00850 - 8	1,3597.10 <sup>-10</sup> 0,13343 - 10
1 Watt × sec = log =	1.00051.10 <sup>7</sup> 7,00022	1	2,3899.10 <sup>-1</sup> 0,37838 - 1	9,874.10 <sup>-3</sup> 0,99449 - 3	1,0203.10 <sup>-1</sup> 0,00872 - 1	1,3604.10 <sup>-2</sup> 0,13366 - 3
1 15°-Calorie = log =	4,1863.10 <sup>7</sup> 7,62183	4,1842 0,62161	1	4,131.10 <sup>-3</sup> 0,61603 - 2	4,2690.10 <sup>-1</sup> 0,63033 - 1	5,692.10 <sup>-1</sup> 0,75526 - 3
1 Literatmosphäre = log =	1,0133.10 <sup>9</sup> 9,00573	1,0128.10 <sup>8</sup> 2,00552	2,4205.10 1,38391	1	1,0333.10 1,01423	1,3776.10 <sup>-1</sup> 0,13913 - 1
1 kg-Gew. × Meter = log =	9,8062.10 <sup>7</sup> 7,99150	9,8013 0,99128	2,3425 0,36968	9,678.10 <sup>-3</sup> 0,98577 - 2	1	1,3333.10 <sup>-3</sup> 0,12494 - 2
1 Pferdestärke × sec = log =	7,355.10 <sup>9</sup> 9,86656	7,351.10 <sup>8</sup> 2,86635	1,7568.10 <sup>8</sup> 2,24472	7,259 0,86086	75,00 1,87506	1
R. (Gaskonstante) = log =	8,313.10 <sup>7</sup> 7,91976	8,309 0,91955	1,986 0,29798	8,204.10 <sup>-3</sup> 0,91403 - 2	8,481.10 <sup>-1</sup> 0,92843 - 1	1,1807.10 <sup>-1</sup> 0,05335 - 2

## (12) Formeln und Regeln zur Berechnung physikalischer Konstanten.

(W. Herz; bearbeitet von L. Lorenz.)

Wenn man eine bestimmte physikalische Eigenschaft eines Stoffes zu kennen wünscht, die experimentell nicht bestimmt ist, so kann man sich vielfach dadurch helfen, daß man die fragliche Größe aus bekannten Konstanten berechnet.

Zwischen den verschiedenen Eigenschaften eines Stoffes bestehen zahlreiche formelmäßige Zusammenhänge. Nur wenige von ihnen sind theoretisch streng begründet und besitzen allgemeine Geltung; die meisten haben wesentlich empirischen Charakter und liefern nur Durchschnittswerte. Genauigkeits- und Gültigkeitsgrenzen einiger dieser Formeln werden unten angegeben.

Gegenüber der früheren Zusammenstellung (vgl. Chem.-Kal. 1928—1934) sind viele Formeln weggelassen worden; damit soll kein Urteil über deren Brauchbarkeit abgegeben werden. Als Richtschnur für die neue Auswahl diente die Einfachheit der Anwendung; es wurden also nur solche Formeln aufgenommen, die die Kenntnis möglichst weniger Daten voraussetzen. — Für den Hinweis auf bewährte Formeln ist der Verfasser dankbar.

**Vorbemerkung.** Anordnung in alphabetischer Reihenfolge. Temperaturen  $T$  in absoluter Zählung. Werte — soweit nicht anders angegeben — pro Mol. bzw. pro Grammatom. Indices  $0$ ,  $e$ ,  $s$ ,  $k$  beziehen sich auf den absoluten Nullpunkt, auf den Erstarrungs-, Siede- bzw. kritischen Punkt. —  $M$  = Molgew. —  $V$  = Volum.

**Ausdehnungskoeffizient<sup>1)</sup>  $\alpha$ :**

$$\alpha T_e = \begin{cases} 0.02 & \text{bei Elementen} \\ 0.3 & \text{bei Salzen (Grenzen } 0.1 \text{ und } 0.4) \end{cases}$$

$$\alpha = 1/(2 T_k - T) \text{ bei Flüssigkeiten.}$$

**Bildungswärme von Kohlenwasserstoffen<sup>2)</sup>  $W_B$ :**

$$W_B = \Sigma w_b \quad (w_b = \text{Bindungswärme}).$$

Bindung:	$\text{C} - \text{H}$		$\text{C} - \text{C}$		$\text{C} = \text{C}$	$\text{C} \equiv \text{C}$
	aliph. arom.		aliph. arom.			
$w_b$	93	102	71	96	125	164

**Dampfdruck  $p$ :** Die Augustsche Regel:  $\log p = -(A/T) + B$  ist der formelmäßige Ausdruck dafür, daß  $\log p$  über ein großes Bereich eine geradlinige Funktion von  $1/T$  ist; für engere Temperaturbereiche läßt sich die Clausius-Clapeyronsche Gleichung (s. unter Verdampfungswärme) verwenden.

<sup>1)</sup> Stein, Z. anorg. Chem. 73, 270 (1911). — Lorenz, Herz, Z. anorg. Chem. 147, 135 (1925). — Herz, Z. physik. Chem. 97, 376 (1921).

<sup>2)</sup> Weinberg, Ber. 52, 1501 (1919); 53, 1347 (1920). — Grimm, Wolff, Handbuch der Physik. Bd. XXIV, 2. Aufl., S. 1004.

**Dichte d:** Zur Berechnung der Dichte einer flüssigen organischen Verbindung der allgemeinen Formel  $C_xH_yO_z$  wird nach W. Biltz das Volum (s. dort) der Verbindung bei  $T_0$  berechnet, daraus durch Division in das Molgewicht die Nullpunktsdichte. Aus dieser ergibt sich die Dichte bei  $T$  nach:  $d_0 = d_T (0.77 + 0.64 \cdot [T/T_0])^3$ . Die so errechnete Dichte ist meist auf 2–3 Einheiten der 2. Dezimale genau.

Für die Dichte bei übereinstimmenden Temperaturen gilt:

$$d_0 = 3.75 d_k = 1.41 d_s = 1.21 d_e^2).$$

Zur Berechnung von  $d$  bei verschiedenen Temperaturen dient die Beziehung:

$$d_T/d_k = 1 + 2.73 \sqrt{0.95 T/T_k^3}.$$

**Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ :** Maxwell'sche Beziehung  $n^2 = \epsilon$ . ( $n$  = Brechungsahl für lange Wellen; bei dipollosen Stoffen kann  $n$  für sichtbares Licht verwendet werden.)

**Entropie  $s$ :** ( $T = 298^\circ$ ; pro Grammatom).

$s = 3/2 R \cdot \ln^e A + R \ln^e V - 3/2 R \ln^e T_e + k$ ; für Elemente und anorganische Verbindungen  $k = 12.5 \pm 2$ ; für organische Verbindungen  $k = 11$  ( $A$  = Atomgewicht;  $V$  = Atomvolum; für Verbindungen sind mittleres Atomgewicht und -volum einzusetzen [Molgewicht bzw. Molvolum durch Zahl der Atome in der Verbindung])<sup>4)</sup>.

Für flüssige Kohlenwasserstoffe läßt sich die Entropie pro Mol ( $T = 298^\circ$ ) berechnen nach:

$$s = 25.0 + 7.2 n - 4.5 r + 19.5 p$$

( $n$  = Zahl der aliphatischen C-Atome;  $p$  = Zahl der Phenylreste;  $r$  = Zahl der Verzweigungen. Die gleiche Formel läßt sich ohne bedeutenden Fehler auch für O-haltige Verbindungen verwenden<sup>5)</sup>).

**Kompressibilitätskoeffizient  $\beta$ :**

$$\beta T_e = 0.00026 \cdot V^{2/3} \text{ (für den festen Zustand; } V = \text{Volum) }^6).$$

**Kritische Temperatur  $T_k$  <sup>7)</sup>:**  $T_s/T_k = 0.64$  (Grenzen etwa: 0.55 und 0.75. Genauere Berechnung s. Watson<sup>8)</sup>).

**Kryoskopische und ebullioskopische Konstante  $e_e$  und  $e_s$**  (für 1000 g Lösungsmittel):

$$e_e = 0.001987 T_c^2/w_e \quad e_s = 0.001987 T_s^2/l_s$$

( $w_e$  bzw.  $l_s$  = Schmelz- bzw. Verdampfungswärme in cal/g)

$$e_s/e_e = 0.64 T_s/T_e^2).$$

<sup>1)</sup> Lorenz, Z. anorg. Chem. **94**, 240 (1916).

<sup>2)</sup> Lorenz, Z. anorg. Chem. **94**, 240 (1916).

<sup>3)</sup> Saslawsky, Z. physik. Chem. **109**, 111 (1924); **113**, 111 (1925).

<sup>4)</sup> Eastman, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 80 (1923).

<sup>5)</sup> Huffmann, Parks und Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 1547, 3241, 4381 (1930).

<sup>6)</sup> Gapon, Chem. Zbl. **1928 I**, 2914.

<sup>7)</sup> Lorenz, Z. anorg. Chem. **94**, 240 (1916).

<sup>8)</sup> Watson, Ind. Engin. Chem. **23**, 360 (1931).

<sup>9)</sup> Walden, Z. Elektrochem. **14**, 713 (1908).



**Verdampfungswärme  $L_s$  für Stoffe mit  $T_s$  zwischen:**

$$L_s/T_s = \begin{cases} 21 \text{ (besonders für organische Verbindungen)} & 200 \text{ und } 500^\circ \\ 9.5 \log T_s - 0.007 T_s & \dots \dots \dots 20 \text{ und } 700^\circ \\ 7.4 \log T_s + 2 & \dots \dots \dots 600 \text{ und } 2400^\circ \\ 10.1 \log T_s - 1.5 - 0.009 T_s + 0.0000026 T_s^2 & 4 \text{ und } 2000^\circ \end{cases}$$

(Die wirklichen Werte liegen für Verbindungen, die im Dampf assoziieren [Fettsäuren] niedriger, für Verbindungen, die in der flüssigen Phase assoziieren [Wasser, Alkohole] höher als die nach obigen Formeln berechneten Werte<sup>1)</sup>.)

**Clausius-Clapeyronsche Gleichung:**

$$L = 4.571 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \log \frac{p_2}{p_1} \quad (p_2 \text{ und } p_1 \text{ Dampfdrucke bei } T_2 \text{ und } T_1). \text{ S. auch am Schluß unter Temperaturabhängigkeit.}$$

**Volum V:**  $V_o = 3 R$   $V_s = 5 R$  ( $R = \text{Molrefraktion}$ )<sup>2)</sup>.

Für kristallisierte organische Stoffe der Bruttoformel  $C_xH_yO$  gilt:

$$V_o = x V_C + y V_H + z V_O + I$$

$V_C$		$V_H$	$V_O$		$I$	
aliph.	aromat.		O =	— O —	C = C	C $\equiv$ C
3.4	5.4	5.8	10.9	3.6	6	12

(In homologen Reihen wird von einer Grundverbindung aus gerechnet und für jedes  $CH^2$  13.7 zugefügt<sup>3)</sup>.)

**Wasserstoff-Ionen-Konzentration** der c-normalen Lösung einer schwachen Säure mit der Dissoziationskonstante K.

$$[H^+] = -\frac{K}{2} \sqrt{cK + \frac{K^2}{4}}$$

oder — bei Dissoziationsgraden unter 0.01 — vereinfacht:

$$[H^+] = \sqrt{cK}$$

Der Wasserstoffexponent  $p_H$  ist gleich  $-\log [H^+]$ .

Für die **Temperaturabhängigkeit** mancher Eigenschaften lassen sich nach Herz<sup>4)</sup> einfache Beziehungen angeben: der Quotient aus der Molekelanzahl pro Kubikzentimeter und einer Wurzel der Eigenschaft ist nahezu konstant. In vereinfachter Form lassen

<sup>1)</sup> Trouton, Phil. Mag. [5] 18, 54 (1884). — Nernst, Göttinger Nachrichten 1906, Heft 1. — v. Wartenberg, Z. Elektrochem. 20, 444 (1914). — de Forcrand' vgl. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 4. Aufl., S. 135. 1934. — Genauere Berechnung s. Watson: Ind. Engin. Chem. 23, 360 (1931).

<sup>2)</sup> Lorenz, Herz, Z. anorg. Chem. 142, 80 (1925). — Herz, Z. physik. Chem. 101, 54 (1922).

<sup>3)</sup> Biltz, Z. Elektrochem. 36, 815 (1930); Z. anorgan. Chem. 193, 321 (1931).

<sup>4)</sup> Herz, Z. anorg. Chem. 168, 89 (1927); 169, 173 (1928); 170, 233 (1928).

sich diese Beziehungen, die mit Ausnahme der Viskositätsformel auch für assoziierte Flüssigkeiten gelten, so angeben:

**Oberflächenspannung  $\sigma$ :**  $d/\sqrt{\sigma} \sim \text{konst.}$

**Verdampfungswärme  $L$ :**  $d/\sqrt{L} \sim \text{konst.}$

**Viskosität  $\eta$ :**  $d/\sqrt{\eta} \sim \text{konst.}$

Zur Berechnung des Eigenschaftswertes bei beliebiger Temperatur ist also außer des Wertes bei einer Temperatur noch die Kenntnis der Dichte bei mehreren Temperaturen erforderlich, die nach den unter „Dichte“ gemachten Angaben berechenbar ist.

### (13) Wahre Dichte (d) und Volumen (v) des destillierten Wassers (PTR.).

Wägt man Wasser mit Messinggewichten in Luft ohne Vakuumkorrektur (s. Teil II, S. 246), so erhält man Werte für d, die um 0.00106 kleiner, Werte für v, die um 0.00106 größer sind als die tabellierten.

t	d	v	t	d	v
0	0.999 87	1.000 13	27	0.996 54	1.003 47
1	0.999 93	1.000 07	28	0.996 26	1.003 75
2	0.999 97	1.000 03	29	0.995 97	1.004 05
3	0.999 99	1.000 01	30	0.995 67	1.004 35
4	1.000 00	1.000 00	31	0.995 37	1.004 66
5	0.999 99	1.000 01	32	0.995 05	1.004 97
6	0.999 97	1.000 03	33	0.994 73	1.005 30
7	0.999 93	1.000 07	34	0.994 40	1.005 63
8	0.999 88	1.000 12	35	0.994 06	1.005 98
9	0.999 81	1.000 19	36	0.993 71	1.006 33
10	0.999 73	1.000 27	37	0.993 36	1.006 69
11	0.999 63	1.000 37	38	0.992 99	1.007 06
12	0.999 52	1.000 48	39	0.992 62	1.007 43
13	0.999 40	1.000 60	40	0.992 24	1.007 82
14	0.999 27	1.000 73	45	0.990 24	1.009 85
15	0.999 13	1.000 87	50	0.988 07	1.012 07
16	0.998 97	1.001 03	55	0.985 73	1.014 48
17	0.998 80	1.001 20	60	0.983 24	1.017 05
18	0.998 62	1.001 38	65	0.980 59	1.019 79
19	0.998 43	1.001 57	70	0.977 81	1.022 70
20	0.998 23	1.001 77	75	0.974 89	1.025 76
21	0.998 02	1.001 99	80	0.971 83	1.028 99
22	0.997 80	1.002 21	85	0.968 65	1.032 37
23	0.997 56	1.002 44	90	0.965 34	1.035 90
24	0.997 32	1.002 69	95	0.961 92	1.039 59
25	0.997 07	1.002 94	100	0.958 38	1.043 43
26	0.996 81	1.003 20			

**(14) Auswägen eines Glasgefäßes mit Wasser oder Quecksilber.**

Faßt ein Glasgefäß bei  $t^{\circ}$ , in Luft mit Messinggewichten ausgewogen,  $w$  g Wasser oder  $q$  g Quecksilber, so ist der Inhalt des Gefäßes bei  $18^{\circ}$   $w \cdot v$  bzw.  $q \cdot k$  wahre  $\text{cm}^3$ .

$t^{\circ}$	$v$	$k$	$t^{\circ}$	$v$	$k$
0	1.00164	0.073583	16	1.00214	0.073768
1	1.00156	0.073595	17	1.00229	0.073780
2	1.00149	0.073607	18	1.00244	0.073791
3	1.00144	0.073618	19	1.00261	0.073803
4	1.00141	0.073629	20	1.00278	0.073815
5	1.00139	0.073641	21	1.00297	0.073826
6	1.00139	0.073653	22	1.00317	0.073838
7	1.00141	0.073669	23	1.00338	0.073849
8	1.00143	0.073681	24	1.00360	0.073861
9	1.00148	0.073693	25	1.00383	0.073872
10	1.00153	0.073704	26	1.00406	0.073884
11	1.00160	0.073710	27	1.00431	0.073895
12	1.00169	0.073722	28	1.00457	0.073907
13	1.00178	0.073733	29	1.00483	0.073918
14	1.00189	0.073745	30	1.00511	0.073930
15	1.00201	0.073757			

**(15) Dichte und Volumen des Quecksilbers zwischen — 10 und  $360^{\circ}$ . Nach den neuesten Angaben der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.**

$d = \text{g/cm}^3$		$v = \text{cm}^3/\text{g}$	$d = \text{g/cm}^3$		$v = \text{cm}^3/\text{g}$
$t$	$d$	$v$	$t$	$d$	$v$
— 10°	13.6202	0.073421	32°	13.5167	0.073983
— 9	13.6177	0.073434	33	13.5142	0.073996
— 8	13.6152	0.073447	34	13.5118	0.074009
— 7	13.6127	0.073461	35	13.5094	0.074023
— 6	13.6103	0.073474	36	13.5069	0.074036
— 5	13.6078	0.073487	37	13.5045	0.074049
— 4	13.6053	0.073501	38	13.5020	0.074063
— 3	13.6029	0.073514	39	13.4996	0.074076
— 2	13.6004	0.073527			
— 1	13.5979	0.073541	40	13.4971	0.074090
			50	13.4727	0.074224
0	13.5955	0.073554	60	13.4484	0.074358
1	13.5930	0.073567	70	13.4241	0.074493
2	13.5905	0.073581	80	13.3999	0.074627
3	13.5880	0.073594	90	13.3757	0.074762
4	13.5856	0.073608	100	13.352	0.074900
5	13.5831	0.073621			
6	13.5806	0.073634	100	13.352	0.07490
7	13.5782	0.073647	110	13.328	0.07503
8	13.5757	0.073661	120	13.304	0.07516

(Fortsetzung S. 47.)

**(15) Dichte und Volumen des Quecksilbers zwischen — 10 und 360°. Nach den neuesten Angaben der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. (Fortsetzung.)**

d = g/cm <sup>3</sup>		v = cm <sup>3</sup> /g	d = g/cm <sup>3</sup>		v = cm <sup>3</sup> /g
t	d	v	t	d	v
9	13.5732	0.073675	130	13.280	0.07530
			140	13.256	0.07544
10	13.5708	0.073693	150	13.232	0.07557
11	13.5683	0.073701	160	13.208	0.07571
12	13.5658	0.073715	170	13.184	0.07585
13	13.5634	0.073728	180	13.160	0.07599
14	13.5609	0.073741	190	13.137	0.07612
15	13.5584	0.073754			
16	13.5560	0.073768	200	13.113	0.07626
17	13.5535	0.073782	210	13.089	0.07640
18	13.5511	0.073795	220	13.065	0.07654
19	13.5486	0.073808	230	13.042	0.07668
			240	13.018	0.07682
20	13.5461	0.073822	250	12.994	0.07696
21	13.5437	0.073835	260	12.970	0.07710
22	13.5412	0.073849	270	12.947	0.07724
23	13.5388	0.073862	280	12.923	0.07738
24	13.5363	0.073875	290	12.899	0.07753
25	13.5339	0.073889			
26	13.5314	0.073902	300	12.88	0.0776
27	13.5290	0.073915	310	12.85	0.0778
28	13.5265	0.073929	320	12.83	0.0779
29	13.5241	0.073942	330	12.81	0.0781
			340	12.78	0.0782
30	13.5216	0.073956	350	12.76	0.0784
31	13.5191	0.073969	360	12.73	0.0786

## Dichten von Lösungen.

(Benutzungsvorschriften und Korrektionstabellen s. S. 72 ff.)

### Inhaltsverzeichnis.

#### Anorganische Stoffe.

AgNO <sup>3</sup> . Tab.150	As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .. Tab. 68	CaCl <sup>2</sup> .. Tab.157	Co(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Tab.203
AlCl <sup>3</sup> .. ,, 172	BaCl <sup>2</sup> .. ,, 163	CaJ <sup>2</sup> .... ,, 159	CrCl <sup>3</sup>
AlK(SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>	Ba(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ..	Ca(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> .. 160	Tab.180/181
Tab.174	Tab. 164	Ca(OH) <sup>2</sup>	CrK(SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>
Al(NH <sup>4</sup> )(SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>	Ba(OH) <sup>2</sup> Tab. 53	Tab. 50, 51	Tab.184/185
Tab.175	Be(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> .. 151	CdCl <sup>2</sup> .. Tab.168	Cr(NH <sup>4</sup> )(SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>
Al(NO <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> .. 176	B <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ... ,, 70	Cd(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> .. 170	Tab.186/187
Al <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> .. 173	Br .....	CdSO <sup>4</sup> . .. 169	Cr(NO <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> Tab.188
As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .. ,, 67	CaBr <sup>2</sup> ... .. 158	CoCl <sup>2</sup> ... .. 202	CrO <sup>3</sup> ... .. 65

**Anorganische Stoffe. (Fortsetzung.)**

Cr <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> Tab. 182/183	H <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Tab. 63	MgCl <sup>2</sup> ..Tab. 152	Na <sup>2</sup> SO <sup>3</sup> Tab. 88
CuCl <sup>2</sup> .. Tab.147	H <sup>2</sup> WO <sup>4</sup> (meta) Tab. 66	MgJ <sup>2</sup> ... „ 154	Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .. „ 86
Cu(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> „ 149	H <sup>2</sup> W <sup>2</sup> O <sup>13</sup> „ 66	Mg(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> „ 156	Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>4</sup> „ 89
CuSO <sup>4</sup> .. „ 148	HgCl <sup>2</sup> .. „ 171	MgSO <sup>4</sup> .. „ 155	Na <sup>2</sup> WO <sup>4</sup> „ 93
FeCl <sup>2</sup> .. „ 192	J ..... „ 249	MnCl <sup>2</sup> .. „ 189	NH <sup>2</sup> ... „ 16
FeCl <sup>3</sup> .. „ 193	KBr .. „ 113	Mn(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> „ 191	N <sup>2</sup> H <sup>4</sup> <sup>1)</sup> „ 48
FeK <sup>4</sup> (CN) <sup>6</sup> Tab.200	KBrO <sup>3</sup> .. „ 121	MnSO <sup>4</sup> .. „ 190	NH <sup>4</sup> Br .. „ 139
FeK <sup>2</sup> (CN) <sup>6</sup> Tab.201	KCl Tab.112, 250	Na <sup>2</sup> AsO <sup>4</sup> „ 101	NH <sup>4</sup> Cl .. „ 138
Fe <sup>III</sup> K(SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> Tab.197	KClO <sup>3</sup> ..Tab. 119	NaBO <sup>2</sup> .. „ 109	(N <sup>2</sup> H <sup>4</sup> )Cl <sup>2</sup> „ 145
Fe <sup>III</sup> (NH <sup>4</sup> ) (SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> Tab.198	KClO <sup>4</sup> .. „ 120	Na <sup>2</sup> B <sup>2</sup> O <sup>7</sup> „ 108	NH <sup>4</sup> CNS „ 142
Fe <sup>II</sup> (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> Tab.196	KCN .. „ 115	NaBr .. „ 79	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> CO <sup>2</sup> Tab.144
Fe(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> „ 199	KCNS .. „ 116	NaBrO <sup>2</sup> .. „ 85	NH <sup>4</sup> F .. „ 137
FeSO <sup>4</sup> .. „ 194	K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> .. „ 133	NaCl Tab.78, 251	NH <sup>4</sup> J .. „ 140
Fe <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> „ 195	K <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup> „ 126	NaClO <sup>3</sup> Tab. 83	NH <sup>4</sup> NO <sup>2</sup> Tab. 141, 31
H <sup>2</sup> AsO <sup>3</sup> „ 67	K <sup>2</sup> Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> „ 127	NaClO <sup>4</sup> „ 84	NH <sup>4</sup> OH Tab. 16
H <sup>2</sup> AsO <sup>4</sup> „ 68	KF ..... „ 111	NaCNS .. „ 81	NH <sup>4</sup> OH <sup>2</sup> „ 49
H <sup>2</sup> BO <sup>2</sup> „ 70	KHCO <sup>2</sup> „ 134	Na <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup> Tab. 90	(NH <sup>4</sup> OH)Cl Tab.146
HBr .. „ 55	KH <sup>2</sup> PO <sup>4</sup> „ 132	Na <sup>2</sup> Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> „ 91	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> Tab.143
HCl Tab. 20, 245	KJ .. „ 114	NaF .. „ 77	NiCl <sup>2</sup> ... „ 204
HClO <sup>3</sup> .. Tab.58	KJO <sup>2</sup> .. „ 122	Na <sup>2</sup> HAsO <sup>4</sup> Tab.100	Ni(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> „ 205
HClO <sup>4</sup> .. „ 59	KMnO <sup>4</sup> „ 136	NaHCO <sup>3</sup> „ 102	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .. „ 71
HCN .. „ 57	K <sup>2</sup> MoO <sup>4</sup> „ 128	NaHPO <sup>4</sup> „ 96	Pb(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> „ 179
H <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup> „ 65	KNO <sup>2</sup> .. „ 131	NaHSO <sup>4</sup> „ 87	PtCl <sup>4</sup> .. „ 206
HF .. „ 54	KNO <sup>3</sup> .. „ 130	NaJ .. „ 80	RbOH .. „ 47
HJ .. „ 56	KOH Tab. 17, 19	NaJO <sup>2</sup> „ —	S .. „ 24
HJO <sup>2</sup> .. „ 60	KSH ..Tab. 117	Na <sup>2</sup> MoO <sup>4</sup> „ 92	SIF <sup>4</sup> .. „ 69
HJO <sup>4</sup> .. „ 61	K <sup>2</sup> S .. „ 118	NaNO <sup>2</sup> .. „ 95	SO <sup>2</sup> .. „ 62
HNO <sup>2</sup> Tab. 21—23	K <sup>2</sup> SiO <sup>3</sup> .. „ 135	NaNO <sup>3</sup> .. „ 94	SnCl <sup>2</sup> .. „ 177
H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> ... Tab.45	K <sup>2</sup> SO <sup>3</sup> .. „ 125	NaOH Tab.18,19	SnCl <sup>4</sup> .. „ 178
H <sup>2</sup> PO <sup>4</sup> .. „ 71	K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .. „ 123	NaPO <sup>3</sup> .. Tab. 99	SrCl <sup>2</sup> .. „ 161
H <sup>2</sup> SeO <sup>4</sup> „ 64	KHSO <sup>4</sup> .. „ 124	Na <sup>2</sup> PO <sup>4</sup> „ 97	Sr(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> „ 162
H <sup>2</sup> SIF <sup>6</sup> „ 69	KHSO <sup>4</sup> .. „ 124	Na <sup>4</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup> „ 98	Sr(OH) <sup>2</sup> „ 52
H <sup>2</sup> SO <sup>2</sup> .. „ 62	K <sup>2</sup> WO <sup>4</sup> .. „ 129	Na <sup>2</sup> S .. „ 82	WO <sup>2</sup> ... „ 66
H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> Tab. 24—30	LiBr .. „ 73	Na <sup>2</sup> SiO <sup>2</sup> Tab. 106, 110	ZnCl <sup>2</sup> .. „ 165
	LiCl .. „ 72	Na <sup>2</sup> SnO <sup>2</sup> Tab. 107	Zn(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> „ 167
	LiJ .. „ 74		ZnSO <sup>4</sup> .. „ 166
	LiNO <sup>2</sup> .. „ 75		
	LiOH .. „ 46		
	Li <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .. „ 76		
	MgBr <sup>2</sup> .. „ 153		

**Organische Stoffe.**

Acetaldehyd .....	Tab. 215	Amelsens. NH <sup>4</sup> .....	Tab. 227
Aceton .....	„ 216	Dextrose .....	„ 219
Äthyläther .....	Tab. 227/228	Essigsäure .....	„ 221
Äthylalkohol .....	Tab. 208—212	Essigs. Al .....	Tab. 32, 33
Albumin .....	Tab. 217	„ Ba .....	Tab. 233
Amelsensäure .....	„ 220	„ Ca .....	„ 232
Amelsens. Ca .....	„ 228	„ Cr .....	Tab. 39 40
„ Na .....	„ 226	„ K .....	Tab. 230

<sup>1)</sup> Hydrazin.    <sup>2)</sup> Hydroxylamin.

Essigs. Na .....	Tab. 229	Oxals. K .....	Tab. 236/237
„ (NH <sup>4</sup> ) .....	„ 231	„ Na .....	Tab. 235
„ Ni .....	„ 38	„ NH <sup>4</sup> .....	„ 238
„ Pb .....	„ 234	Rohrzucker .....	„ 218
„ Sn .....	„ 35	Weinsäure .....	„ 223
Formaldehyd .....	„ 214	Weins. Al .....	„ 34
Gerbsäure .....	„ 225	„ K .....	Tab. 241/242
Glukose .....	„ 219	„ Na .....	„ 239/240
Glycerin .....	„ 213	„ SbK .....	Tab. 243
Glykose .....	„ 219	„ Sn .....	„ 37
Methylalkohol .....	„ 207	Zitronensäure .....	„ 224
Oxalsäure .....	„ 222		

## A. Technische Tafeln.

### I. Basen.

#### (16) Wäßrige Ammoniaklösungen (Lunge u. Wiernik)

Spez. Gew. bei 15<sup>o</sup>, bezogen auf Wasser von 15<sup>o</sup> (d 15/15).

Spez. Gew. d 15/15	Proz. NH <sub>3</sub>	1 l enthält NH <sub>3</sub> bei 15 <sup>o</sup> g	Korrektur für ± 1 <sup>o</sup>	Spez. Gew. d 15/15	Proz. NH <sub>3</sub>	1 l enthält NH <sub>3</sub> bei 15 <sup>o</sup> g	Korrektur für ± 1 <sup>o</sup>
1.000	0.00	0.0	0.00018	0.940	15.63	146.8	0.00039
0.998	0.45	4.5	0.00018	0.938	16.22	152.0	0.00040
0.996	0.91	9.1	0.00019	0.936	16.82	157.3	0.00041
0.994	1.37	13.6	0.00019	0.934	17.42	162.6	0.00041
0.992	1.84	18.2	0.00020	0.932	18.03	167.9	0.00042
0.990	2.31	22.8	0.00020	0.930	18.64	173.2	0.00042
0.986	3.30	32.5	0.00021	0.926	19.87	183.8	0.00044
0.982	4.30	42.2	0.00022	0.922	21.12	194.6	0.00046
0.980	4.80	47.0	0.00023	0.920	21.75	199.9	0.00047
0.974	6.30	61.3	0.00024	0.914	28.68	216.2	0.00050
0.970	7.31	70.8	0.00025	0.910	24.99	227.2	0.00052
0.968	7.82	75.6	0.00026	0.908	25.65	232.7	0.00053
0.966	8.33	80.4	0.00026	0.906	26.31	238.2	0.00054
0.964	8.84	85.1	0.00027	0.904	26.98	243.7	0.00055
0.962	9.37	90.1	0.00028	0.902	27.65	249.2	0.00056
0.960	9.91	95.1	0.00029	0.900	28.33	254.7	0.00057
0.958	10.47	100.2	0.00030	0.898	29.01	260.3	0.00058
0.954	11.60	110.6	0.00032	0.894	30.37	271.3	0.00060
0.952	12.17	115.8	0.00033	0.892	31.05	276.7	0.00060
0.950	12.74	120.9	0.00034	0.890	31.75	282.3	0.00061
0.948	13.31	126.1	0.00035	0.888	32.50	288.3	0.00062
0.946	13.88	131.2	0.00036	0.886	33.25	294.3	0.00063
0.944	14.46	136.4	0.00037	0.884	34.10	301.2	0.00064
0.942	15.04	141.4	0.00038	0.882	34.95	308.0	0.00065

Von Mittasch, Kuß und Schlueter [Zeitschr. f. anorgan. Chem. 159, 1 (1927)] sind die Dichten von Ammoniaklösungen von 20—50%, zwischen 0<sup>o</sup> und 60<sup>o</sup> sehr genau bestimmt worden; ihre Zahlen stimmen (nach Privatmitteilung von Mittasch) auch hinsichtlich der Temperaturkorrektur mit der obigen Tabelle ausreichend überein, so daß eine Änderung nicht erforderlich ist. Auch die Zahlen von King, Hall, Ware (1930) schließen sich gut an. Weniger gut ist die Übereinstimmung mit den Werten von Price und Hawkins (1924).

**(17) Kalilauge bei 15° (Lunge ber.).**

Spez. Gew.	Bé.	Twadd.	100Gew.Tl.enthalt.		1 l enthält g		10 cm <sup>3</sup> verbr. cm <sup>3</sup> n/l Säure
			K <sup>2</sup> O	KOH	K <sup>2</sup> O	KOH	
1-007	1	1.4	0.7	0.9	7	9	1.6
1-014	2	2.8	1.4	1.7	14	17	3.0
1-022	3	4.4	2.2	2.6	22	26	4.6
1-029	4	5.8	2.9	3.5	30	36	6.4
1-037	5	7.4	3.8	4.5	39	46	8.2
1-045	6	9.0	4.7	5.6	49	58	10.3
1-052	7	10.4	5.4	6.4	57	67	12.0
1-060	8	12.0	6.2	7.4	66	78	13.9
1-067	9	13.4	6.9	8.2	74	88	15.7
1-075	10	15.0	7.7	9.2	83	99	17.7
1-083	11	16.6	8.5	10.1	92	109	19.5
1-091	12	18.2	9.2	10.9	100	119	21.2
1-100	13	20.0	10.1	12.0	111	132	23.5
1-108	14	21.6	10.8	12.9	119	143	25.4
1-116	15	23.2	11.6	13.8	129	153	27.2
1-125	16	25.0	12.4	14.8	140	167	29.7
1-134	17	26.8	13.2	15.7	150	178	31.7
1-142	18	28.4	13.9	16.5	159	188	33.4
1-152	19	30.4	14.8	17.6	170	203	36.2
1-162	20	32.4	15.6	18.6	181	216	38.4
1-171	21	34.2	16.4	19.5	192	228	40.5
1-180	22	36.0	17.2	20.5	203	242	43.1
1-190	23	38.0	18.0	21.4	214	255	45.4
1-200	24	40.0	18.8	22.4	226	269	47.9
1-210	25	42.0	19.6	23.3	237	282	50.2
1-220	26	44.0	20.3	24.2	248	295	52.5
1-231	27	46.2	21.1	25.1	260	309	55.0
1-241	28	48.2	21.9	26.1	272	324	57.7
1-252	29	50.4	22.7	27.0	284	338	60.1
1-263	30	52.6	23.5	28.0	297	353	62.9
1-274	31	54.8	24.2	28.9	308	368	65.5
1-285	32	57.0	25.0	29.8	321	385	68.5
1-297	33	59.4	25.8	30.7	335	398	70.9
1-308	34	61.6	26.7	31.8	349	416	73.6
1-320	35	64.0	27.5	32.7	363	432	76.9
1-332	36	66.4	28.3	33.7	377	449	80.0
1-345	37	69.0	29.3	34.9	394	469	83.5
1-357	38	71.4	30.2	35.9	410	487	86.7
1-370	39	74.0	31.0	36.9	425	506	90.0
1-383	40	76.6	31.8	37.8	440	522	93.0
1-397	41	79.4	32.7	38.9	457	543	96.5
1-410	42	82.0	33.5	39.9	472	563	100.1
1-424	43	84.8	34.4	40.9	490	582	103.7
1-438	44	87.6	35.4	42.1	509	605	107.8
1-453	45	90.6	36.5	43.4	530	631	112.3
1-468	46	93.6	37.5	44.6	549	655	116.8
1-483	47	96.6	38.5	45.8	571	679	122.0
1-498	48	99.6	39.6	47.1	593	706	125.8
1-514	49	102.8	40.6	48.3	615	731	130.2
1-530	50	106.0	41.5	49.4	635	756	134.7
1-546	51	109.2	42.5	50.6	655	779	138.8
1-563	52	112.6	43.6	51.9	681	811	144.7
1-580	53	116.0	44.7	53.2	706	840	149.8
1-597	54	119.4	45.8	54.5	731	870	155.0
1-615	55	123.0	47.0	55.9	754	902	160.8
1-634	56	126.8	48.3	57.5	789	940	167.6

(18) Natronlauge bei 15° (Lunge ber.).

Spez. Gew.	Bé.	Twadd.	Proz. Na <sup>2</sup> O	Proz. NaOH	1 l enthält		10 cm <sup>3</sup> verbr. cm <sup>3</sup> n/1 Säure
					Na <sup>2</sup> O	NaOH	
1·007	1	1·4	0·46	0·59	4·6	6·0	1·5
1·014	2	2·8	0·93	1·20	9·4	12·0	3·0
1·022	3	4·4	1·43	1·85	14·6	18·9	4·7
1·029	4	5·8	1·94	2·50	20·0	25·7	6·4
1·036	5	7·2	2·44	3·15	25·3	32·6	7·9
1·045	6	9·0	2·94	3·79	30·7	39·6	9·9
1·052	7	10·4	3·49	4·50	36·7	47·3	11·8
1·060	8	12·0	4·03	5·20	42·7	55·0	13·7
1·067	9	13·4	4·54	5·86	48·4	62·5	15·6
1·075	10	15·0	5·10	6·58	54·8	70·7	17·7
1·083	11	16·6	5·66	7·30	61·2	79·1	19·8
1·091	12	18·2	6·25	8·07	68·3	88·0	22·0
1·100	13	20·0	6·81	8·78	74·9	96·6	24·2
1·108	14	21·6	7·36	9·50	81·5	105·3	26·4
1·116	15	23·2	7·98	10·30	89·0	114·9	28·7
1·125	16	25·0	8·57	11·06	96·4	124·4	31·1
1·134	17	26·8	9·22	11·90	104·6	134·9	33·8
1·142	18	28·4	9·84	12·69	112·5	145·0	36·3
1·152	19	30·4	10·46	13·50	120·5	155·5	38·9
1·162	20	32·4	11·12	14·35	129·2	166·7	41·7
1·171	21	34·2	11·74	15·15	137·5	177·4	44·4
1·180	22	36·0	12·40	16·00	146·3	188·8	47·2
1·190	23	38·0	13·11	16·91	156·0	201·2	50·3
1·200	24	40·0	13·80	17·81	165·6	213·7	53·3
1·210	25	42·0	14·50	18·71	175·5	226·4	56·7
1·220	26	44·0	15·23	19·65	185·8	239·7	60·0
1·231	27	46·2	15·97	20·60	196·6	253·6	63·4
1·241	28	48·2	16·70	21·55	207·2	267·4	67·0
1·252	29	50·4	17·43	22·50	218·2	281·7	70·5
1·263	30	52·6	18·21	23·50	230·0	296·8	74·3
1·274	31	54·8	18·97	24·48	241·7	311·9	78·0
1·285	32	57·0	19·77	25·50	254·0	327·7	82·0
1·297	33	59·4	20·60	26·58	267·2	344·7	86·3
1·308	34	61·6	21·43	27·65	280·0	361·7	90·5
1·320	35	64·0	22·35	28·83	295·0	380·6	95·4
1·332	36	66·4	23·25	30·00	309·7	399·6	99·8
1·345	37	69·0	24·18	31·20	325·2	419·6	104·8
1·357	38	71·4	25·19	32·50	341·8	441·0	110·0
1·370	39	74·0	26·14	33·73	358·1	462·1	115·5
1·383	40	76·6	27·13	35·00	375·2	484·1	121·0
1·397	41	79·4	28·18	36·36	393·7	507·9	127·0
1·410	42	82·0	29·18	37·65	411·4	530·9	132·6
1·424	43	84·8	30·27	39·06	431·0	556·2	139·0
1·438	44	87·6	31·37	40·47	451·1	582·0	145·4
1·453	45	90·6	32·57	42·02	473·2	610·6	152·6
1·468	46	93·6	33·77	43·58	495·7	639·8	160·0
1·483	47	96·6	35·00	45·16	519·1	669·7	167·5
1·498	48	99·6	36·22	46·73	542·6	700·0	175·0
1·514	49	102·8	37·52	48·41	563·1	732·9	183·5
1·530	50	106·0	38·83	50·10	594·1	766·5	191·5

S. auch Tab. 19.

**(19) Spezifische Gewichte von Laugen.**

%	KOH d 15°/4°	NaOH		Änderung pro ° zwischen 10 und 20°	Bemerkung
		d 15°/4°	d 18°/4°		
0	0.9991	0.9991	0.99862	0.00015	Die Daten für KOH stammen von Pickering, die für NaOH bei 15° sind die Mittel aus den Angaben von Pickering und Bousfield. Die letzten beiden Spalten sind Angaben von Bousfield.
1	1.0083	1.0106	1.01003		
2	1.0175	1.0219	1.02127		
3	1.0267	1.0332	1.03241		
4	1.0359	1.0444	1.04349		
5	1.0452	1.0555	1.05454	0.00038	
6	1.0544	1.0666	1.06559		
7	1.0637	1.0777	1.07664		
8	1.0730	1.0889	1.08769		
9	1.0824	1.1000	1.09872		
10	1.0918	1.1111	1.10977	0.00043	Die Zahlen dürften genauer sein als die der vorigen Tabellen.
11	1.1013	1.1222	1.12082		
12	1.1108	1.1333	1.13188		
13	1.1203	1.1444	1.14294		
14	1.1299	1.1555	1.15400		
15	1.1396	1.1665	1.16505	0.00048	
16	1.1493	1.1776	1.17610		
17	1.1590	1.1887	1.18714		
18	1.1688	1.1998	1.19817		
19	1.1786	1.2108	1.20920		
20	1.1884	1.2219	1.22022	0.00053	Ca(OH) <sub>2</sub> s. Tab. 50 u. 51
21	1.1984	1.2330	1.2312		
22	1.2083	1.2440	1.2422		
23	1.2184	1.2550	1.2532		
24	1.2285	1.2660	1.2641		
25	1.2387	1.2770	1.2751	0.00058	
26	1.2489	1.2879	1.2860		
27	1.2592	1.2988	1.2968		
28	1.2696	1.3096	1.3076		
29	1.2800	1.3204	1.3184		
30	1.2905	1.3311	1.3291	0.00061	
31	1.3011	1.3417	1.3397		
32	1.3117	1.3522	1.3502		
33	1.3224	1.3627	1.3605		
34	1.3331	1.3732	1.3709		
35	1.3440	1.3835	1.3811	0.00064	
36	1.3549	1.3937	1.3913		
37	1.3659	1.4039	1.4014		
38	1.3769	1.4140	1.4115		
39	1.3879	1.4240	1.4215		
40	1.3991	1.4339	1.4314	0.00067	
41	1.4103	1.4437	1.4411		
42	1.4215	1.4534	1.4508		
43	1.4329	1.4630	1.4604		
44	1.4443	1.4726	1.4699		
45	1.4558	1.4822	1.4794	0.00070	
46	1.4673	1.4918	1.4890		
47	1.4790	1.5013	1.4985		
48	1.4907	1.5108	1.5080		
49	1.5025	1.5203	1.5174		
50	1.5143	1.5297	1.5268	0.00073	

**2. Säuren.**  
**(20) Dichten von Salzsäure** verschiedener Konzentration (Lunge, Marchlewski).  
 Die eingeklammerten Zahlen der Spalte 1 geben in Einheiten der 5. Dezimale die Dichteänderungen für 1° zwischen 10° und 20° an.

Spezif. Gew. bei 15° (luftl.R.)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure						1 Liter enthält Kilogramm						10 CH <sub>2</sub> Verbr. in 1 Lauge
			Proz. HCl	Proz. 18gräd. Säure	Proz. 19gräd. Säure	Proz. 20gräd. Säure	Proz. 21gräd. Säure	Proz. 22gräd. Säure	HCl	Säure von 18° B.	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.		
														0-0	
1-000	0-0	0-0	0-16	0-57	0-53	0-49	0-47	0-45	0-0016	0-0057	0-0049	0-0047	0-0045	0-4	
1-005 (16)	0-7	1	1-15	4-08	3-84	3-58	3-42	3-25	0-012	0-041	0-036	0-034	0-033	3-2	
1-010 (18)	1-4	2	2-14	7-60	7-14	6-66	6-36	6-04	0-022	0-077	0-067	0-064	0-061	6-0	
1-015	2-1	3	3-12	11-08	10-41	9-71	9-27	8-81	0-032	0-118	0-099	0-094	0-089	8-8	
1-020 (21)	2-7	4	4-13	14-67	13-79	12-86	12-27	11-67	0-042	0-150	0-131	0-125	0-119	11-5	
1-025	3-4	5	5-15	18-30	17-19	16-04	15-30	14-55	0-058	0-188	0-164	0-157	0-149	14-5	
1-030 (24)	4-1	6	6-15	21-85	20-53	19-16	18-27	17-38	0-063	0-225	0-197	0-188	0-179	17-3	
1-035	4-7	7	7-15	25-40	23-87	22-27	21-25	20-20	0-074	0-263	0-231	0-220	0-209	20-3	
1-040 (27)	5-4	8	8-16	28-99	27-24	25-42	24-25	23-06	0-085	0-302	0-264	0-252	0-240	23-3	
1-045	6-0	9	9-16	32-55	30-58	28-53	27-22	25-88	0-096	0-340	0-298	0-284	0-270	26-3	
1-050 (30)	6-7	10	10-17	36-14	33-95	31-68	30-22	28-74	0-107	0-380	0-333	0-317	0-302	29-3	
1-055	7-4	11	11-18	39-73	37-33	34-82	33-22	31-59	0-118	0-419	0-367	0-351	0-333	32-3	
1-060 (33)	8-0	12	12-19	43-32	40-70	37-97	36-23	34-44	0-129	0-459	0-403	0-384	0-365	35-3	
1-065	8-7	13	13-19	46-87	44-04	41-09	39-20	37-27	0-140	0-499	0-438	0-418	0-397	38-3	
1-070 (36)	9-4	14	14-17	50-35	47-31	44-14	42-11	40-04	0-152	0-539	0-472	0-451	0-428	41-7	
1-075	10-0	15	15-16	53-87	50-62	47-22	45-05	42-84	0-164	0-579	0-508	0-484	0-460	44-7	
1-080 (39)	10-6	16	16-15	57-39	53-92	50-31	47-99	45-63	0-174	0-620	0-543	0-518	0-493	47-7	
1-085	11-2	17	17-13	60-87	57-19	53-36	50-90	48-40	0-186	0-660	0-579	0-552	0-523	50-9	
1-090 (42)	11-9	18	18-11	64-35	60-47	56-41	53-82	51-17	0-197	0-701	0-615	0-587	0-558	54-0	
1-095	12-4	19	19-06	67-73	63-64	59-37	56-64	53-86	0-209	0-742	0-650	0-620	0-590	57-3	
1-100 (45)	13-0	20	20-01	71-11	66-81	62-33	59-46	56-54	0-220	0-782	0-686	0-654	0-622	60-3	

Spezif. Gew. bei 15° (luft.R.)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure						1 Liter enthält Kilogramm					10 cm <sup>3</sup> Verd. in 1 Lauge
			Proz. HCl	Proz. 18grad. Säure	Proz. 19grad. Säure	Proz. 20grad. Säure	Proz. 21grad. Säure	Proz. 22grad. Säure	HCl	Säure von 18° B.	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.	
1-105	13-6	21	20-97	74-52	70-01	65-32	62-32	59-26	0-232	0-823	0-722	0-689	0-655	63-6
1-110 (48)	14-2	22	21-92	77-89	73-19	68-28	65-14	61-94	0-243	0-865	0-758	0-723	0-687	66-6
1-115	14-9	23	22-86	81-23	76-32	71-21	67-93	64-60	0-255	0-906	0-794	0-757	0-719	69-9
1-120 (51)	15-4	24	23-82	84-64	79-53	74-20	70-79	67-31	0-267	0-948	0-881	0-798	0-754	73-2
1-125	16-0	25	24-78	88-06	82-74	77-19	73-64	70-02	0-279	0-991	0-868	0-828	0-788	76-5
1-130 (54)	16-5	26	25-75	91-50	85-97	80-21	76-52	72-76	0-291	1-034	0-906	0-865	0-822	79-7
1-135	17-1	27	26-70	94-88	89-15	83-18	79-34	75-45	0-302	1-077	0-944	0-901	0-856	82-8
1-140	17-7	28	27-66	98-29	92-35	86-17	82-20	78-16	0-315	1-121	0-982	0-937	0-891	86-3
1-1425 (57)	18-0		28-14	100-00	93-95	87-66	83-62	79-51	0-321	1-143	1-002	0-955	0-908	88-0
1-145	18-3	29	28-61	101-67	95-52	89-13	85-02	80-84	0-328	1-164	1-021	0-973	0-926	89-9
1-150	18-8	30	29-57	105-03	98-73	92-11	87-87	83-56	0-340	1-206	1-059	1-011	0-961	93-2
1-152 (60)	19-0		29-95	106-43	100-00	93-30	89-01	84-63	0-345	1-226	1-075	1-025	0-975	94-6
1-155	19-3	31	30-55	108-58	102-00	95-17	90-79	86-32	0-353	1-254	1-099	1-049	0-997	96-7
1-160	19-8	32	31-52	112-01	105-24	98-19	93-67	89-07	0-366	1-299	1-139	1-087	1-033	100-2
1-163	20-0		32-10	114-07	107-17	100-00	95-39	90-70	0-373	1-326	1-163	1-109	1-054	102-2
1-165	20-3	33	32-49	115-46	108-48	101-21	96-55	91-81	0-379	1-345	1-179	1-125	1-070	103-9
1-170	20-9	34	33-46	118-91	111-71	104-24	99-43	94-55	0-391	1-391	1-220	1-163	1-106	107-2
1-171	21-0		33-65	119-58	112-35	104-82	100-00	95-09	0-394	1-400	1-227	1-171	1-118	108-0
1-175	21-4	35	34-42	122-32	114-92	107-22	102-28	97-26	0-404	1-437	1-260	1-202	1-143	110-8
1-180	22-0	36	35-39	125-76	118-19	110-24	105-17	100-00	0-418	1-484	1-301	1-241	1-180	114-7
1-185	22-5	37	36-31	129-03	121-23	113-11	107-90	102-60	0-430	1-529	1-340	1-279	1-216	117-9
1-190	23-0	38	37-23	132-30	124-30	115-18	110-63	105-20	0-443	1-574	1-380	1-317	1-252	121-3
1-195	23-5	39	38-16	135-61	127-41	118-87	113-40	107-83	0-456	1-621	1-421	1-355	1-289	125-0
1-200	24-0	40	39-11	138-98	130-58	121-84	116-22	110-51	0-469	1-667	1-462	1-395	1-326	128-7

**(21) Spez. Gewichte der Salpetersäure bei 15°, bez. auf Wasser von 4° (Lunge und Rey).**  
(Temp.-Korr. s. Tab. 23.)

Spez. Gew. bei 15° (Invac.)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile enthalten				1 Liter enthält Kilogramm				10 cm <sup>3</sup> Verdr. in 1 Läng		
			N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	HNO <sup>3</sup>	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ° B.	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	HNO <sup>3</sup>	Säure von 36° B.		Säure von 40° B.	Säure von 48 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ° B.
1.000	0	0	0.08	0.10	0.19	0.16	0.10	0.001	0.002	0.002	0.001	0.2	
1.005	0.7	1	0.85	1.00	1.89	1.61	1.03	0.010	0.019	0.016	0.010	1.6	
1.010	1.4	2	1.62	1.90	3.60	3.07	1.95	0.016	0.031	0.031	0.019	3.0	
1.015	2.1	3	2.39	2.80	5.80	4.52	2.87	0.024	0.053	0.045	0.029	4.4	
1.020	2.7	4	3.17	3.70	7.01	5.98	3.79	0.033	0.072	0.061	0.039	6.0	
1.025	3.4	5	3.94	4.60	8.71	7.43	4.72	0.047	0.089	0.076	0.048	7.5	
1.030	4.1	6	4.71	5.50	10.42	8.88	5.64	0.057	0.108	0.092	0.058	9.1	
1.035	4.7	7	5.47	6.38	12.08	10.80	6.54	0.066	0.125	0.107	0.068	10.5	
1.040	5.4	8	6.22	7.26	13.75	11.72	7.45	0.075	0.142	0.121	0.077	11.9	
1.045	6.0	9	6.97	8.13	15.40	13.13	8.34	0.085	0.161	0.137	0.087	13.5	
1.050	6.7	10	7.71	8.99	17.03	14.52	9.22	0.094	0.178	0.152	0.096	14.9	
1.055	7.4	11	8.43	9.84	18.64	15.89	10.09	0.104	0.197	0.168	0.107	16.5	
1.060	8.0	12	9.15	10.68	20.23	17.25	10.95	0.113	0.214	0.182	0.116	17.9	
1.065	8.7	13	9.87	11.51	21.80	18.59	11.81	0.123	0.233	0.198	0.126	19.5	
1.070	9.4	14	10.57	12.33	23.35	19.91	12.65	0.132	0.250	0.218	0.135	21.0	
1.075	10.0	15	11.27	13.15	24.91	21.24	13.49	0.141	0.267	0.228	0.145	22.4	
1.080	10.6	16	11.96	13.95	26.42	22.53	14.31	0.151	0.286	0.244	0.155	24.0	
1.085	11.2	17	12.64	14.74	27.92	23.80	15.12	0.160	0.303	0.258	0.164	25.4	
1.090	11.9	18	13.31	15.53	29.41	25.08	15.93	0.169	0.320	0.273	0.173	26.8	
1.095	12.4	19	13.99	16.32	30.91	26.35	16.74	0.179	0.339	0.289	0.184	28.4	
1.100	13.0	20	14.67	17.11	32.41	27.63	17.55	0.188	0.356	0.304	0.193	29.8	
1.105	13.6	21	15.34	17.89	33.89	28.89	18.35	0.198	0.375	0.320	0.203	31.4	
1.110	14.2	22	16.00	18.67	35.36	30.15	19.15	0.207	0.392	0.335	0.212	32.8	

Spez. Gew. bei 15° (in vac.)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile enthalten				1 Liter enthält Kilogramm					10 cm <sup>3</sup> Verdr. in n/l Länge	
			N <sup>o</sup> 5	HNO <sup>3</sup>	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48 1/2° B.	N <sup>o</sup> 5	HNO <sup>3</sup>	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.		Säure von 48 1/2° B.
1.115	14.9	23	16.67	19.45	36.84	31.41	19.95	0.186	0.217	0.411	0.350	0.223	34.4
1.120	15.4	24	17.34	20.23	38.81	32.67	20.75	0.195	0.227	0.430	0.366	0.233	36.0
1.125	16.0	25	18.00	21.00	39.77	33.91	21.54	0.202	0.236	0.447	0.381	0.242	37.5
1.130	16.5	26	18.66	21.77	41.23	35.16	22.33	0.211	0.246	0.466	0.397	0.252	39.1
1.135	17.1	27	19.32	22.54	42.69	36.40	23.12	0.219	0.256	0.485	0.413	0.263	40.7
1.140	17.7	28	19.98	23.31	44.15	37.65	23.91	0.228	0.266	0.504	0.430	0.273	42.2
1.145	18.3	29	20.64	24.08	45.61	38.89	24.70	0.237	0.276	0.523	0.446	0.283	43.8
1.150	18.8	30	21.29	24.84	47.05	40.12	25.48	0.245	0.286	0.542	0.462	0.293	45.4
1.155	19.3	31	21.94	25.60	48.49	41.35	26.26	0.254	0.296	0.561	0.478	0.304	47.0
1.160	19.8	32	22.60	26.36	49.92	42.57	27.04	0.262	0.306	0.580	0.494	0.314	48.6
1.165	20.3	33	23.25	27.12	51.36	43.80	27.82	0.271	0.316	0.598	0.510	0.324	50.2
1.170	20.9	34	23.90	27.88	52.80	45.03	28.59	0.279	0.326	0.617	0.526	0.334	51.8
1.175	21.4	35	24.54	28.63	54.22	46.24	29.36	0.288	0.336	0.636	0.543	0.345	53.4
1.180	22.0	36	25.18	29.38	55.64	47.45	30.13	0.297	0.347	0.657	0.560	0.356	55.0
1.185	22.5	37	25.83	30.13	57.07	48.66	30.90	0.306	0.357	0.676	0.577	0.366	56.6
1.190	23.0	38	26.47	30.88	58.49	49.87	31.67	0.315	0.367	0.695	0.593	0.376	58.2
1.195	23.5	39	27.10	31.62	59.89	51.07	32.43	0.324	0.378	0.715	0.610	0.388	60.0
1.200	24.0	40	27.74	32.36	61.29	52.26	33.19	0.333	0.388	0.735	0.627	0.398	61.6
1.205	24.5	41	28.36	33.09	62.67	53.23	33.94	0.342	0.399	0.755	0.644	0.409	63.3
1.210	25.0	42	28.99	33.82	64.05	54.21	34.69	0.351	0.409	0.775	0.661	0.419	65.0
1.215	25.5	43	29.61	34.55	65.44	55.18	35.44	0.360	0.420	0.795	0.678	0.431	66.7
1.220	26.0	44	30.24	35.28	66.82	56.16	36.18	0.369	0.430	0.815	0.695	0.441	68.3
1.225	26.4	45	30.88	36.03	68.24	57.64	36.95	0.378	0.441	0.835	0.712	0.452	70.0
1.230	26.9	46	31.53	36.78	69.66	59.13	37.72	0.387	0.452	0.856	0.730	0.466	71.6
1.235	27.4	47	32.17	37.53	71.08	60.61	38.49	0.397	0.463	0.877	0.748	0.475	73.5

Spez. Gew. bei 15° (in vac.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile enthalten				1 Liter enthält Kilogramm				10 cm <sup>3</sup> Verd. mit 1 Lauge	
			N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	HNO <sup>3</sup>	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ° B.	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	HNO <sup>3</sup>	Säure von 36° B.		Säure von 40° B.
1.240	27.9	48	82.82	72.52	61.84	39.27	0.407	0.475	0.900	0.767	0.487	75.4
1.245	28.4	49	83.47	78.96	63.07	40.05	0.417	0.486	0.921	0.785	0.498	77.1
1.250	28.8	50	84.13	83.05	64.31	40.84	0.427	0.498	0.943	0.804	0.511	79.1
1.255	29.3	51	84.78	86.86	65.54	41.62	0.437	0.509	0.965	0.822	0.522	80.8
1.260	29.7	52	85.44	90.80	66.76	42.40	0.447	0.521	0.987	0.841	0.534	82.7
1.265	30.2	53	86.09	94.74	67.99	43.18	0.457	0.533	1.009	0.860	0.547	84.7
1.270	30.6	54	86.75	98.77	69.28	43.97	0.467	0.544	1.031	0.879	0.558	86.4
1.275	31.1	55	87.41	102.82	70.48	44.76	0.477	0.556	1.054	0.898	0.570	88.3
1.280	31.5	56	88.07	106.94	71.72	45.55	0.487	0.568	1.077	0.918	0.583	90.1
1.285	32.0	57	88.78	111.11	72.96	46.34	0.498	0.581	1.100	0.938	0.596	92.3
1.290	32.4	58	89.39	115.41	74.21	47.13	0.508	0.593	1.123	0.957	0.608	94.2
1.295	32.8	59	90.05	119.84	75.45	47.92	0.519	0.605	1.146	0.977	0.621	96.0
1.300	33.3	60	90.71	124.41	76.70	48.71	0.529	0.617	1.169	0.997	0.633	98.0
1.305	33.7	61	91.37	129.11	77.94	49.50	0.540	0.630	1.193	1.017	0.646	100.0
1.310	34.2	62	92.06	133.94	79.25	50.33	0.551	0.643	1.218	1.038	0.659	102.0
1.315	34.6	63	92.76	138.91	80.57	51.17	0.562	0.656	1.243	1.059	0.673	104.2
1.320	35.0	64	93.47	144.01	81.90	52.01	0.573	0.669	1.268	1.080	0.686	106.2
1.325	35.4	65	94.17	149.34	83.22	52.85	0.585	0.683	1.294	1.103	0.701	108.4
1.330	35.8	66	94.89	154.91	84.58	53.71	0.597	0.697	1.320	1.126	0.715	110.8
1.3325	36.0	66.5	95.26	160.71	85.27	54.15	0.603	0.704	1.346	1.148	0.722	111.8
1.335	36.2	67	95.62	166.74	86.35	54.58	0.609	0.710	1.372	1.171	0.728	112.8
1.340	36.6	68	96.35	173.01	87.32	55.46	0.621	0.725	1.400	1.193	0.744	115.2
1.345	37.0	69	97.08	179.54	88.71	56.84	0.633	0.739	1.427	1.216	0.758	117.2
1.350	37.4	70	97.82	186.31	90.10	57.22	0.645	0.753	1.455	1.240	0.772	119.4
1.355	37.8	71	98.57	193.34	91.51	58.11	0.658	0.768			0.788	122.0

Spez. Gew. bei 15° (in vac.)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile enthalten				1 Liter enthält Kilogramm				10 cm <sup>3</sup> Verfl. cm <sup>3</sup> n/l Länge		
			N <sup>o</sup> 5	HNO <sup>3</sup>	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48 1/2° B.	N <sup>o</sup> 5	HNO <sup>3</sup>	Säure von 36° B.		Säure von 40° B.	Säure von 48 1/2° B.
1.360	38.2	72	49.35	57.57	109.03	92.97	59.05	0.671	0.783	1.483	1.265	0.803	124.3
1.365	38.6	73	50.13	58.48	110.75	94.44	59.98	0.684	0.798	1.513	1.289	0.818	126.8
1.370	39.0	74	50.91	59.39	112.48	95.91	60.91	0.698	0.814	1.543	1.314	0.835	129.3
1.375	39.4	75	51.69	60.30	114.20	97.38	61.85	0.711	0.829	1.573	1.339	0.850	131.8
1.380	39.8	76	52.52	61.27	116.04	98.95	62.84	0.725	0.846	1.603	1.366	0.868	134.4
1.3833	40.0	—	53.08	61.92	117.27	100.00	63.51	0.735	0.857	1.623	1.383	0.879	136.2
1.386	40.1	77	53.35	62.24	117.88	100.51	63.84	0.739	0.862	1.633	1.392	0.884	137.0
1.390	40.5	78	54.20	63.23	119.75	102.12	64.85	0.753	0.879	1.665	1.420	0.902	139.6
1.395	40.8	79	55.07	64.25	121.68	103.76	65.90	0.768	0.896	1.697	1.447	0.919	142.4
1.40.	41.2	80	55.97	65.30	123.67	105.46	66.97	0.783	0.914	1.731	1.476	0.937	145.2
1.405	41.6	81	56.92	66.40	125.75	107.24	68.10	0.800	0.933	1.767	1.507	0.957	148.2
1.410	42.0	82	57.86	67.50	127.84	109.01	69.23	0.816	0.952	1.803	1.537	0.976	151.2
1.415	42.3	83	58.83	68.63	129.98	110.84	70.39	0.832	0.971	1.839	1.568	0.996	154.2
1.420	42.7	84	59.83	69.80	132.19	112.73	71.59	0.849	0.991	1.877	1.600	1.016	157.5
1.425	43.1	85	60.84	70.98	134.43	114.63	72.80	0.867	1.011	1.915	1.633	1.037	160.2
1.430	43.4	86	61.86	72.17	136.68	116.55	74.02	0.885	1.032	1.955	1.667	1.058	163.8
1.435	43.8	87	62.91	73.39	138.99	118.52	75.27	0.903	1.053	1.995	1.701	1.080	167.0
1.440	44.1	88	64.01	74.68	141.44	120.61	76.59	0.921	1.075	2.037	1.736	1.103	170.5
1.445	44.4	89	65.13	75.98	143.90	122.71	77.93	0.941	1.098	2.080	1.773	1.126	174.2
1.450	44.8	90	66.24	77.28	146.36	124.81	79.26	0.961	1.121	2.123	1.810	1.150	178.0
1.455	45.1	91	67.38	78.60	148.86	126.94	80.62	0.981	1.144	2.167	1.848	1.173	181.5
1.460	45.4	92	68.56	79.98	151.47	129.17	82.03	1.001	1.168	2.212	1.886	1.198	185.2
1.465	45.8	93	69.79	81.42	154.20	131.49	83.51	1.023	1.193	2.259	1.927	1.224	189.4
1.470	46.1	94	71.06	82.90	157.00	133.88	85.03	1.045	1.219	2.309	1.969	1.250	193.1
1.475	46.4	95	72.39	84.45	159.94	136.39	86.62	1.068	1.246	2.360	2.012	1.278	197.5

Spez. Gew. bei 15° (in vac.)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile enthalten				1 Liter enthält Kilogramm				Temperatur in °C		
			N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	HNO <sup>3</sup>	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48 1/2° B.	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	HNO <sup>3</sup>	Säure von 36° B.		Säure von 40° B.	Säure von 48 1/2° B.
1.480	46.8	96	78.76	86.05	162.97	188.97	88.26	1.092	1.274	2.413	2.058	1.907	202.0
1.485	47.1	97	75.16	87.70	166.09	141.63	89.95	1.116	1.802	2.466	2.108	1.835	207.8
1.490	47.4	98	76.80	89.60	169.69	144.70	91.90	1.144	1.835	2.528	2.156	1.869	211.8
1.495	47.8	99	78.52	91.60	173.48	147.93	93.95	1.174	1.869	2.593	2.211	1.404	217.0
1.500	48.1	100	80.65	94.09	178.19	151.99	96.50	1.411	1.411	2.672	2.278	1.447	224.0
1.501	—	—	81.09	94.60	179.16	152.78	97.03	1.217	1.420	2.689	2.298	1.456	225.4
1.502	—	—	81.50	95.08	180.07	153.55	97.52	1.224	1.428	2.704	2.306	1.465	226.2
1.503	—	—	81.91	95.55	180.96	154.31	98.00	1.231	1.436	2.720	2.319	1.473	228.0
1.504	—	—	82.29	96.00	181.81	155.04	98.46	1.238	1.444	2.735	2.332	1.481	229.0
1.505	48.4	101	82.63	96.39	182.55	155.67	98.86	1.244	1.451	2.748	2.348	1.488	230.0
1.506	—	—	82.94	96.76	183.26	156.27	99.27	1.249	1.457	2.759	2.358	1.494	231.0
1.507	—	—	83.26	97.13	183.95	156.86	99.62	1.255	1.464	2.773	2.364	1.502	232.2
1.508	48.5	—	83.58	97.50	184.65	157.47	100.00	1.260	1.470	2.784	2.374	1.508	233.2
1.509	—	—	83.87	97.84	185.30	158.01	100.35	1.265	1.476	2.795	2.384	1.514	234.2
1.510	48.7	102	84.09	98.10	185.79	158.43	100.62	1.270	1.481	2.805	2.392	1.519	235.0
1.511	—	—	84.28	98.32	186.21	158.79	100.84	1.274	1.486	2.814	2.400	1.524	235.8
1.512	—	—	84.46	98.53	186.61	159.13	101.06	1.277	1.490	2.822	2.406	1.528	236.2
1.513	—	—	84.63	98.73	186.98	159.45	101.26	1.280	1.494	2.829	2.418	1.532	237.0
1.514	—	—	84.78	98.90	187.30	159.72	101.44	1.283	1.497	2.836	2.418	1.535	237.5
1.515	49.0	103	84.92	99.07	187.63	160.00	101.61	1.287	1.501	2.843	2.424	1.539	238.0
1.516	—	—	85.04	99.21	187.89	160.22	101.76	1.289	1.504	2.848	2.429	1.543	238.5
1.517	—	—	85.15	99.34	188.14	160.43	101.89	1.292	1.507	2.854	2.434	1.546	239.0
1.518	—	—	85.26	99.46	188.37	160.63	102.01	1.294	1.510	2.860	2.439	1.549	239.5
1.519	—	—	85.35	99.57	188.58	160.81	102.12	1.296	1.512	2.864	2.442	1.551	240.0
1.520	49.4	104	85.44	99.67	188.77	160.97	102.23	1.299	1.515	2.869	2.447	1.554	240.5

**(22) Korrekturen für die spez. Gewichte von Salpetersäure, welche Stickstoffdioxid (NO<sup>2</sup>) enthält.**  
(Lunge und Marchlewski.)

Enthält eine Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.49 und mehr eine bekannte Menge NO<sup>2</sup>, so muß man, um das der wirklich vorhandenen HNO<sup>3</sup> entsprechende spez. Gewicht zu erhalten, je nach dem NO<sup>2</sup>-Gehalt, folgende Abzüge vom spez. Gewicht machen:

Proz. NO <sup>2</sup>	Änderung des spez. Gewichts	Proz. NO <sup>2</sup>	Änderung des spez. Gewichts	Proz. NO <sup>2</sup>	Änderung des spez. Gewichts
0.25	0.0005	4.50	0.0288	8.75	0.0583
0.50	0.0008	4.75	0.0305	9.00	0.0600
0.75	0.0015	5.00	0.0323	9.25	0.0616
1.00	0.0030	5.25	0.0337	9.50	0.0633
1.25	0.0048	5.50	0.0360	9.75	0.0650
1.50	0.0068	5.75	0.0378	10.00	0.0660
1.75	0.0078	6.00	0.0395	10.25	0.0682
2.00	0.0105	6.25	0.0418	10.50	0.0698
2.25	0.0125	6.50	0.0430	10.75	0.0714
2.50	0.0143	6.75	0.0448	11.00	0.0730
2.75	0.0163	7.00	0.0465	11.25	0.0745
3.00	0.0180	7.25	0.0472	11.50	0.0760
3.25	0.0199	7.50	0.0500	11.75	0.0775
3.50	0.0217	7.75	0.0517	12.00	0.0785
3.75	0.0235	8.00	0.0533	12.25	0.0805
4.00	0.0253	8.25	0.0550	12.50	0.0820
4.25	0.0269	8.50	0.0566	12.75	0.0835

**(23) Korrektur der spez. Gewichte von Salpetersäure (15°) für Temperaturen zwischen 13° und 17°.**

Spez. Gewicht	Korrektur für ± 1°	Spez. Gewicht	Korrektur für ± 1°	Spez. Gewicht	Korrektur für ± 1°
1.000—1.020	± 0.0001	1.162—1.200	± 0.0007	1.366—1.400	± 0.0013
1.021—1.040	0.0002	1.201—1.245	0.0008	1.401—1.435	0.0014
1.041—1.070	0.0003	1.246—1.280	0.0009	1.436—1.490	0.0015
1.071—1.100	0.0004	1.281—1.310	0.0010	1.491—1.500	0.0016
1.101—1.130	0.0005	1.311—1.350	0.0011	1.501—1.520	0.0017
1.131—1.161	0.0006	1.351—1.365	0.0012		

**(24) Schwefelsäure (Lunge, Isler und Naef).**

(Temp.-Korr. s. Tab. 25.)

Spez. Gew. bel $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm. bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO <sub>3</sub>	Proz. H <sup>2</sup> SO <sub>4</sub>	Proz. 60-gräd. Säure	Proz. 50-gräd. Säure	SO <sub>3</sub>	H <sup>2</sup> SO <sub>4</sub>	60-gräd. Säure	10 cm <sup>3</sup> verbr. cm <sup>3</sup> n/1 Lauge
1-000	0	0	0-07	0-09	0-12	0-14	0-001	0-001	0-001	0-2
1-005	0-7	1	0-77	0-95	1-21	1-52	0-008	0-009	0-013	1-8
1-010	1-4	2	1-28	1-57	2-01	2-51	0-013	0-016	0-020	3-3
1-015	2-1	3	1-88	2-30	2-95	3-68	0-019	0-023	0-030	4-7
1-020	2-7	4	2-47	3-03	3-88	4-85	0-025	0-031	0-040	6-3
1-025	3-4	5	3-07	3-76	4-82	6-02	0-032	0-039	0-049	7-9
1-030	4-1	6	3-67	4-49	5-78	7-18	0-038	0-046	0-059	9-4
1-035	4-7	7	4-27	5-23	6-73	8-37	0-044	0-054	0-070	11-0
1-040	5-4	8	4-87	5-96	7-64	9-54	0-051	0-062	0-079	12-6
1-045	6-0	9	5-45	6-67	8-55	10-67	0-057	0-071	0-089	14-5
1-050	6-7	10	6-02	7-37	9-44	11-79	0-063	0-077	0-099	15-7
1-055	7-4	11	6-59	8-07	10-34	12-91	0-070	0-085	0-109	17-3
1-060	8-0	12	7-16	8-77	11-24	14-03	0-076	0-093	0-119	18-9
1-065	8-7	13	7-73	9-47	12-14	15-15	0-082	0-102	0-129	20-8
1-070	9-4	14	8-32	10-19	13-05	16-30	0-089	0-109	0-140	22-2
1-075	10-0	15	8-90	10-90	13-96	17-44	0-096	0-117	0-150	23-8
1-080	10-6	16	9-47	11-60	14-87	18-56	0-103	0-125	0-161	25-5
1-085	11-2	17	10-04	12-30	15-76	19-68	0-109	0-133	0-171	27-1
1-090	11-9	18	10-60	12-99	16-65	20-78	0-116	0-142	0-181	28-9
1-095	12-4	19	11-16	13-67	17-52	21-87	0-122	0-150	0-192	30-5
1-100	13-0	20	11-71	14-35	18-39	22-96	0-129	0-158	0-202	32-2
1-105	13-6	21	12-27	15-03	19-26	24-05	0-136	0-166	0-212	33-9
1-110	14-2	22	12-82	15-71	20-13	25-14	0-143	0-175	0-223	35-7
1-115	14-9	23	13-36	16-36	20-96	26-18	0-149	0-183	0-234	37-3
1-120	15-4	24	13-89	17-01	21-80	27-22	0-156	0-191	0-245	38-9
1-125	16-0	25	14-42	17-66	22-63	28-26	0-162	0-199	0-255	40-6
1-130	16-5	26	14-95	18-31	23-47	29-30	0-169	0-207	0-265	42-2
1-135	17-1	27	15-48	18-96	24-29	30-34	0-176	0-215	0-276	43-8
1-140	17-7	28	16-01	19-61	25-13	31-38	0-183	0-223	0-287	45-4
1-145	18-3	29	16-54	20-26	25-96	32-42	0-189	0-231	0-297	47-2
1-150	18-8	30	17-07	20-91	26-79	33-46	0-196	0-239	0-308	48-7
1-155	19-3	31	17-59	21-55	27-61	34-48	0-203	0-248	0-319	50-6
1-160	19-8	32	18-11	22-19	28-43	35-50	0-210	0-257	0-330	52-3
1-165	20-3	33	18-64	22-83	29-25	36-53	0-217	0-266	0-341	54-2
1-170	20-9	34	19-16	23-47	30-07	37-55	0-224	0-275	0-352	56-1
1-175	21-4	35	19-69	24-12	30-90	38-59	0-231	0-283	0-363	57-7
1-180	22-0	36	20-21	24-76	31-73	39-62	0-238	0-292	0-374	59-6
1-185	22-5	37	20-73	25-40	32-55	40-64	0-246	0-301	0-386	61-4
1-190	23-0	38	21-26	26-04	33-37	41-66	0-253	0-310	0-397	63-2
1-195	23-5	39	21-78	26-68	34-19	42-69	0-260	0-319	0-409	65-1
1-200	24-0	40	22-30	27-32	35-01	43-71	0-268	0-328	0-420	66-9
1-205	24-5	41	22-82	27-95	35-83	44-72	0-275	0-337	0-432	68-7
1-210	25-0	42	23-33	28-58	36-66	45-73	0-282	0-346	0-444	70-6
1-215	25-5	43	23-84	29-21	37-45	46-74	0-290	0-355	0-455	72-4
1-220	26-0	44	24-36	29-84	38-23	47-74	0-297	0-364	0-466	74-2
1-225	26-4	45	24-88	30-48	39-05	48-77	0-305	0-373	0-478	76-1

Spez. Gew. $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm. bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO <sup>3</sup>	Proz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	Proz. 60-gräd. Säure	Proz. 50-gräd. Säure	SO <sup>3</sup>	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	60-gräd. Säure	10 cm <sup>3</sup> verbr. cm <sup>3</sup> n/1 Lauge
1-230	26·9	46	25·39	31·11	39·86	49·78	0·312	0·382	0·490	77·9
1-235	27·4	47	25·88	31·70	40·61	50·72	0·320	0·391	0·502	79·7
1-240	27·9	48	26·35	32·28	41·37	51·65	0·327	0·400	0·513	81·6
1-245	28·4	49	26·83	32·86	42·11	52·58	0·334	0·409	0·524	83·5
1-250	28·8	50	27·29	33·48	42·84	53·49	0·341	0·418	0·535	85·5
1-255	29·3	51	27·76	34·00	43·57	54·40	0·348	0·426	0·547	86·9
1-260	29·7	52	28·22	34·57	44·30	55·31	0·356	0·435	0·558	88·7
1-265	30·2	53	28·69	35·14	45·08	56·22	0·363	0·444	0·570	90·6
1-270	30·6	54	29·15	35·71	45·76	57·14	0·370	0·454	0·581	92·6
1-275	31·1	55	29·62	36·29	46·50	58·06	0·377	0·462	0·593	94·3
1-280	31·5	56	30·10	36·87	47·24	58·99	0·385	0·472	0·605	96·3
1-285	32·0	57	30·57	37·45	47·99	59·92	0·393	0·481	0·617	98·1
1-290	32·4	58	31·04	38·03	48·78	60·85	0·400	0·490	0·629	100·0
1-295	32·8	59	31·52	38·61	49·47	61·78	0·408	0·500	0·641	102·0
1-300	33·3	60	31·99	39·19	50·21	62·70	0·416	0·510	0·653	104·0
1-305	33·7	61	32·46	39·77	50·96	63·63	0·424	0·519	0·665	105·9
1-310	34·2	62	32·94	40·35	51·71	64·56	0·432	0·529	0·677	108·0
1-315	34·6	63	33·41	40·93	52·45	65·45	0·439	0·538	0·689	109·8
1-320	35·0	64	33·88	41·50	53·18	66·40	0·447	0·548	0·702	111·8
1-325	35·4	65	34·35	42·08	53·92	67·33	0·455	0·557	0·714	113·6
1-330	35·8	66	34·80	42·66	54·67	68·26	0·462	0·567	0·727	115·6
1-335	36·2	67	35·27	43·20	55·36	69·12	0·471	0·577	0·739	117·5
1-340	36·6	68	35·71	43·74	56·05	69·98	0·479	0·586	0·751	119·4
1-345	37·0	69	36·14	44·28	56·74	70·85	0·486	0·596	0·763	121·4
1-350	37·4	70	36·58	44·82	57·48	71·71	0·494	0·605	0·775	123·4
1-355	37·8	71	37·02	45·35	58·11	72·56	0·502	0·614	0·787	125·2
1-360	38·2	72	37·45	45·88	58·79	73·41	0·509	0·624	0·800	127·2
1-365	38·6	73	37·89	46·41	59·48	74·26	0·517	0·633	0·812	129·1
1-370	39·0	74	38·32	46·94	60·15	75·10	0·525	0·643	0·824	131·1
1-375	39·4	75	38·75	47·47	60·88	75·95	0·533	0·653	0·836	133·1
1-380	39·8	76	39·18	48·00	61·51	76·80	0·541	0·662	0·849	135·0
1-385	40·1	77	39·62	48·53	62·19	77·65	0·549	0·672	0·861	137·0
1-390	40·5	78	40·05	49·06	62·87	78·50	0·557	0·682	0·873	139·0
1-395	40·8	79	40·48	49·59	63·55	79·34	0·564	0·692	0·885	141·1
1-400	41·2	80	40·91	50·11	64·21	80·18	0·573	0·702	0·899	143·1
1-405	41·6	81	41·33	50·63	64·88	81·01	0·581	0·711	0·912	145·0
1-410	42·0	82	41·76	51·15	65·55	81·86	0·589	0·721	0·924	147·0
1-415	42·3	83	42·17	51·66	66·21	82·66	0·597	0·730	0·937	149·0
1-420	42·7	84	42·57	52·15	66·82	83·44	0·604	0·740	0·949	151·0
1-425	43·1	85	42·96	52·63	67·44	84·21	0·612	0·750	0·961	152·9
1-430	43·4	86	43·36	53·11	68·06	84·98	0·620	0·759	0·973	154·9
1-435	43·8	87	43·75	53·59	68·68	85·74	0·628	0·769	0·986	156·9
1-440	44·1	88	44·14	54·07	69·29	86·51	0·636	0·779	0·998	158·8
1-445	44·4	89	44·53	54·55	69·90	87·28	0·643	0·789	1·010	160·9
1-450	44·8	90	44·92	55·03	70·52	88·06	0·651	0·798	1·023	162·7
1-455	45·1	91	45·31	55·50	71·12	88·84	0·659	0·808	1·035	164·7
1-460	45·4	92	45·69	55·97	71·72	89·55	0·667	0·817	1·047	166·6
1-465	45·8	93	46·07	56·43	72·31	90·29	0·675	0·827	1·059	168·6
1-470	46·1	94	46·45	56·90	72·91	91·04	0·683	0·837	1·072	170·6

Spez. Gew. bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm. bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO <sup>3</sup>	Proz. H <sup>2</sup> SO	Proz. 60-gräd. Säure	Proz. 50-gräd. Säure	SO <sup>2</sup>	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	60-gräd. Säure	10 cm <sup>3</sup> verbr. cm <sup>3</sup> n/1 Lauge
1-475	46.4	95	46-83	57-37	73-51	91-79	0-691	0-846	1-084	172-5
1-480	46-8	96	47-21	57-83	74-10	92-53	0-699	0-856	1-097	174-5
1-485	47-1	97	47-57	58-28	74-68	93-25	0-707	0-865	1-109	176-3
1-490	47-4	98	47-95	58-74	75-27	93-98	0-715	0-876	1-122	178-6
1-495	47-8	99	48-34	59-22	75-88	94-75	0-723	0-885	1-134	180-4
1-500	48-1	100	48-73	59-70	76-50	95-52	0-731	0-896	1-147	182-7
1-505	48-4	101	49-12	60-18	77-12	96-29	0-739	0-906	1-160	184-7
1-510	48-7	102	49-51	60-65	77-72	97-04	0-748	0-916	1-174	186-8
1-515	49-0	103	49-89	61-12	78-32	97-79	0-756	0-926	1-187	188-8
1-520	49-4	104	50-28	61-59	78-93	98-54	0-764	0-936	1-199	190-8
1-525	49-7	105	50-66	62-06	79-52	99-30	0-773	0-946	1-218	192-9
1-530	50-0	106	51-04	62-53	80-13	100-05	0-781	0-957	1-226	195-1
1-535	50-3	107	51-43	63-00	80-73	100-80	0-789	0-967	1-239	197-1
1-540	50-6	108	51-78	63-43	81-28	101-49	0-797	0-977	1-252	199-2
1-545	50-9	109	52-12	63-85	81-81	102-16	0-805	0-987	1-264	201-2
1-550	51-2	110	52-46	64-26	82-34	102-82	0-813	0-996	1-276	203-1
1-555	51-5	111	52-79	64-67	82-87	103-47	0-821	1-006	1-289	205-1
1-560	51-8	112	53-22	65-20	83-50	104-30	0-830	1-017	1-303	207-3
1-565	52-1	113	53-59	65-65	84-08	105-03	0-839	1-027	1-316	209-4
1-570	52-4	114	53-95	66-09	83-64	105-73	0-847	1-038	1-329	211-6
1-575	52-7	115	54-32	66-53	85-21	106-42	0-856	1-048	1-343	213-7
1-580	53-0	116	54-65	66-95	85-78	107-10	0-864	1-058	1-356	215-7
1-585	53-3	117	55-08	67-40	86-34	107-85	0-872	1-068	1-369	217-8
1-590	53-6	118	55-37	67-83	86-88	108-52	0-880	1-078	1-382	219-8
1-595	53-9	119	55-73	68-26	87-44	109-21	0-889	1-089	1-395	222-0
1-600	54-1	120	56-09	68-70	88-00	109-92	0-897	1-099	1-409	224-1
1-605	54-4	121	56-44	69-13	88-55	110-61	0-906	1-110	1-422	226-3
1-610	54-7	122	56-79	69-56	89-10	111-30	0-914	1-120	1-435	228-3
1-615	55-0	123	57-15	70-00	89-66	112-00	0-923	1-131	1-449	230-5
1-620	55-2	124	57-49	70-42	90-20	112-68	0-931	1-141	1-462	232-6
1-625	55-5	125	57-84	70-85	90-74	113-35	0-940	1-151	1-473	234-6
1-630	55-8	126	58-18	71-27	91-29	114-02	0-948	1-162	1-489	236-8
1-635	56-0	127	58-53	71-70	91-83	114-71	0-957	1-172	1-502	238-9
1-640	56-3	128	58-88	72-12	92-38	115-39	0-966	1-182	1-516	241-0
1-645	56-6	129	59-22	72-55	92-92	116-06	0-975	1-193	1-529	243-2
1-650	56-9	130	59-57	72-96	93-45	116-72	0-983	1-204	1-543	245-4
1-655	57-1	131	59-92	73-40	94-02	117-44	0-992	1-215	1-557	247-7
1-660	57-4	132	60-26	73-81	94-54	118-11	1-000	1-225	1-570	249-7
1-665	57-7	133	60-61	74-24	95-08	118-77	1-009	1-230	1-584	252-2
1-670	57-9	134	60-95	74-66	95-62	119-36	1-017	1-246	1-598	254-0
1-675	58-2	135	61-29	75-08	96-16	120-11	1-027	1-259	1-611	256-7
1-680	58-4	136	61-63	75-50	96-69	120-50	1-035	1-268	1-625	258-5
1-685	58-7	137	61-93	75-94	97-21	121-38	1-043	1-278	1-638	260-5
1-690	58-9	138	62-29	76-38	97-77	122-08	1-053	1-289	1-652	262-8
1-695	59-2	139	62-64	76-76	98-32	122-77	1-062	1-301	1-667	265-3
1-700	59-5	140	63-00	77-17	98-89	123-47	1-071	1-312	1-681	267-5
1-705	59-7	141	63-35	77-60	99-44	124-16	1-080	1-323	1-696	269-8
1-710	60-0	142	63-70	78-04	100-00	124-86	1-089	1-334	1-710	272-0
1-715	60-2	143	64-07	78-48	100-56	125-57	1-099	1-346	1-725	274-4
1-720	60-4	144	64-43	78-92	101-13	126-27	1-108	1-357	1-739	276-7

Spez. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm. bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO <sup>2</sup>	Proz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	Proz. 60-gräd. Säure	Proz. 50-gräd. Säure	SO <sup>2</sup>	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	60-gräd. Säure	10 cm <sup>3</sup> verbr. cm <sup>3</sup> n/1 Lauge
1-725	60.6	145	64.78	79.36	101.69	126.98	1.118	1.369	1.754	279.1
1-730	60.9	146	65.14	79.80	102.25	127.68	1.127	1.381	1.769	281.6
1-735	61.1	147	65.50	80.24	102.82	128.38	1.136	1.392	1.784	283.8
1-740	61.4	148	65.86	80.68	103.38	129.09	1.145	1.404	1.799	286.3
1-745	61.6	149	66.22	81.12	103.95	129.79	1.156	1.416	1.814	288.7
1-750	61.8	150	66.58	81.56	104.52	130.49	1.165	1.427	1.829	290.9
1-755	62.1	151	66.94	82.00	105.08	131.20	1.175	1.439	1.845	293.4
1-760	62.3	152	67.30	82.44	105.64	131.90	1.185	1.451	1.859	295.9
1-765	62.5	153	67.76	83.01	106.31	132.80	1.196	1.465	1.877	298.7
1-770	62.8	154	68.17	83.51	106.91	133.61	1.207	1.478	1.894	301.4
1-775	63.0	155	68.60	84.02	107.62	134.43	1.218	1.491	1.911	304.0
1-780	63.2	156	68.98	84.50	108.27	135.20	1.228	1.504	1.928	306.6
1-785	63.5	157	69.47	85.10	109.05	136.16	1.240	1.519	1.947	309.7
1-790	63.7	158	69.96	85.70	109.82	137.14	1.252	1.534	1.965	312.7
1-795	64.0	159	70.45	86.30	110.58	138.08	1.265	1.549	1.983	315.9
1-800	64.2	160	70.96	86.92	111.32	139.06	1.277	1.564	2.004	318.8
1-805	64.4	161	71.50	87.60	112.25	140.16	1.291	1.581	2.026	322.3
1-810	64.6	162	72.08	88.30	113.15	141.28	1.305	1.598	2.048	325.8
1-815	64.8	163	72.96	89.16	114.21	142.65	1.322	1.618	2.074	329.9
1-820	65.0	164	73.51	90.05	115.33	144.08	1.338	1.639	2.099	334.2
1-821	...	...	73.63	90.20	115.59	144.32	1.341	1.643	2.104	335.0
1-822	65.1	...	73.80	90.40	115.84	144.64	1.345	1.647	2.110	335.8
1-823	...	...	73.96	90.60	116.10	144.96	1.348	1.651	2.116	336.6
1-824	65.2	...	74.12	90.80	116.35	145.28	1.352	1.656	2.122	337.7
1-825	...	165	74.29	91.00	116.61	145.60	1.356	1.661	2.128	338.7
1-826	65.3	...	74.49	91.25	116.93	146.00	1.360	1.666	2.135	338.7
1-827	...	...	74.69	91.50	117.25	146.40	1.364	1.671	2.142	340.7
1-828	65.4	...	74.86	91.70	117.51	146.72	1.368	1.676	2.148	341.7
1-829	...	...	75.03	91.90	117.76	147.04	1.372	1.681	2.154	342.8
1-830	...	166	75.19	92.10	118.02	147.36	1.376	1.685	2.159	343.5
1-831	65.5	...	75.46	92.43	118.41	147.88	1.382	1.692	2.169	345.0
1-832	...	...	75.69	92.70	118.73	148.32	1.386	1.698	2.176	346.2
1-833	65.6	...	75.89	92.97	119.07	148.73	1.391	1.704	2.184	347.4
1-834	...	...	76.12	93.25	119.43	149.18	1.396	1.710	2.191	348.6
1-835	65.7	167	76.38	93.56	119.84	149.70	1.402	1.717	2.200	350.1
1-836	...	...	76.57	93.80	120.19	150.08	1.405	1.722	2.207	351.1
1-837	...	...	76.90	94.25	120.71	150.72	1.412	1.730	2.217	352.7
1-838	65.8	...	77.23	94.60	121.22	151.36	1.419	1.739	2.228	354.6
1-839	...	...	77.55	95.00	121.74	152.00	1.426	1.748	2.239	356.4
1-840	65.9	168	78.04	95.60	122.51	152.96	1.436	1.759	2.254	358.7
1-8405	...	...	78.33	95.95	122.96	153.52	1.441	1.765	2.262	359.8
1-8410	...	nach Domke	78.69	96.38	123.45	154.20	1.448	1.774	2.273	361.7
1-8415	...		79.47	97.35	124.69	155.74	1.463	1.792	2.296	365.3
1-8410	...		80.16	98.20	125.84	157.12	1.476	1.808	2.317	368.6
1-8405	...		80.43	98.52	126.18	157.62	1.481	1.814	2.325	369.8
1-8400	...		80.59	98.72	126.44	157.94	1.483	1.816	2.327	370.2
1-8395	...		80.75	98.90	126.50	158.00	1.484	1.817	2.328	370.5
1-8390	...		80.93	99.12	126.99	158.60	1.488	1.822	2.336	371.7
1-8385	...		81.08	99.31	127.35	158.90	1.490	1.826	2.339	372.3

**(25) Korrektur (k) der spez. Gewichte (s) von Schwefelsäure.**

Für  $\pm 1^\circ$  Abweichung von  $15^\circ$  sind folgende Korrekturen anzubringen (bei  $-t^\circ: +tk$ , bei  $+t^\circ: -tk$ ):

k	s	k	s		
0.00020	1.01	0.00080	1.42	$0^\circ$ B bis $30^\circ$ B	0.07° B
30	1.04	090	1.56	$30^\circ$ „ „ $45^\circ$ „	0.06° „
40	1.07	100	1.70	$45^\circ$ „ „ $65^\circ$ „	0.05° „
50	1.11	110	1.77	$65^\circ$ „ „ $66^\circ$ „	0.04° „
60	1.15	100	1.84		
70	1.22				

**(26) Bereitung von Schwefelsäure** irgendwelcher Konzentration durch Mischen der Säure von 1.85 spez. Gew. (reine  $H^2SO^4$ ) mit **Wasser** (Anthon).

100 Tl. Wasser von $15^\circ$ - $20^\circ$ gemischt mit X Gew.-tln. Schwefelsäure (1.85)	geben Säure vom spez. Gewicht	100 Tl. Wasser von $15^\circ$ - $20^\circ$ gemischt mit X Gew.-tln. Schwefelsäure (1.85)	geben Säure vom spez. Gewicht	100 Tl. Wasser von $15^\circ$ - $20^\circ$ gemischt mit X Gew.-tln. Schwefelsäure (1.85)	geben Säure vom spez. Gewicht
X= 1	1.009	X= 130	1.456	X= 370	1.723
2	1.015	140	1.473	380	1.727
5	1.035	150	1.490	390	1.730
10	1.060	160	1.510	400	1.733
15	1.090	170	1.530	410	1.737
20	1.113	180	1.543	420	1.740
25	1.140	190	1.556	430	1.743
30	1.165	200	1.568	440	1.746
35	1.187	210	1.580	450	1.750
40	1.210	220	1.593	460	1.754
45	1.229	230	1.606	470	1.757
50	1.248	240	1.620	480	1.760
55	1.265	250	1.630	490	1.763
60	1.280	260	1.640	500	1.766
65	1.297	270	1.648	510	1.768
70	1.312	280	1.654	520	1.770
75	1.326	290	1.667	530	1.772
80	1.340	300	1.678	540	1.774
85	1.357	310	1.689	550	1.776
90	1.372	320	1.700	560	1.777
95	1.386	330	1.705	570	1.778
100	1.398	340	1.710	580	1.779
110	1.420	350	1.714	590	1.780
120	1.438	360	1.719	600	1.782

**(27) Spez. Gewichte höchst konzentrierter Schwefelsäure d t/4° (Domke).**

% H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	d 10°	d 15°	d 20°	% H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	d 10°	d 15°	d 20°
90	1.8252	1.8198	1.8144	95	1.8439	1.8388	1.8337
91	302	248	195	96	457	406	355
92	346	293	240	97	466	414	364
93	384	331	279	98	468	411	361
94	415	363	312	99	445	398	342

Die Werte beziehen sich auf chemisch reine Säure; bei Schwefelsäure des Handels sind die spez. Gewichte der höchsten Konzentrationen höher.

**(28) Spez. Gewichte rauchender Schwefelsäure (des Handels) bei 20° (Cl. Winkler).**

Spez. Gew. bei 20°	Gesamt-SO <sup>3</sup>	100 Teile enthalten		
		abdestillierbares SO <sup>3</sup>	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	Säure von 66° B
1.835	75.31		92.25	100
1.840	77.38		94.79	91.61
1.845	79.28		97.11	83.92
1.850	80.01		98.01	80.91
1.855	80.95		99.16	77.15
1.860	81.84	1.54	98.46	73.55
1.865	82.12	2.66	97.34	72.43
1.870	82.41	4.28	95.76	71.24
1.875	82.63	5.44	94.56	70.05
1.880	82.81	6.42	93.58	69.62
1.885	82.97	7.29	92.71	68.97
1.890	83.13	8.16	91.94	68.23
1.895	83.43	9.34	90.66	67.48
1.900	83.48	10.07	89.93	66.91
1.905	83.57	10.56	89.44	66.34
1.910	83.73	11.43	88.57	65.91
1.915	84.08	13.33	86.67	64.48
1.920	84.56	15.95	84.05	62.78
1.925	85.06	18.67	81.33	60.51
1.930	85.57	21.34	78.66	58.44
1.935	86.23	25.65	74.35	55.77
1.940	86.78	28.03	71.97	53.54
1.945	87.13	29.94	70.06	52.12
1.950	87.41	31.46	68.54	50.99
1.955	87.65	32.77	67.28	50.02
1.960	88.22	35.87	64.13	47.71
1.965	88.92	39.68	60.32	44.87
1.970	89.88	44.64	55.36	41.19

**(29) Spez. Gewichte rauchender Schwefelsäure des Handels (Messel).**

Beschaffenheit	Proz. SO <sup>3</sup>	Spez. Gewicht	
		gef. bei 26·6°	ber. für 15·5°
Flüssig .....	8·3	1·842	1·852
„ .....	30·0	1·930	1·940
Krystallinisch .....	40·0	1·956	1·970
„ .....	44·5	1·961	1·975
„ .....	46·2	1·963	1·977
Flüssig .....	59·4	1·980	1·994
„ .....	60·8	1·992	2·006
„ .....	65·0	1·992	2·006
„ .....	69·4	2·002	2·016
Krystallinisch .....	72·8	1·984	1·988
„ .....	80·0	1·959	1·973
„ .....	82·0	1·953	1·967

**(30) Spez. Gewichte rauchender Schwefelsäure bei 35° (Knietseh).**

Gesamt-SO <sup>3</sup> Proz.	SO <sup>3</sup> frei Proz.	Spez. Gew.	Gesamt-SO <sup>3</sup> Proz.	SO <sup>3</sup> frei Proz.	Spez. Gew.
81·63	0	1·8186	91·18	52	1·9749
81·99	2	1·8270	91·55	54	1·9760
82·36	4	1·8360	91·91	56	1·9772
82·73	6	1·8425	92·28	58	1·9754
83·09	8	1·8498	92·65	60	1·9738
83·46	10	1·8565	93·02	62	1·9709
83·82	12	1·8627	93·38	64	1·9672
84·20	14	1·8692	93·75	66	1·9636
84·56	16	1·8756	94·11	68	1·9600
84·92	18	1·8830	94·48	70	1·9564
85·30	20	1·8918	94·85	72	1·9502
85·66	22	1·9020	95·21	74	1·9442
86·03	24	1·9092	95·58	76	1·9379
86·40	26	1·9158	95·95	78	1·9315
86·76	28	1·9220	96·32	80	1·9251
87·14	30	1·9280	96·69	82	1·9189
87·50	32	1·9338	97·05	84	1·9115
87·87	34	1·9405	97·42	86	1·9046
88·24	36	1·9474	97·78	88	1·8980
88·60	38	1·9535	98·16	90	1·8888
88·97	40	1·9584	98·53	92	1·8800
89·33	42	1·9612	98·90	94	1·8712
89·70	44	1·9643	99·26	96	1·8605
90·07	46	1·9672	99·63	98	1·8488
90·44	48	1·9702	100·00	100	1·8370
90·81	50	1·9733			

### (31) Ammoniumnitratlösungen.

Dichten bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen.  
(Nach F. A. Höeg, Norsk Hydro Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Rjukan.)

Temp. °C	20%	30%	40%	50%	60%	70%
	1,	1,	1,	1,	1,	1,
20	0830	1275	1750	2250	2785	—
40	0725	1160	1630	2130	2660	3220
60	0620	1045	1510	2005	2525	309
80	0550	0935	1390	1875	2395	296
100	0410	0820	1270	1745	2265	2825

80%		90%		94%		97%		99%	
t	d	t	d	t	d	t	d	t	d
	1,		1,		1,		1,		1,
60	3685	100	4075	120	4210	140	4285	160	4325 <sup>1</sup>
80	3555	120	3930	140	4065	160	4165	180	4225 <sup>1</sup>
100	3420	140	3785	160	3940	180	4060	200	4120 <sup>1</sup>
120	3285	—	—	—	—	—	—	220	4030 <sup>1</sup>

Gehalt und Dichte gesättigter  
Lösungen.

t °C	Gew.-%	d (t°)
20	66.1	1.3115
40	73.3	1.3415
60	80.2	1.3519
80	85.9	1.3940
100	91.0	1.4145
120	94.7	1.4260
140	97.4	1.4320
160	99.4 <sup>1</sup>	1.4360 <sup>1</sup>

Siedepunkt und Dichte konz.  
Lösungen.

Sdp. °C	Gew.-%	d (Sdp.)
105	35.1	1.100
110	51.9	1.177
115	63.1	1.234
120	71.3	1.276
130	81.4	1.328
150	90.8	1.378
180	95.9	1.398
220	98.9 <sup>1</sup>	1.403

Die mit <sup>1</sup> bezeichneten Zahlen sind extrapoliert.

### Färberei-Lösungen.

#### (32) Essigsäure Tonerde-Lösungen bei 170<sup>1</sup>).

Spez. Gew.	g Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> im Liter	Spez. Gew.	g Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> im Liter	Spez. Gew.	g Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> im Liter
1.012	5	1.050	20	1.086	35
1.025	10	1.062	25	1.098	40
1.068	15	1.074	30	1.100	40.8

<sup>1</sup>) Die Tabellen 32—40 sind von der I. G. Farbenindustrie A.-G. freundlichst zur Verfügung gestellt worden.

**(33) Nitratbeize-Lösungen** (salpeter-essigsäure Tonerde) bei 17°.

(Durch Umsetzung von Aluminiumsulfat mit Bleizucker und Bleinitrat hergestellt.)

Spez. Gew.	g Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> im Liter	Spez. Gew.	g Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> im Liter	Spez. Gew.	g Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> im Liter
1-012	5	1-068	25	1-126	45
1-025	10	1-083	30	1-141	50
1-039	15	1-097	35	1-156	55
1-054	20	1-112	40	1-160	56·4

**(34) Weinsäure Tonerde-Lösungen** bei 17°.

Spez. Gew.	g Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> im Liter	Spez. Gew.	g Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> im Liter	Spez. Gew.	g Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> im Liter
1-015	5	1-150	50	1-285	95
1-030	10	1-165	55	1-300	100
1-045	15	1-180	60	1-315	105
1-060	20	1-195	65	1-330	110
1-075	25	1-210	70	1-345	115
1-090	30	1-225	75	1-360	120
1-105	35	1-240	80	1-375	125
1-120	40	1-255	85	1-390	130
1-135	45	1-270	90		

**(35) Essigsäure Zinn-Lösungen** bei 15°.

Spez. Gew.	g Sn im Liter	Spez. Gew.	g Sn im Liter	Spez. Gew.	g Sn im Liter
1-018	5	1-085	50	1-145	90
1-025	10	1-093	55	1-153	95
1-033	15	1-100	60	1-160	100
1-040	20	1-107	65	1-167	105
1-048	25	1-115	70	1-175	110
1-055	30	1-123	75	1-183	115
1-063	35	1-130	80	1-190	120
1-070	40	1-137	85	1-192	121·5
1-077	45				

**(36) Salpeter-salzsaure Zinn-Lösungen** bei 15°  
(aus Zinnsalz und Salpetersäure von 84° B).

Spez. Gew.	g Sn im Liter	Spez. Gew.	g Sn im Liter	Spez. Gew.	g Sn im Liter
1-024	10	1-222	100	1-420	190
1-046	20	1-244	110	1-442	200
1-068	30	1-266	120	1-464	210
1-090	40	1-288	130	1-486	220
1-112	50	1-310	140	1-508	230
1-134	60	1-332	150	1-530	240
1-156	70	1-354	160	1-552	250
1-178	80	1-376	170	1-562	254·7
1-200	90	1-398	180		

**(37) Weinsaure Zinn-Lösungen bei 15°.**

Spez. Gew.	g Sn im Liter	Spez. Gew.	g Sn im Liter	Spez. Gew.	g Sn im Liter
1-015	5	1-115	30	1-214	55
1-035	10	1-135	35	1-233	60
1-055	15	1-155	40	1-252	65
1-075	20	1-175	45	1-260	66-87
1-095	25	1-195	50		

**(38) Nickelacetat-Lösungen bei 15°.**

Spez. Gew.	g NiO im Liter	Spez. Gew.	g NiO im Liter	Spez. Gew.	g NiO im Liter
1-010	5	1-046	25	1-082	45
1-019	10	1-055	30	1-091	50
1-028	15	1-064	35	1-095	52
1-037	20	1-073	40		

**(39) 3-fach essigsäure Chrom-Lösungen bei 17°**  
grünes  $\text{Cr}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^3$ .

Spez. Gew.	g $\text{Cr}^2\text{O}^3$ im Liter	Spez. Gew.	g $\text{Cr}^2\text{O}^3$ im Liter	Spez. Gew.	g $\text{Cr}^2\text{O}^3$ im Liter
1-007	5	1-063	45	1-112	80
1-014	10	1-070	50	1-119	85
1-021	15	1-077	55	1-126	90
1-028	20	1-084	60	1-133	95
1-035	25	1-091	65	1-140	100
1-042	30	1-098	70	1-147	105
1-049	35	1-105	75	1-151	107
1-056	40				

**(40) Basische Chromacetat-Lösungen bei 15°**  
violetttes  $\text{Cr}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^3\text{OH}$ .

Spez. Gew.	g $\text{Cr}^2\text{O}^3$ im Liter	Spez. Gew.	g $\text{Cr}^2\text{O}^3$ im Liter	Spez. Gew.	g $\text{Cr}^2\text{O}^3$ im Liter
1-006	5	1-063	50	1-115	90
1-013	10	1-069	55	1-122	95
1-019	15	1-076	60	1-129	100
1-025	20	1-083	65	1-136	105
1-031	25	1-089	70	1-143	110
1-037	30	1-096	75	1-150	115
1-043	35	1-102	80	1-157	120
1-050	40	1-108	85	1-161	122
1-056	45				

## B. Allgemeine Tafeln.

(Koppel, 1930.)

Bei der Aufstellung dieser Tabellensammlung ist besondere Rücksicht darauf genommen worden, daß sie vorwiegend für analytische Zwecke, also zur Ermittlung des Gehaltes einer Lösung aus deren Dichte Verwendung findet.

**Konzentrationen.** Grundsätzlich wird der Gehalt der Lösungen nach Gewichtsprozenten des wasserfreien Salzes (Säure, Base), und zwar fortschreitend nach ganzen Prozentzahlen angegeben, wodurch die Interpolation (siehe unten) sehr erleichtert wird. In einigen wenigen Fällen (z. B. Alkohol) mußte hiervon zum Teil abgewichen werden.

**Stellenzahl der Dichte.** In den weitaus meisten Fällen sind 4 Dezimalen angegeben, da die üblichen Meßmethoden (Aräometer, Mohrsche Wage) eine höhere Genauigkeit nicht zulassen. Nur bei besonders gut untersuchten Stoffen ist auch die 5. Dezimale mit angeführt. In manchen Fällen sind die Dichten nur auf 3 Dezimalen bekannt.

**Temperatur.** Soweit möglich, sind alle Dichten für die jetzt geltende Normaltemperatur 20°, bezogen auf Wasser von 4° (also  $d_t^{t/4}$ ) angegeben. Wo solche Werte nicht verfügbar waren, wurde die 20° nächst gelegene Temperatur gewählt. (Siehe unten Temperaturkorr.)

**Temperaturkoeffizient.** Nur bei wenigen sehr wichtigen Lösungen war es möglich, die Dichten für verschiedene Temperaturen anzugeben. Da aber der Einfluß der Temperatur auf die Dichte von Lösungen nicht unerheblich und zudem nach Temperatur, Konzentration und Stoff recht wechselnd ist, und da die Dichtemessung nicht immer bei der Normaltemperatur erfolgen kann, wurden bei den häufiger vorkommenden Lösungen hinter der Dichte unter A in Klammern die in der Nähe von 20° geltenden Temperaturkoeffizienten (in Einheiten der 5. Dezimale) angegeben. (Siehe unten Temperaturkorrektion.)

**Empirische Skalen** (Baumé, s. Teil III, S. 112) sind nicht mehr aufgenommen. Die erfolgversprechenden Bestrebungen industrieller Kreise zur Beseitigung dieser Überreste unrationeller Arbeit ließen dies gerechtfertigt erscheinen.

**Stoffauswahl.** Berücksichtigt wurden diejenigen Lösungen, die in der Industrie, im technischen und analytischen Laboratorium oder bei wissenschaftlichen Untersuchungen häufiger Verwendung finden. Aus der Tabellensammlung der früheren Jahre sind nur wenige Stoffe fortgelassen, dafür sind mehrere neue Tabellen hinzugefügt. Für manche Stoffe, deren Aufnahme erforderlich schien,

lagen keine oder nur unzureichende Bestimmungen vor. Die Dichten von Mischlösungen konnten nur wenig berücksichtigt werden, weil ihre Wiedergabe viel Raum beansprucht und nur wenig brauchbares Material bekannt ist. Mittellungen über zweckmäßige Ergänzungen sind erwünscht.

**Literaturquellen.** Die Angaben aus den früheren Jahrgängen des Kalenders wurden mit den Zahlen der Landolt-Börnsteinschen und der Internationalen kritischen Tabellen verglichen und, soweit brauchbar, wieder verwendet. Im übrigen wurden die Tabellen den beiden genannten Werken entnommen, nachdem deren Übereinstimmung untereinander oder mit Originalzahlen (meist graphisch) festgestellt war. In einigen Fällen mußten neue Interpolationen durchgeführt werden. Bevorzugt wurden die durch Übereinstimmung mehrerer Autoren oder durch die bekannte Sorgfalt des Autors gesicherten Werte. Ohne Prüfung ist keine Tabelle aufgenommen worden.

### Anordnung.

A. Lösungen aus 2 Stoffen (1 gelöster Stoff, 1 Lösungsmittel).

#### I. Wässrige Lösungen:

a) Anorganische Stoffe: 1. Elemente, Nichtelektrolyte, 2. Basen, 3. Säuren, 4. Salze.

b) Organische Stoffe: 1. Nichtelektrolyte, 2. Basen, 3. Säuren, 4. Salze.

#### II. Nichtwässrige Lösungen.

B. Lösungen aus 3 Stoffen.

## Benutzungsvorschriften.

Über die Methoden zur Bestimmung der Dichte siehe Teil III, „Dichte“.

Interpolation wird sich in den meisten Fällen nicht umgehen lassen, wenn man für eine Lösung von bekanntem Gehalt eine Dichte oder umgekehrt aus der Dichte den Gehalt ermitteln will. Für genaue Interpolationen ist das bekannte graphische Verfahren zweckmäßig, wobei man nicht zu wenig Punkte verwenden darf.

In den meisten Fällen ist eine rechnerische lineare Interpolation ausreichend, besonders bei den weniger konzentrierten Lösungen bis etwa 25 %.

Gefunden  $d_x$ , gesucht Gehalt  $g_x$ . Aus der Tabelle entnimmt man für  $g_a$  die Dichte  $d_a$ , für  $g_b$  die Dichte  $d_b$ , wobei  $d_a < d_x < d_b$ .

Dann ist  $(d_x - d_a) : (d_b - d_a) = (g_x - g_a) : (g_b - g_a)$  und

$$(g_x - g_a) = \frac{(g_b - g_a)(d_x - d_a)}{d_b - d_a}.$$

Beispiel: Für eine Lösung ist gefunden  $d_x = 1,1015$ ; gesucht ihr Gehalt  $g_x$ . Die Tabelle liefert für 14% ( $g_a$ )  $d_a = 1,0899$ , für 16% ( $g_b$ )  $d_b = 1,1039$ ; dann ist  $g_x - g_a = \frac{2 \times 0,0116}{0,014} = \frac{2 \times 116}{140} = \frac{116}{70} = 1,66$ , also  $g_x = 14 + 1,66 = 15,66$ .

Weil  $g_x - g_a$  überall = 1, 2 oder 5, wird die Rechnung sehr einfach (Rechenstab!). Da für 1% die Differenz  $d_b - d_a$  selten wesentlich höher als 0,0100 (meist aber niedriger) ist und da mit den üblichen Hilfsmitteln nur etwa die 3. Stelle sicher erhalten wird, so hat es wenig Sinn, die Hundertstel der % auszurechnen.

**Temperaturkorrektion.** Man hat 2 Arten der Temperaturkorrektion zu unterscheiden.

1. Umrechnung von  $d^t/t$  auf  $d^t/4$ . Hat man die Dichte bei der in der Tabelle angegebenen Temperatur (meist der Normaltemperatur von 20°) ermittelt, aber mit einem Instrument, das  $d^t/t$  liefert (ungeeichtes Pyknometer, ältere Aräometer oder Mohrsche Wage), so ist zur genauen Benutzung der Tabellen  $d^t/t$  auf  $d^t/4$  umzurechnen mit Hilfe der für alle Temperaturen bekannten Dichten des Wassers  $D_w$  (s. Band I, Tab. 13). Da Wasser bei 4° die höchste Dichte hat, so ist  $d^t/4$  stets  $< d^t/t$ . Es ist also  $d^t/4 = d^t/t \cdot D_w t^\circ$ ; da  $D_w$  mit 0,999 bis 0,998 beginnt, ist diese Rechnung unbequem, auch mit dem Rechenstab. Setzt man  $d^t/4 = d^t/t \cdot D = d^t/t - x$ , so folgt  $x = d^t/t (1 - D)$ , wo  $x$  die Größe ist, die man von  $d^t/t$  abziehen hat, um  $d^t/4$  zu erhalten. In der folgenden Tabelle sind die Werte von  $(1 - D)$  für 0°–25° angeführt. Man multipliziere also  $d^t/t$  mit  $(1 - D)$  und zieht den Betrag von  $d^t/t$  ab. Da die Korrektur erst von 16° aufwärts mehr als 1‰ beträgt, kann man unter Benutzung von Spalte B gekürzt rechnen, indem man  $d^t/t$  auf 1–2 Dezimalen kürzt und dann  $(d^t/t \cdot B) : 1000$  von  $d^t/t$  abzieht. Beispiel:  $d^{18}/_{18} = 1,3761$ ;  $d^{18}/_4 = 1,3761 - 1,3761 \times 0,00138 = 1,3761 - 0,0019 = 1,3742$ ; gekürzt  $d^{18}/_4 = 1,3761 - (1,4 \times 1,4) : 1000 = 1,3761 - 0,0020 = 1,3741$ .

**(41) Tabelle zur Umrechnung von  $d^t/t$  auf  $d^t/4$   
 $d^t/4 = d^t/t - d^t/t (1 - D)$ .**

° C	(1-D)	B									
0	0-00013	0-1	7	0-00007	0-1	14	0-00073	0-7	21	0-00198	2-0
1	07	0-1	8	12	0-1	15	87	0-9	22	220	2-2
2	03	0-0	9	19	0-2	16	103	1-0	23	244	2-4
3	01	0-0	10	27	0-3	17	120	1-2	24	268	2-7
4	00	0-0	11	37	0-4	18	138	1-4	25	293	2-9
5	01	0-0	12	48	0-5	19	157	1-6			
6	03	0-0	13	60	0-6	20	177	1-8			

## 2. Umrechnung von $d^{1/4}$ auf $d^{2/4}$ .

Will man die Dichte einer Lösung bei einer nicht in den Tabellen verzeichneten Temperatur kennen oder hat man sie bei einer solchen bestimmt und will die Tabelle zur Gehaltsermittlung benutzen, so ist die Umrechnung nur möglich, wenn der Temperaturkoeffizient (A) (siehe oben) der Lösung bekannt ist. Es bedeutet A = (26):

die Dichte der Lösung nimmt

oberhalb 20° für je 1° um 0,00026 ab oder  
unterhalb 20° für je 1° um 0,00026 zu.

Weitere A-Werte in der Tab. der Kapillaritätskorrektion (42).

Die Gültigkeit dieser Koeffizienten wird auf  $\pm 5^\circ$  von der verzeichneten Temperatur anzunehmen sein. Sind keine A-Werte angegeben, so kann man eine derartige Umrechnung nur schätzungsweise mit Hilfe der T.-K. ähnlicher Stoffe vornehmen.

### Kapillaritätskorrektion für Aräometer.

Um aus der „Spindelzahl“, die man bei Benutzung von Aräometern unmittelbar erhält, die wahre Dichte (spez. Gewicht) einer beliebigen Flüssigkeit zu erhalten, muß man eine Korrektur für die „Kapillarität“ anbringen, weil das mit einer bestimmten Flüssigkeit geeichte Aräometer seine Eintauchtiefe ändert, wenn es in einer anderen Flüssigkeit derselben Dichte, aber von anderen Kapillaritätskonstanten benutzt wird.

Die Änderung der Eintauchtiefe  $dl$  wird gegeben durch  $dl = \frac{4(\alpha_1 - \alpha_2)}{\varnothing}$ , wo  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  die Kapillaritätskonstanten der gemessenen

und der Eichflüssigkeit,  $\varnothing$  den Durchmesser des Aräometerstengels bedeuten.  $\varnothing$  ergibt sich für elliptischen Stengelquerschnitt als arithmetischer Mittelwert der großen und kleinen Achse. Die Werte für  $\alpha_1 - \alpha_2$ , die von der Dichte abhängen, sind in der untenstehenden Tabelle angegeben. Positive Werte von  $\alpha_1 - \alpha_2$  bedeuten, daß die Spindel in der Gebrauchsflüssigkeit um  $dl$  tiefer einsinkt, als in der Eichflüssigkeit; negative Werte zeigen das umgekehrte Verhalten an. Beispiel: Gef. für eine KOH-Lösung bei 17° die Spindelzahl 1,075; gesucht die Dichte bei 17°. Es sei die große Achse des Spindelstengels 8 mm, die kleine 4 mm, dann ist  $\varnothing = 6$  mm. Für  $\alpha_1 - \alpha_2$  bei KOH von 1,075 findet man in der Tabelle 0,2; dann ist

$dl = \frac{4 \cdot 0,2}{6} = 0,13$  mm. Die Spindel sinkt in KOH also um 0,13 mm

zu tief ein. Da 10 Spideleinheiten (0,010) 9 mm lang sind, so entsprechen 0,13 mm  $\frac{0,13 \cdot 0,01}{9} = 0,00015$  Spideleinheiten und dem-

nach ist  $d^{1/4}$  (korr.) = 1,075 + 0,00015 = 1,07515. Man sieht, daß diese Korrektur nur bei großen Werten von  $\alpha_1 - \alpha_2$  ins Gewicht fällt.



Substanz	Spez. Gew.	$\alpha_1 - \alpha_2$	A.10 <sup>5</sup>	Substanz	Spez. Gew.	$\alpha_1 - \alpha_2$	A.10 <sup>5</sup>
<b>Organische Stoffe.</b>							
Äther	0.71	-0.7	170	Russ. Leuchtöl	0.822	+0.8	80
Alkohol	0.79	-0.4	90	Leindotteröl	0.925	+0.3	—
	0.83	+0.0	90	Schweres Harzöl	0.984	-1.8	—
	0.91	+0.0	80	Mandelöl	0.917	+0.4	80
	0.98	+0.0	30	Olivenöl	0.915	+0.5	70
Amylazetat	0.87	-0.2	110	Pfirsichkernöl	0.922	0+4	—
Amylalkohol	0.81	+0.1	90	Rizinusöl	0.961	+0.1	—
Anilin	1.02	-3.2	90	Sesamöl	0.921	+0.3	—
Benzol	0.88	+0.3	120	Terpentinöl	0.833	+0.2	—
Chloral	1.51	-3.5	90		0.894	-0.2	100
Chlorbenzol	1.11	-3.8	150		0.933	-0.4	—
Chloroform	1.49	-3.3	130	Zitronenöl	0.820	+0.2	—
Glyzerin	1.00	+0.0	50	Vaselinöl	0.90	+0.5	—
	1.10	-0.5		Steinkohlen-	0.85	+0.4	—
	1.23	-0.7		destillate	0.90	+0.3	—
p-Kresol	1.03	-3.8	90		0.95	+0.1	—
Aceton	0.79	-0.3	140	Pyridin	1.00	-3.7	—
Ameisensäure	1.22	-3.1	100	Schwefelkohlen-	0.989	-2.1	—
Essigsäure	1.05	-4.6	110	stoff	1.26	-3.4	130
Essigs. Anhydrid	1.09	-3.8	110	Tetrachlor-	1.594	-3.2	200
Glykol	1.11	-2.5	—	kohlenstoff			
Petroleum	0.77	+0.0	—	Thymol	0.968	-0.7	80
	0.84	+0.4	90	o-Toluidin	1.00	-3.3	80
Braunkohlen-	0.80	+0.0	80	Toluol	0.87	+0.1	100
teerdestillate	0.85	+0.5	70	Xylol	0.86	+0.3	100
	0.90	+0.3	70	Spindelöl	0.93	+0.1	—
	0.95	—	70	Methylalkohol	0.790	-0.3	90
	0.97	—	80	Nitrobenzol	1.203	-2.7	90
Arachisöl	0.915	+0.5	—	Phenol	1.060	-3.4	90
Hanföl	0.929	+0.5	—				

# Ia. Wässrige Lösungen anorganischer Stoffe.

## 1. Elemente, Nichtelektrolyte.

43 Br <sup>1)</sup>	Forts. Br	45 H <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Forts. H <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Forts. H <sup>2</sup> O <sup>3</sup>
% d <sub>15</sub> /4	1·	% d <sub>18</sub> /4	18..0649	55..2188
1·	1·0..00358	1·	20..0725	60..2416
0·5..00189	2·0..01091	1..0022	22..0802	65..2652
1·0..00561	3·0..01825	2..0058	24..0880	70..2897
2·0..01305	3·25.02007	4..0131	26..0959	75..3149
3·0..02049		6..0204	28..1040	80..3406
3·25.02235	<b>44 Jod</b>	8..0277	30..1122	85..3667
	(i. KJ-Lsg.)	10..0351	35..1327	90..3931
d <sub>25</sub> /4	s. Tab. 249	12..0425	40..1536	95..4197
0·		14..0499	45..1749	100..4465
0·5..99991		16..0574	50..1966	

## 2. Anorganische Basen.

46 LiOH	47 RbOH	Forts. N <sup>3</sup> H <sup>4</sup>	Forts. N <sup>3</sup> H <sup>4</sup>	Fts.NH <sup>3</sup> OH
% d <sub>20</sub> /4	% d <sub>18</sub> /4	4..0034	80..038	22..0454
1· A	1·	6..0056	90..030	26..0545
1..0102(20)	1..0080	8..0077	100..011	30..0637
2..0217(21)	2..0174	10..0099		35..0755
4..0437(23)	4..0368	14..0143	<b>49</b>	40..0875
6..0650(26)	6..0568	18..0186	NH <sup>3</sup> OH <sup>5)</sup>	45..0997
8..0862(29)	8..0774	22..0228	% d <sub>20</sub> /4	50..1122
10..1072(32)	10..0987	26..0267	1·	55..1249
	12..1206	30..0305	1..0002	<b>50</b>
<b>NaOH</b>	14..1432	35..035	2..0023	Ca(OH) <sup>6)</sup>
s.Tab.18u.19		40..038	4..0065	% d <sub>15</sub> /4
	<b>48 N<sup>3</sup>H<sup>4</sup> *)</b>	45..042	6..0107	0·
<b>KOH</b>	% d <sub>15</sub> /4	50..044	8..0149	0·05..9998
s.Tab.17u.19	1·	55..046	10..0192	1·
	1..0002	60..047	14..0278	0·10..0004
<b>NH<sup>3</sup>OH</b>	2..0013	70..046	18..0366	0·15..0011
s. Tab. 16				

(51) Kalkmilch (Lenart. Zbl. 1919, II, 561.)

gCaO/l	%CaO	%Ca(OH) <sup>2</sup>	d <sup>20</sup> / <sub>20</sub>	gCaO/l	%CaO	%Ca(OH) <sup>2</sup>	d <sup>20</sup> / <sub>20</sub>
10	0·99	1·31	1·0085	160	14·30	18·90	1·1185
20	1·96	2·59	1·017	170	15·10	19·95	1·1255
30	2·93	3·87	1·0245	180	15·89	21·00	1·1325
40	3·88	5·13	1·0315	190	16·67	22·03	1·140
50	4·81	6·36	1·039	200	17·43	23·03	1·1475
60	5·74	7·58	1·046	210	18·19	24·04	1·1545
70	6·65	8·79	1·0535	220	18·94	25·03	1·1615
80	7·54	9·96	1·0605	230	19·68	26·01	1·1685
90	8·43	11·14	1·0675	240	20·41	26·96	1·176
100	9·30	12·29	1·075	250	21·12	27·91	1·1835
110	10·16	13·43	1·0825	260	21·84	28·86	1·1905
120	11·01	14·55	1·0895	270	22·55	29·80	1·1975
130	11·86	15·67	1·0965	280	23·24	30·71	1·205
140	12·68	16·76	1·104	290	23·92	31·61	1·2125
150	13·50	17·84	1·111	300	24·60	32·51	1·2195

<sup>1)</sup> Roth nach Macheleith und Oppermann. <sup>2)</sup> Hydrazin.  
<sup>3)</sup> Hydroxylamin. <sup>4)</sup> Lösung, Kalkwasser.

<b>52 Sr(OH)<sup>2</sup></b>	<b>53 Ba(OH)<sup>2</sup></b>	<b>Fts. Ba(OH)<sup>2</sup></b>	<b>Fts. HClO<sup>3</sup></b>	<b>Forts. HJO<sup>3</sup></b>
% d <sub>25</sub> /4	% d <sub>18</sub> /4	8..055	16..0991	22..2206
1·	1·	10..077	18..1130	24..2450
0.1..0004	1..0125	15..142	20..1273	26..2700
0.2..0018	2..0175	20..213	22..1419	28..2956
0.3..0032	4..025	25..287	24..1568	30..3218
	6..037	30..360		35..3900
				40..4640
<b>3. Anorganische Säuren.</b>				
<b>54 HF<sup>1</sup>)</b>	<b>Forts. HBr</b>	<b>Forts. HJ</b>	<b>59 HClO<sup>4</sup></b>	<b>61 HJO<sup>4</sup></b>
% d <sub>20</sub> /4	12..0883(30)	60..770	% d <sub>15</sub> /4	% d <sub>17</sub> /4
1·	14..1048(32)	65..901	1·	1·
2..005	16..1219(34)		1..0050	1..0076
4..012	18..1396(37)	<b>57 HCN</b>	2..0109	2..0165
6..021	20..1579(40)	% d <sub>18</sub> /4	4..0228	4..0349
8..028	22..1767(44)	0·	6..0348	6..0539
10..036	24..1961(47)	2..996	8..0471	8..0737
12..043	26..2161(50)	4..993	10..0597	10..0944
14..050	28..2367(52)	6..990	12..0726	12..1161
16..057	30..2580(54)	8..986	14..0859	14..1388
18..064	35..3150(62)	10..982	16..0995	16..1623
20..070	40..3772(70)	15..972	18..1135	18..1865
22..077	45..4446(80)	20..958	20..1279	20..2116
24..084	50..5173(89)	25..943	22..1428	22..2376
26..090	55..5953(99)	30..925	24..1581	24..2647
28..096	60..6787(110)	35..908	26..1738	26..2931
30..102	65..7675(122)	40..892	28..1900	28..3230
32..107		45..876	30..2067	30..3545
34..114	<b>56 HJ</b>	50..860	32..2239	32..3875
36..118	% d <sub>20</sub> /4	55..844	34..2418	
38..123	1· A	60..826	36..2603	<b>62 H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b>
40..128	1..0054(22)	65..809	38..2794	% d <sub>15</sub> ·5/4
42..134	2..0127(23)	70..792	40..2991	1·
44..139	4..0277(26)	75..775	45..3521	1..0040
46..144	6..0431(28)	80..758	50..4103	2..0091
48..150	8..0589(29)	85..741	55..4733	4..0191
50..155	10..0751(30)	90..724	60..5389	6..0292
	12..0918(31)	95..707	65..6059	8..0393
<b>HCl</b>	14..1091(33)	100..691	70..6736	10..0493
s. Tab. 20	16..1270(35)		<b>60 HJO<sup>3</sup></b>	
	18..1456(37)	<b>58 HClO<sup>3</sup></b>	% d <sub>18</sub> /4	<b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b>
	20..1649(40)	% d <sub>18</sub> /4	1·	s.Tab.24-30
	22..1850(42)	1·	1..0071	
<b>55 HBr</b>	24..2059(44)		2..0157	
% d <sub>20</sub> /4	26..2270(46)		4..0334	
1· A	28..2503(48)		6..0517	
1..0053(21)	30..2737(50)		8..0706	
2..0124(22)	35..3357(57)		10..0900	
4..0269(24)	40..4029(64)		12..1100	
6..0417(25)	45..4755(72)		14..1306	
8..0568(27)	50..560		16..1519	
10..0723(28)	55..655		18..1740	
			20..1969	
				<b>63 H<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>8</sup></b>
				% d <sub>14</sub> /4
				1·
				1..005
				2..011
				4..022
				6..034
				8..046

<sup>1</sup>) Die Bestimmung muß mit Platinaräometer in einem dicht-paraffinierten Glasgefäß ausgeführt werden.

Fts. H <sup>3</sup> S <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Fts. H <sup>3</sup> SeO <sup>4</sup>	Forts. CrO <sup>3</sup>	Forts. As <sup>3</sup> O <sup>3</sup>	Fts. H <sup>3</sup> AsO <sup>4</sup>
10..059	52..549	55..581	2·00..0149	74..849
12..072	56..614	60..663	2·50..0188	78..944
14..085	60..685		3·00..0228	82 2·043
16..099	64..761	<b>66 WO<sup>3</sup></b>		86..147
18..113	68..844	<b>(H<sup>3</sup>W<sup>2</sup>O<sup>12</sup>)</b>	<b>68 H<sup>3</sup>AsO<sup>4</sup></b>	90..262
20..127	72..932	% d17·5/4	% d15/4	<b>69 H<sup>3</sup>SIF<sup>3</sup></b>
22..142	76..2·025	1·	1·	% d17·5/4
24..157	80..2·122	1..008	1..007	1·
26..173		2..017	2..012	1..007
28..189		4..036	4..025	2..015
30..205	<b>65 CrO<sup>3</sup></b>	6..055	6..038	4..031
35..245	% d15/4	8..076	8..051	6..048
	1·	10..097	10..065	8..065
<b>64 H<sup>3</sup>SeO<sup>4</sup></b>	1..006	12..118	12..080	10..082
% d20/4	2..014	14..141	14..095	12..100
1·	4..030	16..165	16..110	14..117
1..0059	6..045	18..190	18..125	16..136
2..0136	8..060	20..216	20..141	18..154
4..0291	10..076	24..272	22..157	20..173
6..0447	12..093	28..331	24..174	24..212
8..0605	14..110	32..397	26..191	28..252
10..0766	16..127	36..468	28..209	32..293
12..0931	18..145	40..548	30..227	34..314
16..1276	20..163	44..637	34..266	
20..1639	22..181		38..308	
24..2026	24..200	<b>67 As<sup>3</sup>O<sup>3</sup></b>	42..352	<b>70 H<sup>3</sup>BO<sup>3</sup></b>
28..2438	26..220	% d15/4	46..399	% d20/4
32..2874	28..240	1·	50..448	1·
36..3334	30..260	0·25..0010	54..503	1..0022
40..3819	35..313	0·50..0032	58..562	2..0056
44..4336	40..371	1·00..0073	62..624	3..0091
48..4892	45..435	1·50..0110	66..691	4..0136
	50..505		70..765	

**(71) Ortho-Phosphorsäure, H<sup>3</sup>PO<sup>4</sup>.**

H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup>	P <sup>3</sup> O <sup>3</sup>	d <sup>10</sup> /4	d <sup>20</sup> /4	H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup>	P <sup>3</sup> O <sup>3</sup>	d <sup>10</sup> /4	d <sup>20</sup> /4
		1·	1·			1·	1·
1	0·726	0054	0038	22	15·97	1298	1263
2	1·452	0109	0092	24	17·42	1431	1395
4	2·904	0219	0200	26	18·88	1567	1529
6	4·356	0330	0309	28	20·33	1705	1665
8	5·808	0442	0420	30	21·78	1846	1805
10	7·260	0557	0532	35	25·41	221	216
12	8·712	0673	0647	40	29·04	259	254
14	10·16	0792	0764	45	32·67	299	293
16	11·62	0914	0884	50	36·40	341	335
18	13·07	1039	1008	55	40·03	385	379
20	14·52	1167	1134	60	43·66	432	426

### 4. Anorganische Salze.

<b>72 LiCl</b>	<b>Forts. LiJ</b>	<b>Forts. NaF</b>	<b>Forts. NaCl</b>	<b>Forts. NaJ</b>
% d18/4	22..1890(40)	2..0198	17..1241	35..3556(69)
1· A	26..2315(44)	3..0304	18..1319(47)	40..4271(76)
1..0041(20)	30..2772(49)	4..0409	19..1398	45..5062(83)
2..0099(22)	35..3393(53)	5..0515	20..1478(49)	50..5942(89)
4..0215(24)	40..4078(59)		21..1559	55..6927(96)
6..0330(25)	45..4840(65)	<b>78 NaCl</b>	22..1639(51)	60..8038(102)
8..0444(26)	50..5692(71)	% d10/4	23..1722	
10..0559(27)	55..6654(78)	1·	24..1804(53)	<b>81 NaCNS</b>
12..0675(28)	60..7748(86)	1..0071	25..1888	% d18/4
14..0792(29)		2..0144	26..1972(55)	1·
16..0910(30)	<b>75 LiNO<sup>3</sup></b>	3..0218		1..0038
18..1029(31)	% d20/4	4..0292	<b>79 NaBr</b>	2..0090
20..1150(31)	1· A	5..0366	% d20/4	4..0196
24..1399(31)	1..0041(22)	6..0441	1· A	6..0303
28..1658(30)	2..0100(24)	7..0516	1..0060(22)	8..0411
32..1947	4..0220(27)	8..0591	2..0139(23)	10..0520
36..224	6..0341(30)	9..0666	4..0298(26)	12..0630
40..254	8..0465(32)	10..0742	6..0462(29)	14..0741
42..269	10..0590(35)	11..0819	8..0631(32)	16..0853
	12..0718(37)	12..0895	10..0803(35)	18..0966
<b>73 LiBr</b>	14..0848(40)	13..0972	12..0981(38)	22..1197
% d20/4	16..0981(42)	14..1049	14..1164(41)	26..1433
1· A	18..1116(45)	15..1127	16..1352(44)	30..1677
1..0055(21)	20..1254(47)	16..1206	18..1546(46)	35..196
2..0128(22)	22..1395(49)	17..1285	20..1745(48)	40..228
4..0277(23)	24..1539(51)	18..1364	22..1951(51)	45..265
6..0429(24)	26..1686(53)	19..1445	24..2163(53)	
8..0585(26)	28..1836(55)	20..1525	26..2382(55)	<b>82 Na<sup>2</sup>S<sup>1</sup>)</b>
10..0746(27)	30..1988(57)	21..1607	28..2608(58)	% d18/4
12..0910(28)	35..2392(61)	22..1689	30..2841(61)	1·
14..1079(29)	40..2837(67)	23..1772	35..3462(67)	1..010
16..1253(31)		24..1856	40..4138(74)	2..021
18..1432(32)	<b>76 Li<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b>	25..1940		4..044
22..1806(35)	% d20/4	26..2025	<b>80 NaJ</b>	6..067
26..2205(38)	1· A		% d20/4	8..091
30..2629(42)	1..0068(22)	% d20/4	1· A	10..115
35..3204(45)	2..0155(24)	1· A	1· A	12..139
40..3836(48)	4..0329(25)	1..0053(22)	1..0060(22)	14..163
45..4535(51)	6..0505(27)	2..0125(24)	2..0138(23)	16..188
	8..0684(29)	3..0196	4..0298(25)	18..214
<b>74 LiJ</b>	10..0863(30)	4..0268(28)	6..0463(28)	
% d20/4	12..1044(31)	5..0340	8..0633(30)	<b>83 NaClO<sup>3</sup></b>
1· A	14..1228(32)	6..0413(31)	10..0807(33)	% d18/4
1..0056(21)	16..1411(33)	7..0486	12..0988(35)	1·
2..0131(22)	18..1599(35)	8..0559(34)	14..1174(38)	1..0053
4..0284(24)	20..1789	9..0633	16..1366(41)	2..0121
6..0442(25)	22..1984	10..0707(37)	18..1564(44)	4..0258
8..0604(27)	24..2182	11..0782	20..1769(47)	6..0397
10..0771(29)		12..0857(39)	22..1981(50)	8..0538
12..0943(30)	<b>77 NaF</b>	13..0933	24..2201(53)	10..0681
14..1120(32)	% d18/4	14..1008(42)	26..2428(56)	12..0827
16..1303(34)	1·	15..1085	28..2663(59)	14..0977
18..1492(36)	1..0092	16..1162(44)	30..2907(62)	

<sup>1)</sup> Interpolation unsicher, weil Originalwerte streuen.

<b>Fts. NaClO<sup>3</sup></b>	<b>Fts. Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b>	<b>Forts.</b>	<b>Forts.</b>	<b>93 Na<sup>2</sup>WO<sup>4</sup></b>
16..1131	6..0560	NHSO <sup>4</sup>	Na <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup>	% d20/4
18..1288	8..0753	20..1614	6..0529	1·
22..1614	% d20/4	22..1789	8..0718	1..0074
26..1953	1·	<b>88 Na<sup>2</sup>SO<sup>3</sup></b>	10..0912	2..0166
30..2307	1..0073	% d19/4	12..1110	4..0354
34..2680	2..0164	1·	14..1312	6..0546
38..3085	3..0256	1..0078	16..1518	8..0742
40..3285	4..0348	2..0172	18..1728	10..0944
<b>84 NaClO<sup>4</sup></b>	5..0441	4..0363	20..1942	14..1372
% d18/4	6..0535	6..0556	22..2160	18..1833
1·	7..0629	8..0751	24..2383	22..2328
1..0051	8..0724	10..0948	26..2611	26..2862
2..0116	9..0819	12..1146	<b>91</b>	30..3444
4..0247	10..0915	14..1346	Na <sup>2</sup> Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	34..4084
6..0381	11..1012	16..1549	% d15/4	38..4786
8..0517	12..1109	18..1755	1·	<b>94 NaNO<sup>3</sup></b>
10..0656	13..1207	<b>89</b>	1..006	% d20/4
14..0943	14..1306	Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> *)	2..013	1· A
18..1241	15..1406	% d20/4	4..027	1..0049(22)
22..1554	16..1506	1·	6..041	2..0117(24)
26..1883	% d25/4	1..0065	8..056	4..0254(27)
30..2227	1·	2..0148	10..070	6..0392(31)
34..2591	1..0061	4..0315	12..084	8..0532(34)
38..2969	2..0151	6..0483	14..098	10..0674(37)
<b>85 NaBrO<sup>3</sup></b>	4..0332	8..0654	16..112	12..0819(40)
% d20/4	6..0515	10..0827	18..126	14..0967(44)
1·	8..0701	12..1003	22..153	16..1118(48)
1..0060	10..0890	14..1182	26..179	18..1272(51)
2..0138	12..1083	16..1365	30..207	20..1429(54)
4..0298	14..1279	18..1551	35..244	22..1589(56)
6..0463	16..1479	20..1740	40..279	24..1752(58)
8..0633	18..1683	22..1932	45..312	26..1917
10..0807	20..1890	24..2128	50..342	28..2085
14..1174	22..2102	26..2328	<b>92</b>	30..2256
18..1564	<b>87 NaHSO<sup>4</sup></b>	28..2532	Na <sup>2</sup> MoO <sup>4</sup>	35..2701
22..1981	% d20/4	30..2739	% d15/4	40..3175
26..2428	1·	35..3273	1·	45..3683
30..2907	1..0059	40..3827	1..0078	<b>95 NaNO<sup>3</sup></b>
<b>86</b>	2..0137	<b>90</b>	2..0165	% d20/4
Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> *)	4..0293	Na <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup>	4..0343	1·
% d10/4	6..0451	% d18/4	6..0526	1..005
1·	8..0611	1·	8..0713	2..011
1..0089	10..0773	1..0074	10..0905	4..024
2..0182	12..0937	2..0163	14..1304	6..038
4..0370	14..1103	4..0344	18..1724	8..052
	16..1271		22..2168	10..065
	18..1441			

\*) Es sind nur Lösungen bis zur Sättigung angeführt. Zur Umrechnung von % Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> auf % Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> · 10 H<sup>2</sup>O dient der Faktor 2·268 (log = 0·3556) oder rund 2/3, also a % Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> = 2·268 a % Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> · 10 H<sup>2</sup>O.

\*) Zur Umrechnung von % Na<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>3</sup> in % Na<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>3</sup> · 5H<sup>2</sup>O dient der Faktor 1·570 = rd. 1 1/2, (log 1·57 = 0·1959).

<b>Fts. NaNO<sup>3</sup></b>	<b>Forts.</b>	<b>98 Na<sup>3</sup>P<sup>2</sup>O<sup>7</sup></b>	<b>100</b>	<b>Fts. Na<sup>3</sup>AsO<sup>4</sup></b>
12..078	Na <sup>2</sup> HPO <sup>4</sup>	% d <sub>20</sub> /4	Na <sup>2</sup> HAsO <sup>4</sup>	4..0431
14..092	4..043	1.	% d <sub>14</sub> /4	6..0659
16..107	5..055	1..009	1.	8..0892
18..122	6..067	2..019	1..0090	10..1130
20..137		3..028	2..0175	12..1373
24..168	<b>97 Na<sup>3</sup>PO<sup>4</sup></b>	4..037	4..0355	
28..198	% d <sub>15</sub> /4		6..0553	<b>102</b>
32..230	1.	<b>99 NaPO<sup>3</sup></b>	8..0755	<b>NaHCO<sup>3</sup></b>
36..264	1..0087	% d <sub>20</sub> /4	10..0964	% d <sub>18</sub> /4
40..299	2..0194	1.	12..1180	1.
	3..0299	1..0064	14..1406	1..0059
	4..0405	2..0145	16..1635	2..0132
<b>96</b>	5..0515	4..0304		3..0206
<b>Na<sup>2</sup>HPO<sup>4</sup></b>	6..0624	6..0461	<b>101</b>	4..0280
% d <sub>18</sub> /4	7..0737	8..0614	Na <sup>3</sup> AsO <sup>4</sup>	5..0354
1.	8..0850		% d <sub>17</sub> /4	6..0429
1..009	9..0962		1.	7..0505
2..020	10..1083		1..0097	8..0581
3..031			2..0207	

(103) Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> (s. auch 104 u. 105).

°/o	°/o	d <sup>20</sup> /4	d <sup>20</sup> /4	d <sup>20</sup> /4	Bei 20° enthält 1 Liter Lösung g	
					Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> · 10 H <sup>2</sup> O
		1.	1.	1.		
1	2·7	0096	0086	0073	10·09	27·22
2	5·4	0201	0190	0176	20·38	55·03
3	8·1	0306	0294	0278	30·88	83·37
4	10·8	0411	0398	0381	41·59	112·3
5	13·5	0516	0502	0484	52·51	141·8
6	16·2	0622	0606	0588	63·64	171·9
7	18·9	0728	0711	0692	74·98	202·5
8	21·6	0834	0816	0797	86·53	233·6
9	23·3	0941	0922	0902	98·20	265·8
10	27·0	1048	1029	1008	110·3	297·8
11	29·7	1156	1136	1115	122·5	330·8
12	32·4	1265	1244	1223	134·9	364·3
13	35·1	1375	1354	1332	147·6	398·6
14	37·8	1485	1463	1442	160·5	433·3

(104) Konzentrierte Natriumcarbonat-Lösungen.

°/o	d <sup>20</sup> /4	°/o	d <sup>20</sup> /4	°/o	d <sup>20</sup> /4
	1.		1.		1.
14	1417	20	2086	26	2790
15	1526	21	2201	27	2910
16	1636	22	2317	28	3031
17	1747	23	2434	29	3152
18	1859	24	2552	30	3274
19	1972	25	2671	—	—

**(105) Veränderung des spez. Gewichtes von Natriumcarbonat-Lösungen durch Temperaturveränderung.  
(Angenäherte Mittelwerte für  $\pm 1^\circ \text{C}$ .)**

Für Temperaturen von					Für spez. Gewicht	
0 bis 30°	30 bis 40°	40 bis 50°	50 bis 70°	70 bis 100°	von	bis
0-0002	0-0004	0-0004	0-0005	0-0005	1-010	1-050
0-0003	0-0004	0-0004	0-0006	0-0005	1-060	1-070
0-0004	0-0004	0-0004	0-0006	0-0006	1-080	1-110
0-0004	0-0004	0-0005	0-0006	0-0006	1-120	1-170
0-0004	0-0004	0-0006	0-0007	0-0007	1-180	1-200
0-0005	0-0004	0-0005	0-0007	0-0007	1-210	1-240
—	0-0005	0-0005	0-0007	0-0007	1-241	1-252
—	0-0005	0-0005	0-0008	0-0008	1-268	1-285

b. 30° bei 16°

106Na <sup>2</sup> SiO <sup>3</sup>	Forts.	Forts.	108Na <sup>2</sup> B <sup>4</sup> O <sup>7</sup>	109 NaBO <sup>3</sup>
% d18/4	Na <sup>2</sup> SiO <sup>3</sup>	Na <sup>2</sup> SnO <sup>3</sup>	% d20/4	% d20/4
1.	18..2123	2..015	1.	1.
1..0094	20..2385	4..033	0.5..0042	1..0089
2..0203	22..2653	6..051	1.0..0084	2..0198
4..0425	24..2926	8..069	1.5..0131	4..0417
6..0652	26..3204	10..088	2.0..0179	6..0640
8..0884		12..107	2.5..0226	8..0866
10..1122	107 Na <sup>2</sup> SnO <sup>3</sup>	14..126	3.0..0274	10..1095
12..1365	% d20/4	16..146	3.5..0321	12..1327
14..1613	1.	18..166		
16..1866	1..006	20..187		

**(110) Na<sup>2</sup>O · xSiO<sup>2</sup>, Natronwasserglas <sup>1)</sup>.**

$\vec{x} =$	3-36	2-40	2-06	1-69
↓ %	d <sup>20/4</sup>	d <sup>20/4</sup>	d <sup>20/4</sup>	d <sup>20/4</sup>
	1.	1.	1.	1.
1	006	007	007	007
2	014	016	016	017
4	030	034	035	036
6	047	052	054	056
8	065	071	073	077
10	083	090	093	098
12	101	110	113	119
14	120	130	134	141
16	139	151	156	163
18	159	—	178	186
22	200	—	223	234
26	244	—	271	284
30	290	309	321	337
34	339	360	371	394
38	393	415	423	456

<sup>1)</sup> Die Tabelle ist nur verwendbar, wenn x (Mole SiO<sup>2</sup> auf 1 Mol. Na<sup>2</sup>O) bekannt ist.

<b>111 KF</b>	<b>Forts. KBr</b>	<b>Forts. KCN</b>	<b>Forts. KSH</b>	<b>Fts. KClO<sup>1</sup></b>
% d18/4	4..0275(24)	8..0401	28..1701	1·2..0067
1·	6..0426(27)	10..0506	30..1829	1·4..0079
1..0072	8..0531(29)	12..0612	35..2152	1·6..0092
2..0159	10..0740(31)	14..0718	40..2479	1·8..0105
4..0334	12..0903(33)	16..0825	45..2810	
6..0512	14..1070(35)	18..0931	50..3144	
8..0693	16..1242(37)			<b>121</b>
10..0877	18..1419(39)			<b>KBrO<sup>2</sup>)</b>
12..1064	20..1601(41)	<b>116 KCNS</b>	<b>118 K<sup>3</sup>S<sup>1</sup>)</b>	% d20/4
14..1254	22..1788(43)	% d18/4	% d18/4	1·
16..1448	24..1980(45)	1·	1·	1..0056
18..1646	26..2178(47)	1..0035	1..009	2..0131
20..1847	28..2383(49)	2..0085	2..017	3..0206
22..2052	30..2593(52)	4..0186	4..033	4..0282
24..2260	35..3147(58)	6..0288	6..049	5..0359
26..2471	40..3746(62)	8..0391	8..066	
		10..0495	10..083	<b>122 KJO<sup>3</sup>)</b>
<b>112 KCl</b>	<b>114 KJ</b>	12..0601	12..100	% d18/4
% d20/4	% d20/4	14..0708	14..118	1·
1· A	1· A	16..0817	16..136	1..0071
1..0046(21)	1..0055(21)	18..0927	18..154	2..0157
2..0110(23)	2..0130(22)	22..1152	20..173	3..0245
3..0175	4..0281(24)	26..1382	22..192	4..0333
4..0239(25)	6..0437(26)	30..1618	24..211	5..0424
5..0304	8..0597(28)	35..1899	26..230	6..0515
6..0369(27)	10..0761(30)	40..2200	28..250	
7..0435	12..0930(32)	45..2517	30..270	<b>123 K<sup>3</sup>SO<sup>4</sup></b>
8..0500(29)	14..1104(35)	50..2849	35..320	% d20/4
9..0567	16..1284(37)	55..3195	40..372	1· A
10..0633(31)	18..1469(39)	60..3554	45..432	1..0063(22)
11..0701	20..1660(41)	65..3925		2..0145(23)
12..0768(33)	22..1857(43)	70..4307		3..0227
13..0836	24..2060(46)		<b>119</b>	4..0310(26)
14..0905(35)	26..2270(48)	<b>117 KSH</b>	<b>KClO<sup>2</sup>)</b>	5..0393
15..0974	28..2437(50)	% d18/4	% d18/4	6..0477(28)
16..1043(37)	30..2712(52)	1·	1·	7..0561
17..1114	35..3308(58)	1..0045	1..0049	8..0646(31)
18..1185(39)	40..3959(63)	2..0105	2..0113	9..0731
19..1256	45..4672(68)	4..0224	3..0178	10..0817(34)
20..1328(41)	50..5457(74)	6..0343	4..0245	
21..1401	55..6327(79)	8..0463	5..0312	<b>124 KHSO<sup>4</sup></b>
22..1474(43)	60..731	10..0583	6..0380	% d18/4
23..1548		12..0704		1·
24..1623(44)	<b>115 KCN</b>	14..0826	<b>120 KClO<sup>4</sup></b>	1..0067
	% d15/4	16..0949	% d15/4	2..0142
<b>113 KBr</b>	1·	18..1072	1·	4..0285
% d20/4	1..0041	20..1196	0·2..0004	6..0425
1· A	2..0092	22..1321	0·4..0016	8..0568
1..0054(21)	4..0194	24..1447	0·6..0029	10..0720
2..0127(22)	6..0297	26..1574	0·8..0041	12..0865
			1·0..0054	

<sup>1</sup>) Lösung verhält sich wie KOH · KSH. <sup>2</sup>) Lösungen mit mehr als 6% sind übersättigt. <sup>3</sup>) Lösungen über 6% sind übersättigt. <sup>4</sup>) Lösungen mit mehr als 7·5% (20°) sind übersättigt.

<b>Fts. KHSO<sup>4</sup></b>	<b>127K<sup>2</sup>Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup></b>	<b>Fts. KNO<sup>3</sup></b>	<b>Forts.</b>	<b>Fts. KHCO<sup>3</sup></b>
14..1020	% d20/4	3..0171	<b>KH<sup>2</sup>PO<sup>4</sup></b>	2..0125
16..1175	1·	4..0234(26)	4..0284	4..0260
18..1335	1..0052	5..0299	6..0425	6..0396
20..1510	2..0122	6..0363(29)	8..0567	8..0534
22..1670	3..0193	7..0429	10..0711	10..0674
24..1840	4..0264	8..0494(32)	12..0863	
26..2018	5..0336	9..0560	14..1028	<b>135</b>
27..2110	6..0408	10..0627(35)		<b>K<sup>2</sup>SiO<sup>3</sup>*)</b>
	7..0481	12..0762(37)	<b>133</b>	% d20/4
<b>125 K<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b>	8..0554	14..0899(39)	<b>K<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>*)</b>	1·
% d15/4	9..0628	16..1039(41)	% d20/4	1..007
1·	10..0703	18..1181(43)	1·	2..016
1..007	11..0779	20..1326(45)	A	4..035
2..016	12..0855	22..1473(46)	1..0072(22)	6..054
4..032		24..1623(47)	2..0163(24)	8..073
6..049	<b>128</b>		3..0254	10..092
8..067	<b>K<sup>2</sup>MoO<sup>4</sup></b>	<b>131 KNO<sup>3</sup>*)</b>	4..0345(27)	12..112
10..084	% d15/4	% d17·5/4	5..0437	14..133
12..103	1·	1·	6..0529(30)	16..153
14..121	1..0071	1..005	7..0622	18..175
16..140	2..0152	2..011	8..0715(33)	20..196
18..160	4..0316	4..024	9..0809	22..218
20..179	6..0484	6..036	10..0904(35)	24..241
22..199	8..0657	8..049	11..1000	26..264
24..220	10..0834	10..062	12..1096(37)	28..288
	12..1015	12..075	13..1193	
<b>126 K<sup>2</sup>CrO<sup>4</sup></b>	14..1200	14..088	14..1291(39)	<b>136 KMnO<sup>4</sup></b>
% d18/4	16..1389	16..102	15..1390	% d15/4
1·		18..116	16..1490(41)	1·
1..0066	<b>129 K<sup>2</sup>WO<sup>4</sup></b>	22..144	17..1591	1..0060
2..0147	% d15/4	26..172	18..1692(43)	2..0130
4..0311	1·	30..203	19..1795	3..0200
6..0477	1..0077	35..242	20..1898(44)	4..0271
8..0647	2..0164	40..284	22..2107(46)	5..0342
10..0821	4..0341	45..329	24..2320(47)	6..0414
12..0999	6..0523	50..378	26..2536(48)	
14..1181	8..0711	55..430	28..2756(50)	<b>137 NH<sup>4</sup>F</b>
16..1366	10..0905	60..484	30..2979(51)	% d18/4
18..1555	12..1105	65..540	35..3548(53)	1·
20..1748	14..1312	70..598	40..4141(55)	1..0034
22..1945	16..1527		45..4759(56)	2..0085
24..2147	18..1750		50..5404(58)	4..0178
26..2354		<b>132</b>	53..5673	6..0265
28..2566	<b>130 KNO<sup>3</sup></b>	<b>KH<sup>2</sup>PO<sup>4</sup></b>		8..0346
30..2784	% d20/4	% d20/4	<b>134 KHCO<sup>3</sup></b>	10..0420
32..3010	1·	1·	% d15/4	12..0487
36..3478	1..0045(22)	1..0070	1·	14..0547
40..3963	2..0108(23)	2..0142	1..0058	

1) Oberhalb 30% sind die der Interpolation zugrunde liegende Messungen (Oswald) unsicher.

2) Um g/Liter zu berechnen, wird die Dichte mit % × 10 multipliziert.

3) Lösung aus etwas carbonathaltigem Metasilicat des Handels hergestellt.



<b>152 MgCl<sup>2</sup></b>	<b>155 MgSO<sup>4</sup></b>	<b>158 CaBr<sup>2</sup></b>	<b>Fts. Ca(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup></b>	<b>164 Ba(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup></b>
% d20/4	% d20/4	% d20/4	40..366	% d18/4
1. A	1. A	1. A	45..423	1.
2..0146(22)	2..0186(23)	2..0152(22)	<b>161 SrCl<sup>2</sup></b>	1..0072
4..0311(24)	4..0392(25)	4..0326(24)	% d20/4	2..0151
6..0478(26)	6..0602(27)	6..0504(26)	1. A	4..0320
8..0646(27)	8..0816(29)	8..0688(28)	2..0161(22)	6..0494
10..0816(28)	10..1034(31)	10..0877(30)	4..0344(25)	8..0674
12..0989(28)	12..1256(33)	12..1071(32)	6..0532(27)	10..0860
14..1164(29)	14..1484(34)	14..1272(34)	8..0726(29)	<b>165 ZnCl<sup>2</sup></b>
16..1342(30)	16..1717(35)	16..1480(36)	10..0925(31)	% d20/4
18..1523(31)	18..1955(36)	18..1696(38)	12..1130(33)	1. A
20..1706(32)	20..2198(37)	20..1919(40)	14..1341(36)	2..0167(24)
22..1897	22..2447(37)	25..2499(46)	16..1558(38)	4..0350(28)
24..2088	24..2701(38)	30..3125(53)	18..1781(40)	6..0532(32)
26..2285	26..2961(38)	35..381	20..2010(42)	8..0715(36)
28..2487		40..457	25..260	10..0819(40)
30..2688(35)		45..541	30..325	12..1085(44)
	<b>156 Mg(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup></b>	50..635	35..396	14..1275(48)
	% d20/4	<b>159 CaJ<sup>2</sup></b>	<b>162 Sr(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup></b>	16..1468(51)
	1. A	% d20/4	% d20/4	18..1665(54)
<b>153 MgBr<sup>2</sup></b>	2..0132(24)	1. A	1.	20..1866(57)
% d20/4	4..0285(27)	2..0150(22)	2..015	25..2380(64)
1. A	6..0441(29)	4..0323(24)	4..031	30..2928(70)
2..0151(21)	8..0600(32)	6..0500(26)	6..048	35..3522(75)
4..0324(23)	10..0762(35)	8..0683(28)	8..065	40..4173(80)
6..0501(24)	12..0928(37)	10..0873(30)	10..083	45..4890(85)
8..0683(25)	14..1098(40)	12..1069(32)	12..101	50..5681(90)
10..0871(26)	16..1272(42)	14..1273(34)	14..119	55..655
15..1368(29)	18..1449(45)	16..1485(36)	16..119	60..749
20..1903(33)	20..1630(47)	18..1703(38)	18..138	65..851
25..2482(38)	22..1815(50)	20..1928(40)	20..158	70..962
30..3110(42)	24..2004(53)	25..2530(46)	25..179	<b>166 ZnSO<sup>4</sup></b>
35..379		30..3195(52)	25..233	% d20/4
40..452	<b>157 CaCl<sup>2</sup></b>	35..3928(59)	30..290	1.
45..532	% d20/4	40..4734(66)	35..352	2..0190
50..620	1. A		40..419	4..0403
	1..0070	<b>160 Ca(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup></b>	<b>163 BaCl<sup>2</sup></b>	6..0620
<b>154 MgJ<sup>2</sup></b>	2..0148(23)	% d18/4	% d20/4	8..0842
% d20/4	4..0316(25)	1.	1. A	10..1071
1. A	6..0486(27)	2..0137	2..0159(22)	12..1308
2..0149(22)	8..0659(29)	4..0291	4..0341(24)	14..1553
4..0321(24)	10..0835(31)	6..0448	6..0528(27)	16..1806
6..0498(25)	12..1015(33)	8..0608	8..0721(29)	20..232
8..0680(27)	14..1198(35)	10..0771	10..0921(31)	25..304
10..0869(29)	16..1386(38)	12..0937	12..1128(33)	30..378
15..1373(32)	18..1578(40)	14..1106	14..1342(35)	<b>167 Zn(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup></b>
20..1920(37)	20..1775(42)	16..1279	16..1564(37)	% d18/4
25..2519(42)	22..1968	18..1455	18..1793(40)	1.
30..3180(46)	24..2175(47)	20..1636	20..2031(42)	2..0154
35..3914(51)	26..2382	25..211	22..2277(45)	4..0322
40..4730(56)	28..2597	30..259	24..2531(47)	
45..565	30..2816(52)	35..311	26..2793(50)	
50..660	35..3373(56)			
55..776	40..3957(60)			

<b>Forts.</b>	<b>170</b>	<b>Forts.</b>	<b>177 SnCl<sup>1</sup></b>	<b>Forts. SnCl<sup>4</sup></b>
<b>Zn(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup></b>	<b>Cd(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup></b>	<b>Al<sup>3</sup>(SO<sup>4</sup>)<sup>3</sup></b>	<b>% d15/4</b>	<b>60..742</b>
6..0496	% d18/4	10..105	1.	65..851
8..0675	1.	12..129	1..0068	70..971
10..0859	2..0154	14..152	2..0146	
12..1048	4..0326	16..176	4..0306	<b>179</b>
14..1244	6..0502	18..201	6..0470	<b>Pb(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup></b>
16..1445	8..0683	20..226	8..0638	% d18/4
18..1652	10..0869	22..252	10..0810	1.
20..1865	12..1061	24..278	12..0986	1..0074(21)
25..2427	14..1261	26..306	14..1167	2..0163(21)
30..3029	16..1468	28..333	16..1353	4..0344(23)
35..3678	18..1682		18..1545	6..0529(25)
40..4378	20..1904	<b>174</b>	20..1743	8..0720(27)
45..5134	25..2488	<b>AlK(SO<sup>4</sup>)<sup>2</sup></b>	22..1948	10..0918(29)
50..5944	30..3124	% d19/4	24..2159	12..1123(31)
	35..3822	1.	26..2377	14..1336(33)
<b>168 CdCl<sup>2</sup></b>	40..4590	1..0079	28..2603	16..1557(35)
% d20/4	45..5438	2..0174	30..2837	18..1789(37)
1.	50..6356	3..0270	35..3461	20..2030(39)
2..0159(22)		4..0369	40..4145	22..2277(41)
4..0339(24)	<b>171 HgCl<sup>2</sup></b>	5..0465	45..4897	24..2529(43)
6..0524(26)	% d20/4	6..0565	50..5729	26..2783(45)
8..0715(28)	1.		55..6656	28..3037(48)
10..0912(30)	1..0072	<b>175 Al(NH<sup>4</sup>)</b>	60..7695	30..3289(50)
12..1115(32)	2..0148	<b>(SO<sup>4</sup>)<sup>2</sup></b>	65..8865	
14..1324(34)	3..0236	% d15/4		
16..1540(36)	4..0323	1.	<b>178 SnCl<sup>4</sup></b>	<b>180 CrCl<sup>3</sup></b>
18..1762(39)	5..0411	1..0079	% d18/4	(violett)
20..1992(42)	6..0500	2..0167	1.	% d18/4
25..2604(49)		4..0348	1..0065	1.
30..3273(56)	<b>172 AlCl<sup>3</sup> 1)</b>	6..0533	2..0145	1..0076
35..4010(63)	% d18/4		4..0306	2..0166
40..4833(70)	1.	<b>176</b>	6..0469	4..0349
45..5748(77)	1..0075	<b>Al(NO<sup>3</sup>)<sup>3</sup></b>	8..0634	6..0535
50..6762(84)	2..0164	% d18/4	10..0802	8..0724
	4..0344	1.	12..0974	10..0917
<b>169 CdSO<sup>4</sup></b>	6..0526	1..0065	14..1150	12..1114
% d18/4	8..0711	2..0144	16..1331	14..1316
1.	10..0900	4..0305	18..1516	
2..0182	12..1093	6..0469	20..1706	<b>181 CrCl<sup>2</sup></b>
4..0383	14..1290	8..0638	22..1901	(dunkel-
6..0590	16..1491	10..0811	% d15/4	grün)
8..0803		12..0989	24..212	% d18/4
10..1023	<b>173</b>	14..1171	26..233	1.
12..1250	<b>Al<sup>3</sup>(SO<sup>4</sup>)<sup>2</sup></b>	16..1357	28..255	1..0071
14..1485	% d19/4	18..1549	30..278	2..0157
16..1729	1.	20..1745	35..337	4..0332
18..1982	1..009	22..1946	40..403	6..0510
20..2243	2..019	24..2153	45..475	8..0691
25..2940	4..040	26..2365	50..555	10..0876
30..3714	6..061	28..2582	55..644	12..1065
35..4551	8..083	30..2805		
40..5470		32..3036		

<sup>1)</sup> Ältere Tabellen, die bis 40% reichen, sind mit diesen Werten von Heydweiller ganz unvereinbar.

<b>182</b> <b>Cr<sup>3</sup>(SO<sup>4</sup>)<sup>3</sup></b> (violett)	<b>185</b> <b>CrK(SO<sup>4</sup>)<sup>3</sup></b> (grün)	<b>Forts.</b> <b>Cr(NH<sup>4</sup>)</b> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup>	<b>190 MnSO<sup>4</sup></b> * % d15/4	<b>Forts. FeCl<sup>3</sup></b>
% d15/4	% d15/4		1-	6..0535
1..0091	1..007	28..260	1..0089	8..0726
2..0191	2..016	30..283	2..0188	10..0923
4..0395	4..034	35..341	4..0389	12..1126
6..0604	6..052	40..403	6..0595	14..1336
8..0817	8..070	45..470	8..0807	16..1551
10..1034	10..089	50..542	10..1025	18..1771
12..1257	12..109		12..1248	20..1996
14..1486	14..129		14..1478	25..2596
16..1722	16..150	<b>188</b>	16..1714	<b>193 FeCl<sup>3</sup></b>
18..1966	18..171	<b>Cr(NO<sup>3</sup>)<sup>3</sup></b>	18..1956	% d20/4
20..2218	20..193	% d18/4	20..2205	1-
22..2479	22..216	1-	22..2461	1..007
24..2750	24..239	1..0073	24..2725	2..015
26..3032	26..263	2..0155	26..2997	4..032
28..3325	28..289	4..0322	28..3277	6..049
	30..315	6..0492	30..3565	8..067
	35..383	8..0666		10..085
	40..456	10..0844	<b>191</b>	12..104
	45..533	12..1027	<b>Mn(NO<sup>3</sup>)<sup>3</sup></b>	14..123
	50..615	14..1214	% d18/4	16..142
<b>183</b>		16..1407	1-	18..162
<b>Cr<sup>3</sup>(SO<sup>4</sup>)<sup>3</sup></b>	<b>186</b>	18..1606	1..0063	20..182
(grün)	<b>Cr(NH<sup>4</sup>)</b>	20..1810	2..0140	25..234
% d15/4	(SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup>	22..2020	4..0298	30..291
1-	(violett)	24..2236	6..0459	35..353
2..0172	% d15/4	26..2459	8..0624	40..417
4..0358	1-	28..2690	10..0794	45..485
6..0551	1..0081	30..2929	12..0969	50..551
8..0751	2..0172	<b>CrO<sup>3</sup> s. T. 65</b>	14..1149	
10..0958	4..0357	<b>Chromate s.</b>	16..1333	<b>194 FeSO<sup>4</sup></b>
12..1172	6..0545	<b>b. d. Metall.</b>	18..1522	% d18/4
14..1392			20..1717	1,
16..1618	<b>187</b>	<b>189 MnCl<sup>2</sup></b>	22..1918	1..0085
18..1851	<b>Cr(NH<sup>4</sup>)</b>	% d18/4	24..2125	2..0180
20..2091	(SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup>	1-	26..2338	4..0375
22..2339	(grün)	1..0069	28..2557	6..0575
24..2594	% d15/4	2..0153	30..2781	8..0785
26..2856	1-	4..0324	35..3367	10..1000
28..3125	2..015	6..0498	40..3993	12..1220
30..3401	4..031	8..0676	45..4662	14..1445
35..4123	6..048	10..0859	50..5378	16..1675
40..4893	8..065	12..1046	55..6146	18..1905
	10..082	14..1238		20..2135
<b>184</b>	12..100	16..1435	<b>Per-Man-</b>	
<b>CrK(SO<sup>4</sup>)<sup>3</sup></b>	14..118	18..1638	<b>ganat b. K.</b>	<b>195</b>
(violett)	16..137	20..1846		<b>Fe<sup>2</sup>(SO<sup>4</sup>)<sup>3</sup></b>
% d15/4	18..156	22..2061	<b>192 FeCl<sup>3</sup></b>	% d17-5/4
1-	20..176	24..2283	% d18/4	1-
1..0086	22..196	26..2511	1-	1..007
2..0182	24..217	28..2746	1..0075	2..016
4..0376	26..238	30..2988	2..0165	4..033
6..0573			4..0348	6..050
8..0773				

<b>Forts.</b>	<b>Forts.</b>	<b>Forts.</b>	<b>203</b>	<b>Forts.</b>
<b>Fe<sup>2</sup>(SO<sup>4</sup>)<sup>2</sup></b>	<b>FeK(SO<sup>4</sup>)<sup>2</sup></b>	<b>FeK<sup>3</sup>(CN)<sup>2</sup></b>	<b>Co(NO<sup>2</sup>)<sup>2</sup></b>	<b>NiSO<sup>4</sup></b>
8..067	14..130	2..012	% d <sub>18/4</sub>	16..183
10..084	16..151	4..026	1·	18..209
12..103	18..173	6..039	1..007	
14..122	20..196	8..054	2..015	
16..141		10..068	4..032	
18..161	198	12..082	6..049	
20..181	<b>Fe(NH<sup>4</sup>)</b>	14..097	8..067	
25..241	<b>(SO<sup>4</sup>)<sup>2</sup></b>	16..112	10..085	
30..307	<b>(Alaun)</b>		12..104	
35..376	% d <sub>15/4</sub>		14..123	
40..449	1·		16..143	
45..528	1..007	<b>201</b>	18..163	
50..613	2..016	<b>FeK<sup>3</sup>(CN)<sup>2</sup></b>	20..184	
55..703	4..032	% d <sub>20/4</sub>	25..240	
60..798	6..050	1·	30..300	
	8..068	1..003		
<b>196</b>	10..086	2..009		
<b>Fe(NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup></b>	12..104	4..020	<b>204 NiCl<sup>2</sup></b>	
<b>(SO<sup>4</sup>)<sup>2</sup></b>	14..122	6..031	% d <sub>18/4</sub>	
<b>(Mohrsches Salz)</b>	16..141	8..043	1·	
% d <sub>16·5/4</sub>	18..161	10..054	1..008	
1·	20..181	12..066	2..018	
1..008		14..077	4..038	
2..016	<b>199</b>	16..089	6..058	
4..032	<b>Fe(NO<sup>2</sup>)<sup>2</sup></b>	18..101	8..079	
6..048	% d <sub>18/4</sub>	20..113	10..100	
8..065	1·		12..122	
10..083	1..0065		14..144	
12..100	2..0144		16..167	
14..118	4..0304		18..192	
16..136	6..0468	<b>202 CoCl<sup>2</sup></b>	20..216	
18..155	8..0636	% d <sub>18/4</sub>		
	10..0810	1·		
	12..0989		<b>204a NiSO<sup>4</sup></b>	
<b>197</b>	14..1172	1..008	% d <sub>18/4</sub>	
<b>FeK(SO<sup>4</sup>)<sup>2</sup></b>	16..1359	2..017	1·	
<b>(Alaun)</b>	18..1551	4..036	1..009	
% d <sub>15/4</sub>	20..1748	6..055	2..020	
1·	25..2281	8..075	4..042	
1..008		10..095	6..063	
2..017		12..116	8..085	
4..034	<b>200</b>	14..137	10..109	
6..053	<b>FeK<sup>3</sup>(CN)<sup>2</sup></b>	16..159	12..133	
8..071	% d <sub>20/4</sub>	18..182	14..158	
10..090	1·	20..205		
12..110	1..005			

1) Die Lösung enthält etwa 0·2 Mole HCl auf 1 PtCl<sup>4</sup>; d bei Zimmertemperatur gemessen.

# Ib. Wässrige Lösungen organischer Stoffe.

## 1. Nichtelektrolyte.

### (207) Methylalkohol-Wasser-Gemische.

(Dittmar und Fawsitt.)

Gew. Proz.	$d^0_4$	$d^{15-16}_4$	Gew. Proz.	$d^0_4$	$d^{15-16}_4$
1	0.99806	0.99729	63	0.90276	0.89188
2	0.99631	0.99554	64	0.90056	0.88905
4	0.99299	0.99214	65	0.89835	0.88676
6	0.98990	0.98898	66	0.89611	0.88443
8	0.98701	0.98569	67	0.89384	0.88208
10	0.98429	0.98262	68	0.89145	0.87970
12	0.98171	0.97962	69	0.88922	0.87714
14	0.97926	0.97668	70	0.88687	0.87487
16	0.97689	0.97379	71	0.88470	0.87262
18	0.97459	0.97039	72	0.88237	0.87021
20	0.97238	0.96808	73	0.88008	0.86779
22	0.97007	0.96524	74	0.87767	0.86535
24	0.96780	0.96238	75	0.87530	0.86290
26	0.96549	0.95949	76	0.87290	0.86042
28	0.96310	0.95655	77	0.87049	0.85798
30	0.96067	0.95355	78	0.86806	0.85542
32	0.95783	0.95053	79	0.86561	0.85290
34	0.95500	0.94732	80	0.86314	0.85035
36	0.95204	0.94399	81	0.86066	0.84779
38	0.94895	0.94055	82	0.85816	0.84521
40	0.94571	0.93697	83	0.85564	0.84262
42	0.94239	0.93335	84	0.85310	0.84001
44	0.93911	0.92975	85	0.85055	0.83738
46	0.93575	0.92610	86	0.84798	0.83478
48	0.93229	0.92237	87	0.84539	0.83207
50	0.92878	0.91855	88	0.84278	0.82938
51	0.92691	0.91661	89	0.84015	0.82668
52	0.92507	0.91465	90	0.83751	0.82396
53	0.92320	0.91267	91	0.83485	0.82123
54	0.92130	0.91066	92	0.83218	0.81849
55	0.91938	0.90863	93	0.82948	0.81572
56	0.91742	0.90657	94	0.82677	0.81298
57	0.91544	0.90450	95	0.82404	0.81019
58	0.91343	0.90239	96	0.82129	0.80731
59	0.91139	0.90026	97	0.81853	0.80448
60	0.90917	0.89798	98	0.81576	0.80164
61	0.90706	0.89580	99	0.81295	0.79876
62	0.90492	0.89358	100	0.81015	0.79589

### Äthylalkohol-Wasser-Gemische.

Die Ermittlung des Alkoholgehaltes eines Alkohol-Wasser-gemisches aus der Dichte oder dem spez. Gewicht erfolgt in der Praxis vorwiegend mit Aräometern oder Pyknometern. Obgleich

in Deutschland seit 1888 für amtliche Messungen Gewichtsalkoholometer vorgeschrieben sind, ist auch heute noch in Handel und Gewerbe die Gehaltsangabe nach Vol.-% üblich, die vielfach mit dem Alkoholometer (nach Tralles) ermittelt werden, welches Raum-% für 15,56° angibt. Auf diesen Gebrauch ist bei der Auswahl der folgenden Tabellen Rücksicht genommen.

Die Tab. 209 und 210 geben die Beziehungen zwischen Gewichtsprozenten und  $d^{t/4}$  an; Tab. 211 enthält die amtlichen Zahlen für die Gewichtsprocente und die Dichten  $d^{15^{\circ}/15^{\circ}}$  und  $d^{20^{\circ}/15^{\circ}}$ ; in Tab. 208 findet man die Beziehungen zwischen Vol.-% und  $d^{15.56/15.56}$ , während endlich Tab. 212 die Umrechnung der Vol.-% bei 15,56 in Gewichtsprocente ermöglicht.

In England, Frankreich, den Vereinigten Staaten usw. sind zum Teil andere Alkoholometer und andere Tabellen im Gebrauch, die den jeweiligen Landesvorschriften entsprechen.

**(208) Dichte ( $d^{15.56/15.56}$ ) und Volumenprocente (V/o) von Alkohol-Wassergemischen.**

(1921, Reichsanstalt für Maß- und Gewicht, nach Mendelejew's Beobachtungen, bezogen auf int. Wasserstoffskala.)

v/o	$d^{15.56/15.56}$	v/o	$d^{15.56/15.56}$	v/o	$d^{15.56/15.56}$	v/o	$d^{15.56/15.56}$
0	1.00000	—	—	—	—	—	—
1	0.99847	26	0.96988	51	0.93244	76	0.87470
2	699	27	880	52	045	77	204
3	555	28	769	53	0.92844	78	0.86936
4	415	29	655	54	640	79	663
5	279	30	538	55	432	80	388
6	147	31	418	56	222	81	109
7	019	32	295	57	009	82	0.85826
8	0.98894	33	168	58	0.91793	83	540
9	774	34	039	59	574	84	249
10	657	35	0.95906	60	352	85	0.84953
11	543	36	769	61	127	86	653
12	432	37	628	62	0.90901	87	348
13	323	38	482	63	672	88	036
14	217	39	333	64	440	89	0.83718
15	113	40	181	65	207	90	392
16	010	41	024	66	0.89971	91	058
17	0.97908	42	0.94863	67	733	92	0.82713
18	807	43	699	68	492	93	358
19	706	44	531	69	249	94	0.81990
20	606	45	359	70	003	95	608
21	505	46	182	71	0.88755	96	210
22	404	47	0.93002	72	504	97	0.80792
23	302	48	818	73	250	98	352
24	199	49	630	74	0.87993	99	0.79884
25	095	50	439	75	733	100	384

**(209) Dichte von Äthylalkohol-Wasser-Gemischen bei 15° (d<sup>15</sup>/<sub>15</sub>) nach Gewichtsprozenten (g/o).**

Die Werte unter M sind nach Beobachtungen von Mendelejew von der K. Normal-Eichungskommission berechnet; mit ihnen stimmen weitgehend überein die Angaben von Osborne und Mc. Kely, deren letzte 2 oder 3 Zahlen unter O. K. angeführt sind. Eine Entscheidung zwischen beiden Reihen ist zur Zeit nicht möglich.

g/o	M	O. K.									
1	0,99725	25	21	0,96956	44	41	0,93692	82	61	0,89296	93
2	99544	42	22	96829	18	42	93489	78	62	89064	62
3	99368	65	23	96699	89	43	93284	71	63	88832	62
4	99198	95	24	96566	58	44	93076	62	64	88599	30
5	99034	32	25	96429	24	45	92866	52	65	88366	97
6	98877	77	26	96290	87	46	92654	40	66	88132	64
7	98726	29	27	96145	44	47	92439	26	67	87998	30
8	98581	84	28	95997	96	48	92223	11	68	87662	95
9	98443	42	29	95844	44	49	92005	995	69	87426	60
10	98308	04	30	95687	86	50	91785	76	70	87189	24
11	98177	71	31	95525	24	51	91565	55	71	86952	87
12	98050	41	32	95360	57	52	91342	33	72	86714	60
13	97925	14	33	95190	86	53	91118	10	73	86475	10
14	97803	790	34	95016	11	54	90893	85	74	86235	70
15	97683	69	35	94838	32	55	90667	59	75	85995	29
16	97563	52	36	94656	50	56	90441	33	76	85754	88
17	97443	33	37	94470	64	57	90214	07	77	85512	47
18	97324	13	38	94281	73	58	89985	80	78	85268	05
19	97203	191	39	94087	79	59	89756	52	79	85024	62
20	97080	68	40	93891	82	60	89526	23	80	84779	18
											72
											100
											25
											77
											28
											77
											25
											71
											14
											54
											92
											27
											59
											88
											13
											34
											52
											66
											74
											75
											70
											60

**(210) Dichte ( $d^t_t$ ) von Alkohol-Wasser-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen nach Gewichtsprozenten.**

$\%$	$d^0_t$	$d^{10}_t$	$d^{20}_t$	$d^{30}_t$
0	0.99988	0.99975	0.99831	0.99579
5	0.99135	0.99113	0.98945	0.98680
10	0.98493	0.98409	0.98195	0.97892
15	0.97995	0.97816	0.97527	0.97142
20	0.97566	0.97263	0.96877	0.96413
25	0.97115	0.96672	0.96185	0.95628
30	0.96540	0.95998	0.95403	0.94751
35	0.95784	0.95174	0.94514	0.93813
40	0.94939	0.94255	0.93511	0.92787
45	0.93977	0.93254	0.92493	0.91710
50	0.92940	0.92182	0.91400	0.90577
55	0.91848	0.91074	0.90275	0.89456
60	0.90742	0.89944	0.89129	0.88304
65	0.89595	0.88790	0.87961	0.87125
70	0.88420	0.87613	0.86781	0.85925
75	0.87245	0.86427	0.85580	0.84719
80	0.86035	0.85215	0.84366	0.83483
85	0.84789	0.83967	0.83115	0.82232
90	0.83482	0.82665	0.81801	0.80918
95	0.82119	0.81291	0.80433	0.79553
100	0.80625	0.79788	0.78945	0.78096

**(211) Dichte ( $t_{15}$ ) von Alkohol-Wasser-Gemischen nach Gewichtsprozenten. Normal-Eichungs-Kommission, nach Beobachtungen von Mendelejew (1869).**

Spez. Gew. 15/15	Gew.-Proz. Alkoh.	Spez. Gew. 20/15	Spez. Gew. 15/15	Gew.-Proz. Alkoh.	Spez. Gew. 20/15
0.99812	1	0.99724	0.90746	55	0.90344
0.99630	2	0.99543	0.89604	60	0.89193
0.99454	3	0.99367	0.88443	65	0.88023
0.99284	4	0.99198	0.87265	70	0.86838
0.99120	5	0.99034	0.86070	75	0.85637
0.98393	10	0.98283	0.84852	80	0.84413
0.97768	15	0.97618	0.83604	85	0.83164
0.97164	20	0.96962	0.82304	90	0.81867
0.96513	25	0.96255	0.80923	95	0.80494
0.95770	30	0.95464	0.80634	96	0.80207
0.94920	35	0.94579	0.80339	97	0.79914
0.93973	40	0.93605	0.80040	98	0.79617
0.92947	45	0.92565	0.79735	99	0.79315
0.91865	50	0.91473	0.79425	100	0.79008

**(212) Beziehungen zwischen den Angaben eines Volumen- und eines Gewichtsalkoholometers.**

Temperatur 15,56°.

Vol.-	Gew.-	Vol.-	Gew.-	Vol.-	Gew.-	Vol.-	Gew.-	Vol.-	Gew.-
Prozente		Prozente		Prozente		Prozente		Prozente	
100	100,15	80,0	73,7	60,0	52,3	40,0	33,6	20,0	16,4
99,0	98,5	79,0	72,5	59,0	51,3	39,0	32,7	19,0	15,6
98,0	97,0	78,0	71,4	58,0	50,4	38,0	31,8	18,0	14,7
97,0	95,5	77,0	70,3	57,0	49,4	37,0	30,9	17,0	13,9
96,0	94,0	76,0	69,2	56,0	48,4	36,0	30,0	16,0	13,1
95,0	92,6	75,0	68,0	55,0	47,4	35,0	29,2	15,0	12,2
94,0	91,2	74,0	66,9	54,0	46,5	34,0	28,3	14,0	11,4
93,0	89,8	73,0	65,8	53,0	45,5	33,0	27,4	13,0	10,6
92,0	88,5	72,0	64,8	52,0	44,6	32,0	26,6	12,0	9,8
91,0	87,1	71,0	63,7	51,0	43,6	31,0	25,7	11,0	8,9
90,0	85,8	70,0	62,6	50,0	42,7	30,0	24,9	10,0	8,1
89,0	84,6	69,0	61,6	49,0	41,7	29,0	24,0	9,0	7,3
88,0	83,3	68,0	60,5	48,0	40,8	28,0	23,2	8,0	6,5
87,0	82,1	67,0	59,5	47,0	39,9	27,0	22,3	7,0	5,7
86,0	80,8	66,0	58,4	46,0	39,0	26,0	21,5	6,0	4,9
85,0	79,6	65,0	57,4	45,0	38,0	25,0	20,6	5,0	4,1
84,0	78,4	64,0	56,4	44,0	37,1	24,0	19,8	4,0	3,3
83,0	77,2	63,0	55,4	43,0	36,2	23,0	18,9	3,0	2,5
82,0	76,0	62,0	54,3	42,0	35,3	22,0	18,1	2,0	1,7
81,0	74,9	61,0	53,3	41,0	34,5	21,0	17,2	1,0	0,8

**(213) Glycerin-Wasser-Gemische.**

%	d <sup>15</sup> / <sub>4</sub>	d <sup>20</sup> / <sub>4</sub>	d <sup>25</sup> / <sub>4</sub>	d <sup>30</sup> / <sub>4</sub>	%	d <sup>15</sup> / <sub>4</sub>	d <sup>20</sup> / <sub>4</sub>	d <sup>25</sup> / <sub>4</sub>	d <sup>30</sup> / <sub>4</sub>
	1·	1·	1·	1·		1·	1·	1·	1·
1	0015	0006	—	—	45	1149	1128	1106	1081
2	0040	0030	0017	—	50	1285	1263	1239	1215
4	0088	0077	0064	0042	55	1425	1398	1374	1350
6	0136	0125	0112	0086	60	1564	1533	1511	1487
8	0185	0173	0159	0133	65	1703	1670	1647	1625
10	0234	0221	0207	0183	70	1842	1808	1784	1761
15	0359	0345	0329	0306	75	1979	1944	1919	1894
20	0486	0470	0453	0430	80	2114	2079	2054	2025
25	0614	0597	0575	0554	85	2249	2214	2187	—
30	0744	0727	0706	0683	90	2382	2347	2320	—
35	0878	0860	0837	0814	95	2512	2482	2451	—
40	1013	0995	0971	0947	100	2641	2609	2580	—

**(214) Formaldehyd-Wasser-Gemische (rein) <sup>1)</sup>.**

%	$d_{15}^{15}/4$	%	$d_{15}^{15}/4$	%	$d_{15}^{15}/4$	%	$d_{15}^{15}/4$	%	$d_{15}^{15}/4$
	1·		1·		1·		1·		1·
2...	0048	10...	0280	18...	0539	26...	0795	34...	1043
4...	0106	12...	0342	20...	0602	28...	0859	36...	1108
6...	0162	14...	0410	22...	0665	30...	0921	38...	1173
8...	0220	16...	0475	24...	0730	32...	0983	—	—

**(215) Acetaldehyd <sup>2)</sup>**  
(Homfray).

**(216) Aceton-Wasser.**  
(Herz, Knoch; Elroy, Squibb.)

Proz.	t°	Spez. Gew. $d_{t/4}$	Proz. Aceton	$d_{25}^{25}/4^{\circ}$	Proz. Aceton	$d_{25}^{25}/4^{\circ}$
15·86	19·0	1·0028	0	0·997	55	0·904
44·90	19·4	0·9857	5	0·990	60	0·893
55·08	18·4	0·9725	10	0·983	65	0·881
60·18	19·0	0·9586	15	0·972	70	0·869
70·24	18·6	0·9286	20	0·970	75	0·856
70·90	18·4	0·9170	25	0·961	80	0·843
85·47	18·6	0·8544	30	0·954	85	0·830
100	19·0	0·7830	35	0·945	90	0·816
			40	0·937	95	0·802
			45	0·927	100	0·786
			50	0·916		

**(217) Albumin-Lösungen bei 17·5° (Witz 1876).**

Album. Proz.	Spez. Gew.	Album. Proz.	Spez. Gew.	Album. Proz.	Spez. Gew.	Album. Proz.	Spez. Gew.
1	1·0026	10	1·0261	30	1·0780	50	1·1352
2	1·0054	15	1·0384	35	1·0919	55	1·1511
3	1·0078	20	1·0515	40	1·1058		
5	1·0180	25	1·0644	45	1·1204		

Rakusin und Fliether (1923) finden bis 15%, ganz ähnliche Werte.

<sup>1)</sup> Aus den Werten von Auerbach (1905) graph. interpoliert. Technische Formaldehydlösungen enthalten 8–20% Methylalkohol, auch die offiziellen Lösungen sind nicht frei davon, daher liegen alle älteren Dichteangaben niedriger und die Gehaltsbestimmung an technischen Lösungen aus der Dichte ist unsicher.

<sup>2)</sup> Interpolation der weit auseinanderliegenden Zahlen ist nicht möglich.

**(218) Rohrzucker-Lösungen**

d t/4°; nach der Norm.-Eich.-Komm.

Gew.- Proz.	d 15°/4°	d 20°/4°	Gew.- Proz.	d 15°/4°	d 20°/4°
0	0-99913	0-99823	36	1-15806	1-15624
1	1-00301	1-00209	37	1-16308	1-16124
2	1-00693	1-00599	38	1-16814	1-16628
3	1-01087	1-00991	39	1-17325	1-17136
4	1-01484	1-01386	40	1-17837	1-17648
5	1-01884	1-01784	41	1-18355	1-18162
6	1-02287	1-02185	42	1-18875	1-18679
7	1-02692	1-02587	43	1-19400	1-19202
8	1-03100	1-02993	44	1-19927	1-19727
9	1-03512	1-03402	45	1-20460	1-20257
10	1-03925	1-03813	46	1-20994	1-20789
11	1-04343	1-04228	47	1-21534	1-21326
12	1-04762	1-04646	48	1-22076	1-21865
13	1-05186	1-05066	49	1-22623	1-22409
14	1-05612	1-05490	50	1-23173	1-22958
15	1-06041	1-05916	51	1-23721	1-23509
16	1-06473	1-06345	52	1-24285	1-24063
17	1-06909	1-06778	53	1-24847	1-24623
18	1-07347	1-07213	54	1-25412	1-25186
19	1-07789	1-07653	55	1-25981	1-25753
20	1-08233	1-08094	56	1-26554	1-26323
21	1-08682	1-08540	57	1-27131	1-26898
22	1-09134	1-08990	58	1-27711	1-27476
23	1-09588	1-09441	59	1-28296	1-28058
24	1-10046	1-09896	60	1-28884	1-28644
25	1-10507	1-10354	61	1-29476	1-29234
26	1-10972	1-10817	62	1-30071	1-29817
27	1-11440	1-11282	63	1-30672	1-30426
28	1-11911	1-11750	64	1-31275	1-31026
29	1-12386	1-12223	65	1-31882	1-31631
30	1-12863	1-12698	66	1-32493	1-32241
31	1-13345	1-13176	67	1-33109	1-32854
32	1-13831	1-13659	68	1-33727	1-33470
33	1-14319	1-14145	69	1-34350	1-34092
34	1-14811	1-14634	70	1-34976	1-34716
35	1-15306	1-15127			

219 C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>6</sup>	% d20/4 1.	Forts. C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>6</sup>	Forts. C H <sup>12</sup> O <sup>6</sup>	Forts. C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>6</sup>
Dextrose,	2..0058	10..0377	18..0712	26..1064
Glykose <sup>1)</sup>	4..0138	12..0460	20..0798	28..1155
	6..0216	14..0542	22..0886	30..1247
	8..0296	16..0626	24..0974	

### 3. Organische Säuren.

220 Amelens- säure	Forts. Amelens- säure	Forts. Essigsäure	Forts. Essigsäure	Forts. Essigsäure
% d20/4	84..1930	16..0208	47..0551	78..0700
1.	86..1977	17..0222	48..0559	79..0700
1..0020	88..2013	18..0235	49..0567	80..0699
2..0045	90..2045	19..0248	50..0575	
3..0070	92..2079	20..0261		81..0698
4..0094	94..2118	21..0274	51..0583	82..0696
5..0117	96..2159	22..0287	52..0590	83..0694
6..0142	98..2184	23..0299	53..0597	84..0691
7..0171	100..2213	24..0312	54..0604	85..0688
8..0197		25..0324	55..0611	86..0684
9..0222		26..0336	56..0618	87..0679
10..0247	221 Essig- säure <sup>2)</sup>	27..0348	57..0624	88..0674
12..0297	% d20/4	28..0360	58..0630	89..0668
14..0346	0.	29..0372	59..0636	90..0660
16..0394	0..9983	30..0383	60..0642	91..0652
18..0442	1..9997		61..0648	92..0643
22..0538	1.	31..0394	62..0653	93..0632
26..0634	2..0012	32..0405	63..0658	94..0620
30..0730	3..0026	33..0416	64..0663	95..0606
34..0824	4..0041	34..0426	65..0667	96..0589
38..0920	5..0055	35..0437	66..0671	97..0570
42..1016	6..0069	36..0448	67..0675	98..0549
46..1109	7..0084	37..0458	68..0679	99..0525
50..1208	8..0098	38..0468	69..0683	100..0497
54..1296	9..0112	39..0478	70..0686	
58..1382	10..0126	40..0488		222
62..1474			71..0689	Oxalsäure
66..1566		41..0498	72..0691	% d17-5/4
70..1656	11..0140	42..0507	73..0693	1.
74..1753	12..0154	43..0516	74..0695	1..0035
78..1819	13..0168	44..0525	75..0697	2..0082
80..1861	14..0181	45..0534	76..0699	3..0132
82..1897	15..0195	46..0543	77..0700	

<sup>1)</sup> Glykose tritt in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form auf; die (älteren) Lösungen enthalten ein Gleichgewichtsgemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form.

<sup>2)</sup> Die spez. Gewichte über 1.0497 entsprechen zwei Lösungen von sehr verschiedenem Gehalt. Um zu wissen, ob man eine Säure vor sich hat, deren Gehalt an C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>3</sup> das Dichtemaximum (78%) übertrifft, braucht man nur etwas Wasser zuzusetzen. Nimmt das spez. Gewicht zu, so war die Säure stärker als 78prozentig, im entgegengesetzten Falle war sie schwächer.

<b>Forts.</b> <b>Oxalsäure</b>	<b>Forts.</b> <b>Weinsäure</b>	<b>Forts.</b> <b>Weinsäure</b>	<b>Forts.</b> <b>Zitronen- säure</b>	<b>Forts.</b> <b>Gerbsäure, Tannin</b>
4..0181	9..0387	46..2415	16..0620	2..008
5..0231	10..0435	48..2537	18..0705	3..012
6..0278	12..0533	50..2660	22..0880	4..016
7..0326	14..0633		26..1055	5..020
8..0375	16..0736	<b>224</b>	30..1242	6..024
9..0424	18..0840	<b>Zitronen- säure<sup>1)</sup></b>	34..1430	8..032
<b>223</b>	20..0944	<b>(C<sup>6</sup>H<sup>8</sup>O<sup>7</sup> · H<sup>2</sup>O)</b>	38..1612	10..041
<b>Weinsäure</b>	22..1047		42..1814	12..049
% d20/4	24..1152	% d18/4	46..2015	14..057
1·	26..1260	1·	50..2223	16..066
1..0028	28..1368	2..0072	<b>225</b>	18..074
2..0071	30..1477	4..0145	<b>Gerbsäure, Tannin</b>	20..082
3..0114	32..1587	6..0220	% d15/15	
4..0158	34..1702	8..0298	1·	
5..0202	36..1817	10..0375	1..004	
6..0247	38..1935	12..0460		
7..0293	40..2055	14..0540		
8..0340	42..2175			
	44..2295			

#### 4. Salze organischer Säuren.

<b>Salze der Amelnsäure</b>	<b>Forts.</b> <b>NH<sup>4</sup>CO<sup>3</sup>H</b>	<b>Forts.</b> <b>Ca(HCO<sup>3</sup>)<sup>2</sup></b>	<b>Forts.</b> <b>Na-acetat</b>	<b>Forts.</b> <b>K-acetat</b>
	2..0046	6..0413	24..1240(44)	35..1868(46)
<b>226</b>	4..0101	8..0560	26..1351(46)	40..2162(49)
<b>NaCO<sup>3</sup>H</b>	6..0155	10..0708	28..1462(48)	45..2460(52)
% d18/4	8..0209	12..0858		50..2761(54)
1·	10..0262		<b>230</b>	55..3065(56)
1..0049	12..0314	<b>Salze der Essigsäure</b>	<b>K-acetat</b>	60..3372(59)
2..0112	14..0366	<b>229</b>	% d18/4	
4..0239	16..0418	<b>Na-acetat</b>	1· A	<b>231</b>
6..0368	18..0469	% d20/4	1..0038(22)	<b>NH<sup>4</sup>-acetat</b>
8..0498	22..0568	1· A	2..0089(24)	% d18/4
10..0630	26..0665	1..0033(22)	4..0191(25)	1..0008
12..0762	30..0760	2..0084(22)	6..0293(27)	2..0030
14..0895	35..0874	4..0186(24)	8..0395(28)	4..0074
16..1029	40..0984	6..0289(26)	10..0497(29)	6..0117
18..1164	45..1089	8..0392(28)	12..0599(31)	8..0159
20..1300	50..1189	10..0495(30)	14..0703(32)	10..0200
22..1439		12..0598(32)	16..0808(33)	12..0240
24..1580	<b>228</b>	14..0702(34)	18..0914(35)	14..0279
	<b>Ca(HCO<sup>3</sup>)<sup>2</sup></b>	16..0807(36)	20..1022(36)	16..0318
<b>227</b>	% d18/4	18..0913(38)	22..1131(37)	18..0356
<b>NH<sup>4</sup>CO<sup>3</sup>H</b>	1·	20..1021(40)	24..1241(38)	20..0393
% d15/4	1..0056	22..1130(42)	26..1353(39)	22..0429
1·	2..0126		28..1466(40)	24..0465
1..0019	4..0268		30..1579(42)	26..0500

<sup>1)</sup> Gehalt bezieht sich auf das angegebene Hydrat.

<b>Forts.</b>	<b>234</b>	<b>Fts. <math>K^2C^2O^4</math></b>	<b>Forts.</b>	<b>Forts.</b>
<b>NH<sup>4</sup>-acetat</b>	<b>Pb-acetat</b>	8..0596	<b>Na<sup>2</sup>C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>6</sup></b>	<b>K<sup>2</sup>C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>6</sup></b>
28..0535	% d18/4	10..0753	14..1002	35..2606
30..0569	1·	12..0912	16..1156	40..3051
	1..0061	14..1072	18..1313	45..3516
<b>232</b>	2..0137		20..1471	50..4001
<b>Ca-acetat</b>	4..0290	<b>237</b>	22..1633	
% d18/4	6..0446	<b>KHC<sup>3</sup>O<sup>4</sup></b>	24..1797	<b>242</b>
1·	8..0605	% d17-5/4	26..1963	<b>KNaC<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>6</sup></b>
1..0043	10..0768	1·	28..2132	% d20/4
2..0100	12..0936	1..0050		1·
4..0215	14..1109	2..0112	<b>240</b>	1..0049
6..0331	16..1283	3..0174	<b>NaHC<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>6</sup></b>	2..0116
8..0447	18..1473	4..0235	% d18/4	4..0252
10..0563	20..1663		1·	6..0390
12..0679	22..1860	<b>238</b>	1..0061	8..0530
14..0795	24..2063	<b>(NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>C<sup>2</sup>O<sup>4</sup></b>	2..0115	10..0673
16..0912	26..2273	% d15/4	3..0170	12..0818
18..1029	28..2489	1·	4..0225	14..0965
20..1146	30..2711	1..0035	5..0280	16..1114
22..1263	35..3304	2..0085	6..0335	18..1265
	40..3994	3..0135	7..0391	20..1419
<b>233</b>	<b>Salze der</b>	4..0186		22..1576
<b>Ba-acetat</b>	<b>Oxalsäure</b>	5..0238	<b>241</b>	24..1735
% d18/4	<b>235</b>	6..0292	<b>K<sup>2</sup>C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>6</sup></b>	26..1896
1·	<b>Na<sup>2</sup>C<sup>2</sup>O<sup>4</sup></b>	7..0346	% d20/4	28..2059
1..0059	% d20/4	<b>Salze der</b>	1·	30..2225
2..0183	1·	<b>d-Wein-</b>	1..0048	32..2394
4..0282	1..0064	<b>säure</b>	2..0114	34..2566
6..0433	2..0147	<b>239</b>	4..0248	36..2742
8..0587	3..0229	<b>Na<sup>2</sup>C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>6</sup></b>	6..0383	<b>243 SbO ·</b>
10..0745	4..0312	% d20/4	8..0519	<b>KC<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>6</sup></b>
12..0908		1·	10..0657	<b>(Brechweinstein)</b>
14..1075	<b>236 K<sup>2</sup>C<sup>2</sup>O<sup>4</sup></b>	1..0052	12..0798	% d17-5/4
16..1246	% d18/4	2..0123	14..0941	1·
18..1421	1·	4..0266	16..1087	1..005
20..1599	1..0061	6..0410	18..1236	2..012
22..1782	2..0136	8..0555	20..1387	3..019
24..1970	4..0288	10..0702	22..1540	4..026
26..2161	6..0441	12..0851	24..1696	5..034
28..2356			26..1855	6..042
30..2554			28..2017	
35..3069			30..2181	
40..3608				

## II. Nichtwässerige Lösungen.

244 Schwefel in CS <sup>2</sup>	Forts. Schwefel in CS <sup>2</sup>	246 H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> in Essigsäure	Fts. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> in Äthyl- äther	248 Äthyl- alkohol in Äthyläther
% d15/4	15..3450	% d15/4	1·	% d15/4
1·	16..3502	1·	39·2..013	Alk. 0·
0..2708	17..3553	29·9..271	46·2..083	10..7320
1..2755	18..3604	49·9..422	52·1..147	12..7344
2..2802	19..3656	70·1..592	58·3..217	14..7368
3..2852	20..3709	90·1..758	64·9..299	16..7393
4..2901			72·0..383	18..7419
5..2949	245 HCl in	247 H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	78·1..461	20..7443
6..2998	Äthyl-	in Äthyl-	84·9..559	22..7467
7..3047	alkohol	äther	91·6..666	24..7490
8..3096	% d25/4	% d30/4	97·4..769	26..7514
9..3145	0·	0·	98·7..795	28..7540
10..3195	0·00..07851	9·84..767	100 ..828	30..7567
11..3246	1·27..07907	16·8..819		
12..3297	5·22..08174	21·8..858		
13..3348	13·47..08642	29·6..926		
14..3399				

## B. Lösungen aus 3 Stoffen.

### (249) Jod in Kaliumjodidlösung.

Die KJ-Lösungen sind an Jod gesättigt.

% KJ	% J	d <sup>20</sup> / <sub>20</sub>	% KJ	% J	d <sup>20</sup> / <sub>20</sub>	% KJ	% J	d <sup>20</sup> / <sub>20</sub>
1·80	1·17	1·0233	5·94	4·78	1·0880	10·04	8·88	1·1636
3·16	2·30	0432	7·20	6·04	1111	11·03	9·95	1892
4·63	3·64	0667	8·66	7·37	1381	11·89	11·18	2109
						12·64	12·06	2292

### (250) KCl in KOH-Lösung.

Die Lösungen sind an KCl gesättigt.

g KOH im Liter	g KCl im Liter	d <sup>20</sup> / <sub>20</sub>	g KOH im Liter	g KCl im Liter	d <sup>20</sup> / <sub>20</sub>	g KOH im Liter	g KCl im Liter	d <sup>20</sup> / <sub>20</sub>
10	293	1·185	300	104	1·295	600	22	1·450
50	255	195	350	85	320	650	16	475
100	211	210	400	68	345	700	14	500
150	178	225	450	53	370	750	13	525
200	148	245	500	40	397	800	11	550
250	124	270	550	29	425	850	9	580 <sup>1)</sup>

### (251) NaCl in NaOH-Lösung.

Die Lösungen sind an NaCl gesättigt.

g NaOH im Liter	g NaCl im Liter	d <sup>20</sup> / <sub>20</sub>	g NaOH im Liter	g NaCl im Liter	d <sup>20</sup> / <sub>20</sub>	g NaOH im Liter	g NaCl im Liter	d <sup>20</sup> / <sub>20</sub>
10	308	1·200	250	139	1·305	500	30	1·425
50	297	230	300	112	330	550	26	450
100	253	250	350	85	350	600	22	470
150	213	270	400	61	375	640	18	490
200	173	290	450	42	400	—	—	—

<sup>1)</sup> Lösung mit über 830 g KOH erstarrt beim Berühren.

**(252) Dichte ( $d^{18}_{18}$ ) von wässrigen Lösungen molarer Zusammensetzung (nach Heydweiller).**

$n$  = g-Äquivalente im Liter bei 18°. Alphabetisch geordnet.  $N$  bedeutet den  $\text{NO}^3$ -Rest. Die Zahlen bedeuten  $(s^{18}_{18}-1) \cdot 10^4$ , also ist die Angabe „185“ zu lesen  $d^{18}_{18} = 1.0185$ .

$n$	$\text{AgNO}^3$	$\text{AlCl}^3$	$\text{BaCl}^3$	$\text{BaN}^3$	$\text{CaCl}^3$	$\text{Ca-N}^3$	$\text{CdCl}^3$	$\text{CdN}^3$
0.1	—	—	92	106	62	62	—	98
0.2	—	—	185	212	124	124	—	194
0.5	703	195	456	528	309	304	395	483
1	1395	385	903	—	609	602	783	958
2	2768	753	1785	—	1190	1181	1550	1904
3	4131	1111	—	—	1823	—	2301	—
4	5479	1461	—	—	2308	2292	3043	3737
	$\text{CoCl}^3$	$\text{CoN}^3$	$\text{CrCl}^3$ <sup>1)</sup>	$\text{CrN}^3$	$\text{CuCl}^3$	$\text{CuN}^3$	$\text{FeCl}^3$	$\text{FeCl}^3$
0.1	—	—	—	63	67	79	—	—
0.2	—	—	95	125	132	157	—	—
0.5	290	366	235	312	323	388	278	226
1	578	729	461	620	647	771	551	445
2	1138	1444	903	1228	1264	1523	1085	870
3	1684	2144	1332	1823	—	2257	1610	1284
4	2221	2836	—	—	2449	2976	2122	—
	$\text{FeN}^3$	$\text{HCl}$	$\text{KCl}$	$\text{KJ}$	$\text{KOH}$	$\text{LiCl}$	$\text{LiN}$	$\text{MgCl}^3$
0.1	—	—	48	122	39	—	41	40
0.2	—	—	95	242	90	—	80	79
0.5	311	92	236	602	241	122	201	199
1	617	179	462	1201	485	240	388	392
2	1223	353	902	2387	950	470	788	768
3	1815	—	1332	—	—	—	—	—
4	2412	674	—	4719	—	909	1553	1470
	$\text{MgN}^3$	$\text{MnCl}^3$	$\text{MnN}^3$	$\text{NaCl}$	$\text{NaN}$	$\text{NaOH}$	$\text{NH}^4\text{Cl}$	$\text{NiCl}^3$
0.1	56	—	—	—	—	32	17	—
0.2	112	—	—	—	—	78	35	—
0.5	276	259	339	206	283	209	85	305
1	543	512	672	406	558	419	164	604
2	1071	1010	1332	793	1091	816	312	1188
3	—	1496	1981	—	—	—	—	1757
4	2086	1975	2618	1529	2122	1528	593	2316
	$\text{NiN}^3$	$\text{PbN}^3$	$\text{SnCl}^3$	$\text{SrCl}^3$	$\text{SrN}^3$	$\text{ThCl}^3$	$\text{ZnCl}^3$	$\text{ZnN}^3$
0.1	—	—	—	71	85	—	63	79
0.2	—	287	—	140	170	—	125	156
0.5	379	709	255	349	422	436	307	386
1	754	1408	502	688	834	868	592	766
2	1492	2790	979	1361	1642	1720	1134	1512
3	2211	—	1449	—	—	2558	1735	2245
4	2920	—	1910	2661	3199	3388	2148	2965

<sup>1)</sup> Violett.

## Korrosion der Metalle.

Von G. Schikorr, Staatl. Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.

„Korrosion ist die von der Oberfläche eines Körpers ausgehende, durch unbeabsichtigten chemischen oder elektrochemischen Angriff hervorgerufene Veränderung eines Werkstoffs.“

Man zählt zur Korrosion auch viele allgemein bekannte chemische Einwirkungen (Auflösung von Metallen in Säuren).

Häufig geht die Korrosion von Verunreinigungen oder Nebenbestandteilen (z. B.  $O^2$ ,  $Cl'$  in Wasser,  $H^2O$  in Alkohol) aus; sie kann von Bedingungen abhängen, die normalerweise nicht beachtet werden (s. bei Geschwindigkeit). Dies ist zu beachten, wenn es sich darum handelt, die Ursache von Korrosionserscheinungen festzustellen. Die Korrosionsarten teilt man (entsprechend den Hauptangriffsmitteln  $H'$  und  $O^2$ ) in „Korrosionen unter Wasserstoffentwicklung“ und „Korrosionen unter Sauerstoffverbrauch“ ein. Auf Einzelheiten kann hier nicht näher eingegangen werden. Es sei hier nur erwähnt, daß die mitunter theoretisch abgeleitete Behauptung, die Metalle korrodieren um so weniger, je reiner sie sind, vielfach nicht zutrifft.

Für die Korrosionsgeschwindigkeit wird häufig von ausschlaggebender Bedeutung:

- a) der Verbrauch und die Zufuhr des angreifenden Stoffes;
- b) die Bildung und Zerstörung schützender Schichten aus den Korrosionsprodukten.

Beide Umstände stehen oft in innigem Zusammenhang miteinander. So wirkt z. B. beim Eisen sehr starke  $O^2$ -Zufuhr auf Bildung schützender (passivierender) Oxydhäute hin. Überhaupt bestehen zwischen Passivität und Korrosion viele Beziehungen. Die Wirkung einer Schutzschicht wird von Chlorionen sehr stark beeinträchtigt.

[Richtlinien für Korrosionsversuche siehe Chemische Fabrik 9 (1936) 178—181.]

**1. Aluminium.** Aluminium ist ein an sich sehr unedles Metall, dessen Korrosionsbeständigkeit durch eine dichte Oxydhaut bedingt ist. Besonders stark wird es daher von Stoffen angegriffen, die die Oxydhaut auflösen, also den meisten sauren (auch  $HNO^3$ , s. Tab. 1) und alkalischen Lösungen. Auch Chlorionen, die die Schutzhaut zerstören, wirken korrosionsbeschleunigend.

Kaltverformungen rufen häufig starke Korrosionen hervor (z. B. Aufblätterungen). Diese können oft durch Erhitzen auf  $300^{\circ}$  (1 Stunde) verhindert werden. Metallischer Kontakt mit Eisen oder Kupfer wirkt oft schädlich. Die bei Berührung mit Quecksilber oder dessen Salzen einsetzende Korrosion kann durch Behandlung mit  $HNO^3$  oder  $K^2Cr^2O^7$  am Weitergreifen verhindert werden.

Viele Al-Legierungen korrodieren interkristallin. Hierbei treten nur geringe Gewichtsveränderungen aber starke Veränderungen der Festigkeitseigenschaften auf. Als weitgehend beständig gegen

Meerwasser haben sich Legierungen mit Mg und Mn (KS-Seewasser, Duranallium, Hydronallium) erwiesen. Künstliche Schutzschichten (abgesehen von Anstrichen) kann man auf das Aluminium nach dem Bauer-Vogel-Verfahren (Beizen mit alkalischen Chromatlösungen) oder (elektrochemisch) nach dem Eloxalverfahren aufbringen. (Auskunft: Aluminium-Zentrale, Berlin W 9, Potsdamer Straße 23a.)

**2. Blei.**  $\text{CO}^2$ -freies Wasser greift Blei viel stärker an als  $\text{CO}^2$ -haltiges (Schutzhaut von basischem Bleicarbonat). Von feuchtem Mörtel wird Blei angegriffen, von feuchtem Gips nicht. Verbleien bietet einen guten Schutz gegen Rauchgase. Wenn Blei durch Streuströme korrodiert, so läßt sich häufig  $\text{PbO}^2$  oder  $\text{PbCl}^2$  in den Korrosionsprodukten nachweisen, während bei gewöhnlicher Korrosion bevorzugt  $\text{Pb}(\text{OH})^2$  und basische Bleicarbonate entstehen. Hölzer, die flüchtige organische Säuren enthalten (Eiche, Buche), bewirken oft starke Zerstörung des Bleis. 0-1% Te im Pb wirkt korrosionshemmend gegen heiße  $\text{H}^2\text{SO}^4$ .

Erwähnt sei noch der interkristalline Zerfall des Bleis („Disglomeration“). Er tritt, verbunden mit starker Kornvergrößerung, bei dauernder Erschütterung oder Erwärmung auf, und zwar besonders bei sehr reinem Blei.

**3. Cadmium.** Verkadmiierte Gegenstände verhalten sich ähnlich wie verzinkte, sind aber häufig korrosionsbeständiger. Nachteilig ist die Weichheit des Cadmiums.

**4. Chrom.** Die oft sehr große Beständigkeit bei Gegenwart von  $\text{O}^2$  des Chroms beruht auf seiner Neigung zur Passivität. Von nicht oxydierenden Säuren wird Chrom stark angegriffen. Außer in Form von Legierungen (vgl. bei Eisen) gelangt Chrom als Überzug zur Verwendung. Chromüberzüge bleiben blank, wo andere Überzüge anlaufen; sie sind jedoch porig und bewirken keinen vollkommenen Schutz der Unterlage. Man vernickelt daher häufig vor dem Verchromen.

**5. Eisen <sup>1)</sup>.** Die Korrosion des Eisens unter  $\text{H}^2$ -Entwicklung steigt mit der  $\text{H}^+$ -Konzentration, der Temperatur und den heterogenen Verunreinigungen im Metall. Hemmung des Angriffs wird durch einige „Gifte“ hervorgerufen ( $\text{As}^2\text{O}^3$ , viele Stoffe mit pyridinartig gebundenem Stickstoff, „Sparbeizen“).

In ruhenden Wässern und vielen ruhenden Elektrolytlösungen rostet Eisen entsprechend dem herandiffundierenden Sauerstoff (Gewichtsabnahme ungefähr 1.5 g/m<sup>2</sup> je Tag). In vielen stark oxydierenden und in alkalischen Lösungen rostet Eisen nicht (Passivität!). Gegenwart von Chlorionen in diesen Stoffen bewirkt oft lochartigen Angriff. Passivierungserscheinungen treten auch beim atmosphärischen Rosten und beim Rosten in bewegten Wässern auf. Blankes Eisen rostet im allgemeinen erst, wenn sich Wasser auf ihm kondensiert, aber auch dann nicht immer. Bereits verrostetes Eisen oder Eisen, auf dem sich Fremdkörper befinden, rostet bereits bei 90% relativer Feuchtigkeit. In fließendem genügend

<sup>1)</sup> Näheres in A begg-Koppel: Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 4, 3,2, S. A 373.

hartem Leitungswasser (z. B. von 10° D.H.), das ausreichend Sauerstoff und keine angreifende Kohlensäure enthält, bilden sich oft korrosionshemmende Kalk-Rost-Schutzschichten.

**5a. Eisenlegierungen.** Chromnickelstähle, häufig auch Chromstähle, sind unter den meisten Bedingungen gegen Wasser und Sauerstoff sehr beständig. Von nicht oxydierenden Säuren werden sie angegriffen. Hoher C-Gehalt und Kaltbearbeitung wirken der Beständigkeit dieser Stähle entgegen. Die Kaltbearbeitung muß durch geeignete Wärmebehandlung ausgeglichen werden. Die VM-Stähle der Firma Krupp enthalten 14—15% Cr, 1—3% Ni, 0.1—0.3% C; sie sind besonders für mechanisch beanspruchte Werkstücke geeignet; die VA-Stähle enthalten 18—20% Cr, 6—9% Ni und 0.1—0.2% C; sie sind noch korrosionsbeständiger als die VM-Stähle, aber mechanisch nicht so beanspruchbar wie diese.

Si-haltige Fe-Legierungen („Thermisilid“ von Krupp) sind häufig ausreichend säurebeständig. Stähle mit 0.5% Cu bieten oft der Atmosphäre in Industriegebenden (SO<sup>2</sup>!) guten Widerstand.

Gußeisen wird von Salz- und Säurelösungen und durch Streuströme häufig in der Art angegriffen, daß es äußerlich unverändert bleibt, aber sehr weich wird (Spongiose, Graphititis). Es besteht an diesen Stellen im wesentlichen aus FeO und Graphit.

**6. Gold** wird angegriffen durch konzentriertes HCl bei Licht- und Luftzutritt, durch Halogene, Blausäure bei Luftzutritt, Ferri-, Nickel-, Kobaltsalze, HNO<sup>3</sup>-haltige HCl und H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, HNO<sup>3</sup> bei 300°; Tellurdampf, Thiocarbamid bei Gegenwart oxydierender Stoffe, Schmelzen von Peroxyden, Nitraten, Hydroxyden, Carbonaten, Sulfiden bei Luftgegenwart.

**7. Kupfer.** Von den gebräuchlichen Werkstoffmetallen ist Kupfer das einzige, das in nicht oxydierenden Säuren bei Luftausschluß unlöslich ist (Ausnahme: sehr hoch konzentrierte Halogenwasserstoffsäuren). Bei Luftgegenwart ist der Angriff durch Salzsäure und neutrale Chloridlösungen besonders stark, weil CuCl<sup>2</sup> unter Bildung von CuCl selbst Cu auflöst. Die atmosphärische Korrosion des Kupfers ist gering. „Patina“ ist bas. Kupfersulfat. (Auskunft: Kupfer-Institut, Berlin W 9, Linkstr. 19).

**7a. Kupferlegierungen.** Messing. Die Korrosionseigenschaften des Messings sind in vielen Beziehungen denen des Kupfers ähnlich. Die starken Angriffe durch Cl<sup>-</sup>-haltige Lösungen treten häufig nur beim  $\alpha$ -Messing (mehr als 61% Cu, vgl. „Metallographie“, Chem.-Kal. 1935, III, S. 545) auf, während ( $\alpha + \beta$ ) Messing unter denselben Bedingungen weniger korrodiert, was darauf beruht, daß ( $\beta$ )-Messing aus gelösten Cu-Salzen Kupfer abscheidet, vgl. 7. Diese Erscheinung kann als „Entzinkung“ auftreten. As-haltiges Messing wird weniger leicht „entzinkt“ als As-freies. Kondensatorrohre aus Messing werden häufig sehr heftig angegriffen. Al- oder Sn-haltiges Messing soll sich günstiger verhalten.

Bronze ist unter vielen Bedingungen korrosionsbeständiger als Messing. Grundsätzlich bestehen zwischen beiden viele Ähnlichkeiten. Das Verhalten von Bronze gegen Cl<sup>-</sup>-haltige Lösungen scheint ähnlich, aber verwickelter zu sein als das von Messing.

**Cu/Ni-Legierungen, Monelmetall, Nicorros.** Sehr korrosionsbeständige Legierungen sind die Cu/Ni-Legierungen. Der Angriff durch nicht oxydierende Lösungen hängt hauptsächlich von ihrem O<sup>2</sup>-Gehalt ab. (Auskunft: Nickel-Informationsbüro, Frankfurt-Main, Liebigstr. 16.)

**8. Magnesium.** Während Magnesium von reinem und alkalischem Wasser wenig angegriffen wird, zersetzen es viele Elektrolytlösungen unter H<sup>2</sup>-Entwicklung, so daß es auch bei O<sup>2</sup>-Abwesenheit von neutralen Elektrolyten völlig zerstört werden kann. Besonders gefährlich sind Chlorionen. Zum Schutze des Magnesiums wird Beizen mit salpetersauren Chromatbädern oder mit seleniger Säure empfohlen. (Auskunft: Aluminium-Zentrale Berlin.)

**9. Nickel.** In nicht sauren Lösungen, trockenem Cl und Br, Atmosphäre, H<sup>2</sup>O-Dampf, Nahrungsmitteln korrodiert Nickel sehr wenig. Wenig beständig ist Nickel gegen Salpetersäure, gegen Phosphorsäure, Salzsäure, etwas beständiger gegen Schwefelsäure. Von schwachen anorganischen und organischen Säuren wird Nickel häufig wenig angegriffen. Hier kommt dem Gehalt der Säuren an Oxydationsmitteln (O<sup>2</sup>, auch FeCl<sup>3</sup>) große Bedeutung zu. In SO<sup>2</sup>-haltiger Atmosphäre läuft Ni an. Nickellegierungen s. 5a und 7a. (Auskunft: Nickel-Informationsbüro, Frankfurt-Main, Liebigstr. 16.)

**10. Platinmetalle.** Die Platinmetalle sind gegen sehr viele Einflüsse beständig, und zwar Pt, Ir, Rh in höherem Maße als Pd, Ru, Os. Platin wird angegriffen durch Schmelzen von P, S, As, Sb, Si, V, Bi, Cd, Pb, Sn, Ag, Cu und durch Dämpfe von Na, K, Hg. Reduzierende Flammen wirken häufig dadurch, daß sie in den Schmelzen einen dieser Stoffe entstehen lassen. Mitunter greifen auch oxydierende Schmelzen, starke Oxydationsmittel (Halogene) und rauchende Salzsäure bei Gegenwart von Sauerstoff und Licht an. Häufig ist der Angriff jedoch nur gering. Iridium ist mitunter beständiger als Platin. Iridium und Rhodium sollen gegen Königswasser beständig sein. (Auskunft: Haereus, Hanau.)

**11. Silber.** Von den meisten wässrigen Lösungen, die frei von starken Oxydationsmitteln oder Sulfiden sind, wird Silber nicht angegriffen. Angriff erfolgt durch O<sup>2</sup>-haltige NH<sup>4</sup>Cl-Lösung, konzentrierte HBr- und HI-Lösungen, heiße rauchende Salzsäure, heiße konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure und durch Lösungen von Kupfer- und Quecksilberhalogeniden. Außerdem ist Silber gegen viele Schmelzen unbeständig. Ziemlich wenig wird es von Königswasser angegriffen.

**12. Tantal.** Tantal ist infolge einer Oxydhaut oft sehr korrosionsbeständig, und zwar gegen Lösungen von Ammoniak, Ammonsalzen, Alkali- und Erdalkalihydroxyden, Halogenen, Königswasser, Alkali- und Erdalkalichloriden, -sulfaten, -nitrat, -carbonaten, H<sup>3</sup>PO<sup>4</sup>, HCl, H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, gegen Amelsensäure, Essigsäure, Citronensäure, Oxalsäure, Gerbsäure, Phenol und gegen Quecksilber.

Angriff erfolgt durch HF-Lösung, Schmelzen von Na<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, P, S, Se, Te und durch viele Gase oberhalb 500°.

**13. Wolfram** ist völlig beständig gegen die Atmosphäre, nicht oxydierende alkalisches Lösungen, heißes NH<sup>3</sup>-Gas, ziemlich be-

ständig gegen oxydierende und nichtoxydierende Säuren (außer HF + HNO<sup>3</sup>) und gegen Halogene. Unbeständig ist Wolfram gegen viele Schmelzen (KNO<sup>3</sup>, KNO<sup>2</sup> usw.).

**14. Zink** ist ein für viele Zwecke sehr brauchbares Metall. Atmosphärischen Einflüssen widersteht es häufig ausgezeichnet. Gehalt der Atmosphäre an SO<sup>2</sup> bewirkt häufig beträchtlichen Angriff. Neuerdings werden öfters Zerstörungen durch Dachpappen beobachtet. Ziemlich beständig ist Zink gegen Wässer oberhalb 7° D.H., die keine angreifende CO<sup>2</sup> enthalten. Der Angriff durch andere Wässer ist noch nicht klar erkannt. Über 75° erwärmtes Wasser und heißer Wasserdampf greifen häufig stark an. Recht unbeständig ist Zink gegen alle Säuren, Halogene und auch alkalische Lösungen. Ebenso sind Zinkgefäße zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln nicht geeignet. Starker Angriff erfolgt auf Zink, das unter gewissen Feuchtigkeitsbedingungen in Gips eingebettet ist. (Auskunft: Zink-Beratungsstelle Berlin NW 6, Albrechtstr. 11.)

**15. Zinn.** Gegen viele neutrale Angriffsmittel ist Zinn sehr beständig, besonders gegen die Atmosphäre und gegen fast alle Gebrauchswässer. Ebenso wird es von vielen Nahrungsmitteln nicht angegriffen. Nahrungsmittel, die organische Schwefelverbindungen enthalten, rufen häufig braune und blaue Anlauffarben auf dem Zinn hervor, ohne daß dabei beträchtlicher Angriff eintritt.

Durch Laugen wird Zinn stark angegriffen. Gegen nichtoxydierende Säuren ist Zinn häufig ausreichend beständig, besonders gegen luftfreie und verdünnte organische Säuren. Bemerkenswert ist noch die Beständigkeit von Zinn gegen neutrale Chloridlösungen.

### Schrifttum.

Evans, N. R.: The corrosion of metals, 2. Aufl. (London 1926, Arnold; New York 1926, Longmans); 1. Aufl. deutsch von E. Honegger; (Zürich 1926, Orell Füßli). — Rabald: Werkstoffe, Physikalische Eigenschaften und Korrosion, Bd. 1 (Metallische Werkstoffe) (Leipzig 1931, O. Spamer). — Bauer, Kröhnke u. Masing: Handbuch der Korrosion, Bd. I, Eisen (Leipzig 1936, S. Hirzel) und die Zeitschrift „Korrosion und Metallschutz“.

Die folgenden Tabellen geben für die wichtigeren Metalle und Legierungen Aufschluß über ihre Verwendbarkeit.

## 1. Korrosion der Metalle durch anorganische Stoffe

Vorbemerkungen zu den Tabellen.

### 1. Es bedeutet

1 Material fast immer verwendbar.	Angriff etwa	0,0001	g/m <sup>2</sup> /Tag
2 Material in den meisten Fällen verwendbar.	Angriff etwa	0,01	g/m <sup>2</sup> /Tag
3 Material mitunter verwendbar.	Angriff etwa	1	g/m <sup>2</sup> /Tag
4 Material sehr selten verwendbar.	Angriff etwa	100	g/m <sup>2</sup> /Tag
5 Material nie verwendbar.	Angriff etwa	10000	g/m <sup>2</sup> /Tag

2. Die Angaben des Schrifttums schwanken sehr stark je nach den Bedingungen (Reinheit des Metalls, Konzentration des angreifenden Stoffes, Temperatur); demnach bedeutet z. B. 1-5: Beständigkeit des Materials kann je nach den Verhältnissen von 1 bis 5 wechseln.

3. Der Beständigkeit entgegen wirken in der Regel Steigerungen der Temperatur, Wasserstoffionenkonzentration und Ungleichmäßigkeit des Gefüges.

4. Die meisten Angaben beziehen sich auf Luftgegenwart.

5. Besonders wichtig ist oft der Wassergehalt der angreifenden Stoffe. Manchmal erhöht Wasser den Angriff (Alkohol, Treibstoffe, Atmosphäre), manchmal erniedrigt es den Angriff (vgl. Aluminium in organischen Stoffen).

6. Die Angaben in der Tabelle können nur als Fingerzeige dienen.

### I. Durch O<sup>2</sup>-haltige wässrige Lösungen von Stoffen der Spalte 1.

	Al	Pb	Cd	Cr	Fe	Fe } Si }	Fe } Cr } Ni }	Cu (*)	Cu } Zn }	Cu } Sn }	Cu } Ni }	Ni (*)	Zn	Sn (*)
(dest. Wasser)	2-3	2-3	2	1	3		1	2	2	2	1-2	1	2-3	2
CO <sup>2</sup>	2-3	2-4		1	3-4		1-2	2-3	2-3		2	2	2-4	2
HNO <sup>3</sup>	2-4	2-5	5	1-4?	5	1-3	1-4?	5	5	3-5	2-5	1-5	5	3-5
HCl	5	2-5	5	5	5	2-5	5	4	4	3-4	3-4	3-5	5	3-4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>1)</sup>	3-4	2-5	5	3-4	3-5	2-4	2-5	3	3	2-3	3	3-4	5	3-4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2)</sup>	4	2		4	4	2	2-4	3	3	2-3	2-4	4	5	3-4
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	4	2-4		4?	3-5	1-4	1-5	3-4	3-4		2-4	3-4		
H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	3-5	4		4		5					2?, 1?)			
H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	2-3				3-4	2	1-2			2-3	2	1?		
NH <sub>3</sub>	2		3	1	1-2	1-2	1	4	4	3-4	2-4	1-2		1
NaOH; Ca(OH) <sub>2</sub> (Cl <sup>-</sup> -frei)	5 <sup>1)</sup>	3-4		1	1	1-3	1	2-3	2-3	1-2	1-3	1	3-4	4-5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Cl <sup>-</sup> -frei)	4 <sup>1)</sup>	2		1	1	1-3	1				2-3	1		3-4
Na <sub>2</sub> S; CaS (Cl <sup>-</sup> -frei)		1		1	1	3	1				3-4			
NaCl; CaCl <sub>2</sub> usw.	3-4	2-4	2?	1-2	3	2-3	2	3-4	3-4	2-4	2?	2-3	2-3	2
NaNO <sub>2</sub> ; Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> usw.	2-3			1	3		1	2-3	2-3	2	1-2	1	2-3	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2-3	2		1-2	3	2	1	2-3	2-3	1-3	1-2	1-2		
NH <sub>4</sub> Cl	4	2-3		3	4	2	1-3	4	4	2-4	3-4	2?		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3-4	1 <sup>1)</sup>		2	4	1-2	1-3		3?	3	2	2	3-4	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	2			1	4	1-2	1-2	3	3?	3	4	2	4-5	
Al <sup>3</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Alaun	3-4	2-3			4	2-3	2-3		2-3		2	3	4	
FeSO <sub>4</sub>	4				4	1	2				2-4			
Hg- u. Cu-Salze	1-5				4	1-4	1-5		2-4			3-4	5	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2-4			1	2-4		1	2-4			3	1	2-5	
Leitungswass., fließ.	3-4	2-4	2?	1	2-4	2-3	1	2	2-3	2	2	1-2	2-3	2
H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ; CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	1	1		1		1-2	1				4	1	1-3	4

### II. Durch Stoffe der Spalte 1.

Erdböden	3-4	2-4		1-2	2-4		1-2	2-3				2	2-4	2-3
Gips; Gipsmörtel	3	2		1	2-4		1	2-3				1-2	2-4	
Zement, Zement- mörtel	4	3-4		1	1-2		1	2-3					2-4	2?
Schwefel, flüss.	1?	4		1?			2	3	4-5	3-4	4	4	2?	
Feuchte Gase <sup>6)</sup> :														
Nitrose Gase	2		1?	1	4		1-2	4				1-5		
H <sub>2</sub> S + O <sub>2</sub>	1		1?				1	2-4	3			2	2-3	
SO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2-4							4				1-4	2-5	
Halogene	5	2-5			2-5	2-5	2-5	2-5			2-5	1-5		4-5
Luft	1-4	1-2	1-2	1	2-4		1	1-2	2	1-2	1-2	1-2	1-3	1-2
Luft + Salznebel	2-4		2-3	1-3	3-4		1-3	2-4			1-3	1-3		2-3

1) Zusatz von Gummi arabicum oder Wasserglas vermindert den Angriff.

2) Ammoniakalische (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. 3.

3) Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> greift oft viel weniger an, mitunter aber auch stärker.

4) Bei O<sub>2</sub>-Abwesenheit in vielen Fällen: 1-2.

5) Nach Vorbehandlung mit 58%iger Flußsäure.

6) Angriff mit der Feuchtigkeit des Gases oft stark ansteigend.

7) Nicht rostender Stahl.

## 2. Korrosion der Metalle durch organische Stoffe (s. Vorbemerkung).

	Al	Pb	Cr	Fe	Fe } Si }	Fe } Cr } Ni }	Cu } Zn }	Cu } Sn }	Cu } Cr } Ni }	Ni	Zn	Sn
Aceton	1-2		1	2-3		1						
Äthyl-, Methyl-Alkohol	2	2-3	1	1-2		1	2?		1	1		
Äthyl-Äther	2		1	1-2		1						
Ameisen-, Essig-, Oxal- säure	4	2-4	2-4	2-4	1-3	1-4	2-4	3	2-4	1-4	4	2-4
Propion-, Butter-, Bal- driansäure	3-4 <sup>1)</sup>		1-3	2-3	1-2	1-3	2-4	3	1-3	1-4	4	2-4
Citronen-, Bernstein-, Milch-, Salicyl-, Weih- säure	2-4 <sup>2)</sup>	3-4	1-3	2-4	1-3	1-3	2-4	3	1-3	2-3	4	2-3
Blausäure	1?	3-4		3-4	2	1						2?
Hohe Fettsäuren	2-4 <sup>1)</sup>		1-3	1-3	1-2	1	2-3	2	2-3	1?	2-3	
Gerbsäure	3	4		3-4	1-2	1			3	1		
Anilin, Amide	2-4						4	4				
Benzol	1-2		1	1-3			1-2	1-2			2	1
Campfer, geschmolzen	1?	2 <sup>3)</sup>		2								
Formaldehyd	1		1	2-3		1-3?						
Gelatine	1							3	1	2		
Harze	1	3-4		3-4			2-3		2	1		
Phenole	1-2 <sup>1)</sup>	3-4	1	3-4	2	1			2	2		1
Schwefelkohlenstoff				2-3		1				2		
Terpentinöl	1			2		1				2		
Tetrachlorkohlenstoff (feucht)	1?	4		1-3		1-2	3	2-4	2-4	2-3	3-4	3-4
Zuckerlösungen	2			2-3								1
Bier	2-3			3				3	3	2	3	2-3
Milch	2		1-2	3		1-2				2-3		2
Wein	2-3?			3			4				3-4	3
Fette Öle	2			1-3								
Petroleum	1-2			1-3								
Urteeröle	2 <sup>1)</sup> -4			1-4			2		2-4	2	2-4	
Organische S-Verbin- dungen in Kraftstoffen	2	3-4		3-4			3-4	2		2	4	1-2
Sonstige Stoffe	5)											

1) Wasserhaltig! Die wasserfreien Stoffe greifen stärker an. (Völlig wasserfreie organische Säuren rufen häufig einen weit stärkeren Angriff hervor als Säuren mit 0.1-1% Wasser.)

2) Bei Sauerstoffabwesenheit oft kein Angriff.

3) Oxalsäure 2?

4) Bei Gegenwart von Eisen 4.

5) Aluminium gegen Acetanilid, Alkaloide, Amylacetat, Ketone, Paraffin, Pyrogallol, Resorcin, Ricinusöl, Sulfonal, Wachs, Paraldehyd, wasserfreien Essigsäureäthylester, Fette, Nitroglycerin 1; gegen Acetessigester, Kresole, Leinölfirnis, Naphthol, Naphthylamin, Nitrocellulose, Olivenöl, Ätherische Öle, Jauche, Äthylantichlorid, Chinon, Tischlerleim, Krapplack, Spirituslack, Senföle, Zellstoffmasse 2; gegen Benzaldehyd 4.

6) Milchsäure 1?

## Zündtemperaturen und Zündgrenzen.

Von H. Brückner, Karlsruhe (1936).

### *Zündtemperaturen brennbarer Gase und Dämpfe.*

Die Zündtemperatur (Zündpunkt) eines brennbaren Gasgemisches stellt die unterste Temperatur dar, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydation eines brennbaren Gases oder Dampfes so groß ist, daß die dabei entwickelte Reaktionswärme eine etwaige Wärmeabgabe übersteigt und die Verbrennung ohne Wärmezuführung von selbst weiter fortschreitet.

Die Höhe der Zündtemperatur ist nicht allein von der Art des Brenngases, der Brenngaskonzentration im entzündlichen Gemisch und dem Druck, sondern ferner von apparativen Bedingungen, wie der Wärmekapazität des Reaktionsgefäßes und katalytischen Wandinflüssen abhängig. Vor der eigentlichen Zündung tritt zuweilen eine stille Vorverbrennung ein, die infolge der frei werdenden Reaktionswärme und der Bildung von Verbrennungszwischenprodukten mit niedrigerer Zündtemperatur gegebenenfalls jedoch die Zündung auszulösen vermag.

Tabelle 1. Niedrigste Zündtemperaturen reiner Gase mit Luft und Sauerstoff bei 1 Atm. (Mischungsverhältnis z. T. unsicher.)

Gas	Niedrigste Zündtemperatur mit		Gas	Niedrigste Zündtemperatur mit	
	Luft ° C	Sauerstoff ° C		Luft ° C	Sauerstoff ° C
Wasserstoff ....	530	450	Propylen.....	455	(420)
Kohlenoxyd ...	610	590	Butylen .....	445	(400)
Methan .....	645	645	Acetylen .....	335	350
Äthan .....	530	(500)	Cyan .....	850	800
Propan .....	510	490	Schwefelwasserstoff.....	290	220
Butan .....	490	(460)	Leuchtgas .....	560	(450)
Äthylen.....	540	485	Chlorknallgas...	240	

Die eingeklammerten Werte sind geschätzt.

Die Werte für die Zündtemperaturen von Dämpfen weisen infolge der Verschiedenartigkeit der Bestimmungsmethoden wesentliche Streuungen auf, so daß nur Mittelwerte angegeben werden können.

Tabelle 2. Niedrigste Zündtemperaturen von Dämpfen in Mischung mit Luft bei 1 Atm.

Verbindung	Zündtemperatur ° C	Verbindung	Zündtemperatur ° C
Pentan .....	550	Zyklohexan .....	550
Hexan .....	540	Naphthalin .....	700
Heptan .....	520	Tetralin .....	520
Methanol .....	500	Phenol .....	700
Äthylalkohol .....	450	Benzaldehyd .....	180
Glyzerin .....	520	Benzoessäureäthyl-	
Diäthyläther .....	180	ester .....	670
Azetaldehyd .....	400	Nitrobenzol .....	520
Azeton .....	500	Anilin .....	700
Dioxan .....	450	Pyridin .....	680
Methylformiat .....	500	Benzin .....	480—550
Äthylnitrat .....	200	Gasöl .....	330—350
Schwefelkohlenstoff	100	Paraffin .....	400
Benzol .....	700	Schmieröl .....	380—420
Toluol .....	620	Erdöl, roh .....	400—450
Xylol .....	580	Steinkohlenteeröl ..	600—700

Tabelle 3. Zündtemperaturen fester Brennstoffe. (Luftüberschuß.)

Stoff	Zündtemperatur ° C	Stoff	Zündtemperatur ° C
Braunkohlenstaub .	150—170	Steinkohlenhalb-	
Steinkohlenstaub ..	140—220	koks .....	350—450
Holzkohle, weich ..	250—300	Gaskoks .....	450—600
Holzkohle, hart ...	300—450	Zechenkoks .....	550—650
Zuckerkohle .....	300—350	Hüttenkoks .....	600—750
Braunkohlenschwel-		Pechkoks .....	550—600
koks .....	300—400	Graphit .....	700—850

### *Zündgrenzen von Gasen und Dämpfen.*

Die Zündgrenzen eines brennbaren Gases oder Dampfes in Mischung mit Luft oder Sauerstoff bedeuten die untere und obere Grenzkonzentration, innerhalb deren Bereich das Gemisch bei Zuführung einer genügend großen Energiemenge (in Form von Wärme, elektrischer Zündung oder Sprengstoffzündung) zur Entzündung gebracht werden kann.

**Tabelle 4. Zündgrenzen reiner Gase im Gemisch mit Luft.**  
(Vol.-%)

Gas	Zündgrenze		Gas	Zündgrenze	
	untere	obere		untere	obere
Wasserstoff....	4.1	—75	Butylen.....	1.7	— 9.0
Kohlenoxyd ...	12.5	—75	Acetylen.....	2.3	—82
Methan .....	5.0	—15	Cyan .....	6.6	—42.6
Äthan .....	3.0	—14	Cyanwasser-		
Propan .....	2.1	— 9.5	stoff .....	12.75	—27
Butan .....	1.5	— 8.5	Kohlenoxysul-		
Äthylen .....	3.0	—33.5	fid .....	11.9	—23.5
Propylen .....	2.2	—19.7	Ammoniak ...	15.7	—27.4
			Schwefelwas-		
			serstoff ....	4.3	—45.4

**Tabelle 5. Zündgrenzen reiner Gase im Gemisch mit Sauerstoff.**  
(Vol.-%)

Gas	Zündgrenze		Gas	Zündgrenze	
	untere	obere		untere	obere
Wasserstoff....	4.5	—95	Äthylen .....	3	—80
Kohlenoxyd ...	13	—96	Propylen .....		—53
Methan .....	5	—60	Acetylen .....	2.8	—93
Äthan .....	4	—50	Ammoniak ...	14.8	—79

**Tabelle 6. Zündgrenzen technischer Gase im Gemisch mit Luft.**  
(Vol.-%)

Gas	Zündgrenze		Gas	Zündgrenze	
	untere	obere		untere	obere
Erdgas.....	4.5	—13.5	Stadtgas .....	6	—35
Generatorgas ..	35	—75	Steinkohlengas	5	—30
Gichtgas .....	40	—65	Wassergas ....	6	—70

**Tabelle 7. Zündgrenzen von Dämpfen im Gemisch mit Luft.**

Verbindung	Vol.-% Dampf im Gemisch		Verbindung	Vol.-% Dampf im Gemisch	
Acetaldehyd ..	4	—57	Äthylacetat ...	2	—11.5
Aceton.....	2	—13	Äthylalkohol..	3.5	—20
Amylen .....	1.3	—	Äthyläther ....	1.7	—48

Tabelle 7. (Fortsetzung.)

Verbindung	Vol.-% Dampf im Gemisch	Verbindung	Vol.-% Dampf im Gemisch
Äthylbromid...	6.75—11.25	n-Heptan .....	1.1—
Äthylendichlo- rid .....	6 —16	n-Hexan .....	1.2—
Äthylenoxyd ..	3 —80	Methanol.....	7 —37
Äthylformiat ..	3.5 —16.5	Methylacetat ..	4 —14
Äthylnitrit ....	3 —50	Methyläthyl- keton .....	2 —12
Benzin .....	1.3 — 7	Methylbromid .	13.5—14.5
Benzol .....	1.4 — 9.5	Methylchlorid..	8 —19
Bleitetramethyl	1.8 —	Methylformiat .	5 —28
Butylalkohol ..	1.0 —	n-Nonan .....	0.8—
Cyclohexan.....	1.3 — 8.5	n-Oktan .....	1.0—
Diäthylselenid .	2.5 —	n-Pentan .....	1.3—
Dichloräthylen .	6.2 —16	i-Pentan .....	1.3—
Dioxan .....	2 —22.5	Propylalkohol .	2.5—
Divinyläther...	1.7 —28	Pyridin .....	1.8—10
Essigsäure.....	4 —	Schwefelkohlen- stoff .....	1 —50
Furfurol .....	2.1—	Toluol .....	1.3— 7
Gasolin .....	1.4— 8		

### Berechnung der Zündgrenzen von Gemischen brennbarer Gase und Dämpfe.

Die untere bzw. obere Zündgrenze L eines Brenngas-Luft-Gemisches wird nach der Le Chatelierschen Gleichung

$$L = \frac{100}{p_1/N_1 + p_2/N_2 + p_3/N_3 + \dots}$$

berechnet, in der  $p_1, p_2, p_3$  usw. den Prozentgehalt der einzelnen Gase im Brenngasgemisch ( $p_1 + p_2 + p_3 + \dots = 100$ ) und  $N_1, N_2, N_3$  usw. die untere bzw. obere Zündgrenze der Einzelgase bei Mischung mit Luft bedeuten.

Tabelle 8. Maximale Flammentemperaturen von Gasen in Mischung mit Luft.

C = Brenngaskonz. bei max. Flammentemp. in Vol.-%.

t = maximale Flammentemp. in °C.

Gas	C in Vol.-%	t °C	Gas	C in Vol.-%	t °C
Kohlenoxyd	34.0	1950	Butan .....	3.3	1895
Wasserstoff	—	2045	Äthylen ....	7.0	1975
Methan .....	10.0	1880	Propylen ...	4.5	1935
Äthan .....	5.8	1895	Erdgas .....	8.9	1890
Propan .....	4.15	1925			

## Rechenregeln und Rezepte.

### a) Rezepte.

**Quecksilber - Reinigen.** Man schüttelt mit verd. Merkuronitratlösung + verd. Salpetersäure durch, wäscht mit destill. (nicht Leitungs-)Wasser, filtriert durch ein mehrfaches Papierfilter, in das man unten einige feine Löcher gestochen hat.

**Reinigung durch Elektrolyse:** Das unreine Hg gießt man in eine große Krystallisierschale, füllt verd. mit  $\text{HNO}^3$  schwach angesäuerte Merkuronitratlösung auf und setzt ein kleines Schälchen so hinein, daß es ganz untertaucht. Mittels zweier Platindrähte leitet man einen schwachen Strom hindurch, wobei das unreine Hg Anode ist und sich reines an dem anderen Draht in dem kleinen Schälchen abscheidet.

**Hahnenfett u. dgl.** Man trägt in gelbes Vaselin, das in einem Porzellanschälchen mit kleiner Flamme erwärmt wird, ungebleichtes Bienenwachs unter Umrühren ein, bis beim Erkalten ein Fett von der gewünschten Konsistenz resultiert. Durch Änderung der Mischungsverhältnisse kann man jede Festigkeit erhalten („Sommerfett“ und „Winterfett“). Das Schmiermittel gibt kaum Dämpfe ab. Vor der Verwendung von gebleichtem Vaselin und Wachs wird, namentlich wenn das Fett mit Quecksilber in Berührung kommt, gewarnt, da es meist mittels Chlor gebleicht ist.

Bei aggressiven Substanzen ist ein Gemisch von Paraffin und Vaselin haltbarer. Zäher, aber chemisch weniger widerstandsfähig, ist folgendes Schmiermittel: 2 Tle. feiner, nicht vulkanisierter Kautschukschnitzel werden mit 1 Tl. Vaselin und  $\frac{1}{4}$  Tl. Paraffin einige Tage auf rund  $150^\circ$  erwärmt, worauf man abgießt und absetzen läßt.

Gute Ratschläge über das Arbeiten mit Kittmitteln, Schliffen, Gasen und dgl. findet man in Trautz' Prakt. Einführung in die allgem. Chemie. (Leipzig, Veit 1917.)

**Kitt.** Man schmilzt Wachs in einem Porzellanschälchen und trägt Kolophonium ein, bis beim Erkalten ein Kitt von der gewünschten Festigkeit resultiert. Im Moment des Erkaltes kratzt man nach Möglichkeit die Masse vom Porzellan los, da sonst häufig ein Springen eintritt.

Der Kitt hält auf Glas, Holz und Metall. Hat man größere Mengen aufzutragen, so gibt man ein passend geformtes, sperriges Metallstückchen (Draht, Blechabschnitt) hinein.

**Pipetten sauber zu halten.** Man hänge sie mit der Spitze nach oben in ein Gestell und setze ein Glashütchen auf die Spitze.

**Reinigen von Glasgefäßen.** Anorganische Verunreinigungen kann man oft mit conc.  $\text{HNO}_3$ , Flußpaperschnitteln und Umschwenken entfernen. Gegen organische Verunreinigungen hilft häufig ein längeres Stehenlassen mit einem Gemisch aus  $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$  und conc.  $\text{H}^2\text{SO}^4$ . Kommt es auf gute Reinigung an, so wird vor der Verwendung von Äther gewarnt. Empfehlenswerter ist Benzol. Nachwaschen mit Alkohol und Hindurchsaugen oder -blasen von trockener warmer durch Papier filtrierter Luft.

**Trocknen von Glasgefäßen.** Bei Gefäßen ohne Schliff und mit dünner Wandung empfiehlt sich Einblasen von Wasserdampf in das senkrecht aufgehängte Gefäß. Umhüllen mit einem Tuch und Ausblasen des Dampfes nebst der an den Wandungen haftenden Tropfen mittels eines Gebläses.



**Aufschließen von kleinen Silikatmengen.** Ein Bleitopf mit Deckel (s. Abbildung) nimmt das Platinschälchen mit der mit  $\text{H}^2\text{O}$  oder  $\text{HCl}$  befeuchteten Analysensubstanz auf; das Schälchen wird auf den durchlochten Mittelboden gestellt, unten wird roher Flußspat und conc.  $\text{H}^2\text{SO}^4$  hineingegeben und schwach erwärmt.

**Glasröhren mit großem Durchmesser abzuschneiden.** Mit einer scharfen Dreikantfeile wird das Rohr rings herum geritzt. Genau auf der eingeritzten Linie umwindet man das Rohr mit einem Chromnickeldraht von etwa 0,4 mm  $\varnothing$ , den man elektrisch so lange zum Glühen erhitzt, bis das Glasrohr von selbst abspringt, was auch bei sehr starkwandigen Röhren höchstens  $\frac{1}{4}$ —1 Minute dauert.

Der erforderliche Strom von etwa 6—10 A wird unter Vorschaltung eines geeigneten Widerstandes dem Netz entnommen. Der Glühdraht wird schwach gespannt gehalten, wobei Kurzschluß natürlich zu vermeiden ist.

**Stromverbrauch (J) und Widerstand (R)** eines elektrischen Gerätes ergeben sich aus seinem Wattverbrauch (W) und der Netzspannung (E) zu  $J = W/E$  und  $R = E^2/W$ . — Rechenhilfe:

E (Volt) =	110	125	130	220	250
E <sup>2</sup> =	12 100	15 625	16 900	48 400	62 500

Der **Gesamtwiderstand (R)** von 2 parallel geschalteten Widerständen mit a und b Ohm ist:  $E = a \cdot b / (a + b)$  Ohm.

## b) Rechenregeln.

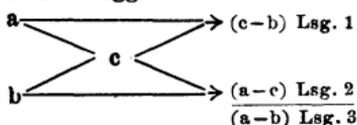
a) **Spez. Gewicht von Säurelösungen.** Der Prozentgehalt der konzentriertesten  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ - und  $\text{H}^2\text{SO}^4$ -Lösungen ist etwa gleich ihrem Molekulargewicht. Ihre Molarität etwa gleich dem Zehnfachen ihres spez. Gewichts (Riesefeld).

Conc.	Mol.-Gew.	Proz.-Gehalt	Sp. Gew.	Molarität
HCl	36.5	36.8	1.185	11.8
HNO <sup>3</sup>	63	63.2	1.390	14.0
H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	98	98.2	1.841	18.4

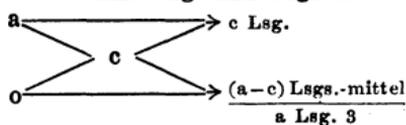
b) **Prozentgehalt und Dichte von HCl-Lösungen.** Von 2% iger HCl an bis zu den höchsten Konzentrationen ist der Prozentgehalt gleich dem 200 fachen Überschuß des spez. Gewichts [d <sup>15</sup>/<sub>4</sub>; Tab. (20)] über 1; % = 200 (s-1).

c) **Mischungsregel.** Wenn aus einer Lsg. 1 von a% und einer Lsg. 2 von b% oder Lsgs.-mittel (b=0) eine Lsg. 3 von c% (a>c>b) hergestellt werden soll, so kann man sich des folgenden leicht ableitbaren Rechenschemas bedienen:

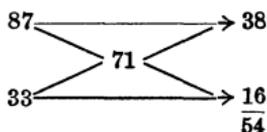
Für 2 Lsgg.



für eine Lsg. und Lsgs.-mittel



Man schreibt in einem Rechteck die Prozentgehalte der Ausgangslsgg. in die linken Ecken, den Prozentgehalt der Endlsg. in den Diagonalschnitt und erhält die zu mischenden Mengen (in g) als Differenz c-b (Lsg. 1) und a-c (Lsg. 2). Handelt es sich darum, eine bestimmte Menge der Endlsg. herzustellen oder eine bestimmte Menge einer Ausgangslsg. auf einen anderen Gehalt zu bringen, so lassen sich die anzuwendenden Mengen durch Proportionen leicht aus den obigen Daten ermitteln. Z. B. aus einer Lsg. von 87% und einer solchen von 33% sollen 100 g einer Lsg. von 71% hergestellt werden; nach nebenstehendem Schema erhält man aus 38 g Lsg. 87% und 16 g Lsg. 33% 54 g Lsg. 71%; demnach 100 g der letzten aus  $\frac{38 \cdot 100}{54}$  und  $\frac{16 \cdot 100}{54}$ .



Um eine Lsg. von a% durch Lsgs.-mittel auf eine Lsg. von b% zu verdünnen, versetzt man 1 Gew.-teil der Stammlösung mit (a/b-1) Gew.-teilen Lsgs.-mittel (Valentiner).

Über die Verdünnung von Lsgg. auf ein bestimmtes Volumengewicht vgl. Teil III, S. 114.

## Photographische Rezepte.

### Konzentrierter Metol-Hydrochinon-Entwickler.

Wasser.....	1000 g
Hydrochinon .....	7 g
Metol .....	5 g
Natriumsulfit, kryst. ...	100 g
Kaliumkarbonat .....	100 g
Kaliumbromid .....	2—4 g

Zum Gebrauch aufs 4—5fache zu verdünnen.

### Glycin-Standentwickler.

Wasser.....	1000 g
Glycin .....	1.5 g
Natriumsulfit, krst. ...	1.5 g
Natriumkarbonat, kryst.	25 g

Als Vorrat stellt man sich zweckmäßig eine zehnfach konzentriertere Lösung her.

### Saures Fixierbad für Negative und Gaslichtpapiere.

Wasser.....	1000 ccm
Natriumthiosulfat, trocken	90 g
Natriumbisulfid, trocken	10 g

Anstelle von  $\text{NaHSO}_3$  kann auch Kaliummetasulfid ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) verwendet werden.

### Verstärker.

Wasser.....	200 ccm
Bromkalium .....	4 g
Sublimat .....	4 g

### Sepiatonung von Gaslicht- oder Bromsilberpapieren.

Die nach dem Fixieren gründlich gewässerten Kopien kommen naß oder trocken in folgendes Bleichbad:

Wasser.....	1000 ccm
Bromkalium .....	10 g
Rotes Blutlaugensalz .	35 g

In diesem verbleiben sie, bis das Silberbild vollständig ausgebleicht ist. Das Bleichbad wird gründlich ausgewaschen und die Bilder in einer 1%igen Schwefelnatriumlösung getont und nun zum letztenmal gewässert. Die Schwefelnatriumvorratslösung besteht aus 100 g Schwefelnatrium ( $\text{Na}_2\text{S}$  kristallisiert) in 1000 ccm Wasser. Diese wird 1:10 eventuell noch bedeutend stärker verdünnt, je nach dem gewünschten Ton.

### Tonfixierbad.

I. Natriumthiosulfat .	200 g
Bleinitrat .....	10 g
Wasser .....	1000 ccm
II. Chlorgold .....	1 g
Wasser .....	200 ccm

Nach Erreichung der gewünschten Verstärkung in beliebigem Entwickler schwärzen.

### Hydrochinon-Entwickler.

Hydrochinon .....	10 g
Natriumsulfit, kryst. ....	75 g
Natriumkarbonat, kryst.	150 g
Wasser.....	900 g

### Blitzlicht (2.0 g)

Magnesiumpulver .....	1 g
Ammoniumnitrat .....	1 g

(Anstatt  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  auch  $\text{KClO}_4$ )

Empfohlen wird auch:

0.8 g Zr., 0.4 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,
0.8 g $\text{BaO}^2$

Die Bestandteile sind einzeln vor Mischung zu zerreiben, da die Gemische durch Reibung verpuffen können.

Man mischt durch Schütteln in einem Präparatenglas.

### Abschwächer.

Wasser.....	100 ccm
Natriumthiosulfat, kryst.	50 g
Rotes Blutlaugensalz ...	0.5 g

Eine 2%ige Ammoniumsulfatlösung schwächt nur die am stärksten geschwärzten Stellen ab.

N.B. Die Bezeichnungen Thiosulfat, Sulfit, Sulfid, Metabisulfid, werden gerade auch in den Kreisen der Photohändler derart viel verwechselt, daß es oft auch für einen Chemiker schwer ist, das Richtige zu bekommen.

## Verzeichnis der Normblätter für chemische Laboratoriums- und Großapparate.

Stand 31. Dezember 1933.

Die Normblätter sind zu beziehen durch die DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E.V., Normengeschäftsstelle Seelze bei Hannover.

### 1. Laboratoriumsglasgeräte.

DIN-DENOG	DIN-DENOG
1 — Bechergläser	37 — Stutzenflaschen aus Glas (Tubusflaschen)
2 — Glasschalen, Krystallisier- schalen, Abdampfschalen	38 — Weithals-Flaschen aus Glas für feste Stoffe (aus- genommen Reagenzien)
3 — Uhrglasschalen	39 — Weithals-Reagenzienfla- schen aus Glas
4 — Langhals-Rundkolben	40 — Saugflaschen
5 — Kurzhals-Rundkolben, eng	41 — Wägegläser
6 — Weithals-Rundkolben	42 — Waschflaschen aus Glas
7 — Kjeldahlkolben	43 — Kipp'sche Gasentwickler
8 — Fraktionskolben	44 — Exsikkatoren
9 — Langhals-Stehkolben	45 — Glasglocken
10 — Weithals-Stehkolben	46 — Vorstöße
11 — Enghals. Erlenmeyerkolb.	47 — Trockentürme aus Glas
12 — Weithals. Erlenmeyerkolb.	48 — Meßkolben mit glatt. Hals
13 — Chemische Thermometer. Erläuterungen	49 — Meßkolben mit erweiter- tem Hals
14 — Fein-Thermometer	50 — Meßflaschen (Stohmann- form)
15 — Dreisatztherm. (Allihn)	51 — Mischzylinder aus Glas
16 — Siebensatzthermometer (Anschütz)	52 — Meßzylinder aus Glas
17 — Laborator.-Thermometer	53 — Vollpipetten
18 — Destillationsthermometer	54 — Meßpipetten
19 — Hochgradige Thermometer	55 — Büretten mit Schellbach- streifen
20 — Kegelige Hälse für Glas- flaschen	56 — Gasbürette nach Bunte
21 — Glasstopfen für kegelige Hälse nach 20	57 — Gasbürette nach Dreh- schmidt
22 — Einweghähne aus Glas	58 — Gasbürette nach Hempel
23 — Zweiweghähne, Schwanz- hähne und Dreiweghähne aus Glas	59 — Gummischläuche
24 — Kapillare Glashähne	60 — Gummistopfen für Fla- schen
25 — Kegelschliffe für Glasver- bindungen	62 — Glas; Einteil. u. Prüfverf.
26 — Glas-Trichter	64 — Extraktionsapp. (Soxhlet)
27 — Tropftrichter, Lampenarb.	65 — Aräometer
28 — Scheidetrichter, Hütten- arbeit	66 — Pyknometer
29 — Trichter-, Sicherheitsrohr	67 — Azotometer
30 — Reagenzgläser	68 — Nitrometer
31 — Liebigkühler	69 — Aufschriften auf Reagen- zienflaschen
32 — Kugelkühler	70 — Chlorgasbürette
33 — Schlangenkühler	72 — Stockthermometer f. Labor.
34 — Städelerkühler	73 — Stock- und Winkelthermo- meter f. Betrieb
35 — Enghals-Flaschen aus Glas für Flüssigkeiten (ausge- nommen Reagenzien)	80 — Quarzglas, Quarzgut
36 — Enghals-Reagenzienfla- schen aus Glas	

2. Laboratoriums-Metall- und Holzgeräte.

DIN-DENOG

- 201 — Einwandige Trockenschränke (nach Fresenius)
- 202 — Doppelwandige Trockenschränke für Mantelheizg.
- 203 — Trichterförmige Wasserbäder (nach Bechi), Kupferblech
- 204 — Zylindrische Wasserbäder, Kupferblech

DIN-DENOG

- 205 — Zylindrische Wasserbäder, Gußeisen
- 206 — Halbkugelige Wasserbäder, Kupferblech
- 207 — Wasserbadringe, Kupfer
- 208 — Wasserregler für Wasserbäder
- 209 — DreifüÙe
- 210 — Spatel, Nickel

3. Säurefestes Steinzeug.

DIN

- 7000 — Flanschenrohre, PaÙrohre, Zwischenstücke
- 7001 — Flanschenkrümmer, Flanschenkniestück, Flanschen-T-Stück, Blindflansch
- 7002 — Flanschenverbindungen
- 7004 — Zwischenlagen für Flanschenrohre
- 7005 — Dichtringe für Flanschenrohre
- 7006 — Muffenrohre, halbierte Muffenrohre
- 7007 — Muffenbogen, Muffenkrümmer
- 7008 — Muffenstutzen, Muffenabzweige
- 7009 — Bogen
- 7010 — Einsteckhähne
- 7011 — Einsteckhähne mit Auslauf
- 7012 — Kegelflanschhähne
- 7013 — Kegelflanschhähne mit Auslauf

DIN

- 7014 — Gepanzerte Hähne
- 7015 — Klotzhähne
- 7016 — Dreiweg-Kegelflanschhähne
- 7018 — Vakuumkessel
- 7019 — Kochkessel
- 7020 — Flaschenförmige StandgefäÙe.
- 7021 — Eisenbahntransportflaschen
- 7022 — Zylindrische StandgefäÙe
- 7023 — Kegelige StandgefäÙe
- 7024 — Turmunterteile
- 7025 — Turmmitteltelle
- 7026 — Turmoberteile
- 7027 — Lochplatten
- 7028 — Turille
- 7029 — Turille für Salzsäure
- 7030 — Laboratoriums-StandgefäÙe
- 7031 — Gepanzerte Flanschenrohre
- 7032 — Übergangstücke

4. Chemische Großapparate.

DIN

- 7112 — Kegelflanschpackhähne
- 7113 — Dieselben m. geb. Auslauf
- 7116 — Dreiwegflanschpackhähne
- 7131 — Halsstutzen für Nenndruck 10
- 7132 — Kegelhalbstutzen für Nenndruck 10
- 7133 — Vollstutzen für Nenndruck 10

DIN

- 7134 — Ringstutzen für Nenndruck 10
- 7135 — Doppelhalbstutzen für Nenndruck 10
- 7136 — Vollhalbstutzen für Nenndruck 10
- 7137 — Einschweißstutzen
- 7138 — Tragpratzen Gußeisen

# Die wichtigsten Eigenschaften anorganischer und organischer Stoffe. — Dichten. — Löslichkeiten. — Analyse aller Art. — Lösungsmittel.

## Erläuterungen zu Tabelle 1.

Die Tabelle enthält die in wägbarer Menge erhältlichen Elemente, sowie deren wichtigste Verbindungen. Die Namen schließen sich den Grundsätzen der Deutschen Nomenklaturkommission (Z. angew. Chem. Bd. 38, 713, 1925) an. Wichtige Trivialnamen sind an zweiter Stelle angeführt. Die Reihenfolge ist alphabetisch, doch sind alle verwandten Stoffe nebeneinander gestellt. Vorsilben (in Kursivschrift) werden im Alphabet nicht mitgezählt. Bei Elementen mit mehreren Wertigkeitsstufen ist die Wertigkeitsbezeichnung beigelegt. — In Sp. 1 sind bei den Elementen die wichtigsten Wertigkeitsstufen angegeben; (I) bedeutet Isotopengemisch. Bei vielen Salzen ist (in Klammern) der Wassergehalt der wichtigsten Hydrate angegeben; fett = Handelspräp. — Die Angaben von Sp. 3—7 beziehen sich, soweit nichts anderes vermerkt ist, auf die Formel in Sp. 2; dies gilt besonders für das Mol.-Gew. in Sp. 3. Für die Elemente ist in Sp. 3 das Atomgewicht angegeben. Sp. 4 enthält die Daten über Farbe, Formart, Krystallsystem, Polymorphie (Abkürzungen s. unten). — Sp. 5 enthält die Dichten (Spez. Gew.) fester oder flüssiger Stoffe, meist bei mittlerer Temp., bei gasförmigen oder leicht verdampfbaren Stoffen sind auch Dampfichten (D), bezogen auf Luft = 1 angegeben; bei verflüssigten Gasen gelten die Dichten meist für den Siedepunkt. — Sp. 6 u. 7 enthalten außer Schmelz- und Siedepunkt (Sm., Kp.) auch Angaben über Sublimation, Dissoziation, Zerfall beim Erhitzen; ferner wichtige Umwandlungspunkte (U) und kongruente Schmelzpunkte von Hydraten.

In Sp. 8 sind hauptsächlich quantitative Löslichkeitsangaben enthalten; es bedeutet L 17 : 23: In 100 g der bei 17° gesättigten wässrigen Lösung sind 23 g wasserfreie Substanz enthalten; entsprechend heißt L 1 24 : 4: 100 g ges. Alkohollösung von 24° enthalten 4 g Substanz. Bedeutung der qualitativen Löslichkeitsangaben siehe unter Abkürzungen.

Abkürzungen (alphabetisch): Ac = Aceton; Ä oder Ae = Äther; Al = Alkohol; Alk. = Alkalien; am = amorph; Anh. = Anhydrid; aq = Aqua (H<sup>2</sup>O); b = blau; ber. = berechnet; br. = braun; D = Dampfichte (Luft = 1); dim. = dimorph; diss. = dissoziiert; Dps. = Doppelsalz; Dr. = Druck; f. = fest; fbl. = farblos; fl. = flüssig; fch. = flüchtig; g. = gelb; gegl. = geglüht; gep. = gepulvert; gf. = gasförmig; Gl. = Glühen; gr. = grün; h. = heiß; h (vor Farben) = hell; hem. = hemimorph; Hydr. = Hydrolyse; k. = kalt; Kp. = Kochpunkt; kr. oder kryst. = kristallisiert; l = löslich; Lm = Löslichkeit bei mittlerer Temperatur; met. = metallisch; nl. = nicht löslich; or. = orange; polym. = polymorph; r. = rot; R.G. = Rotglut; s. = schwarz; S. = Säure; sb. = sublimiert; Sb. = Sublimationspunkt; schm. = schmilzt od. schmelzbar; sl. = sehr löslich; Sm. = Schmelzpunkt; swl. = sehr wenig löslich; U = Umwandlungspunkt; v. = violett; Va. = Vakuum; w. = weiß; wl. = wenig löslich; zers. = zersetzlich. > = oberhalb oder größer als; < = unterhalb oder kleiner als.

Krystallsysteme: I: regulär (tesseral); II: quadratisch (tetragonal); III: hexagonal; IIIa: rhomboedrisch; IV: rhombisch; V: monoklin; VI: triklin. Krystallstrukturen:  $\square$  kub.-flächenzentriert;  $\boxplus$  kub.-raumzentriert;  $\nabla$  hex. dichteste Kugelpackung;  $\diamond$  Diamantgitter.

## I. Verschiedene Eigenschaften

### (I) Formeln, Molekulargewichte, Farbe, Krystallformen, nisse anorganischer

M. Nr.	Name	Formel	Molekulargew.	Farbe, Krystallsystem
1	<b>Aluminium (III)</b>	Al	26.97	bläul.-w. I. □
2	-alaune s. -sulfat-Dps.			
3	-bromid (6 H <sup>2</sup> O)	AlBr <sup>3</sup>	266.73	fbl. dim.
4	-carbid	Al <sup>4</sup> C <sup>3</sup>	143.87	hg.
5	-chlorid	AlCl <sup>3</sup>	133.35	fbl. III.
6	-chlorid-Hydrat	AlCl <sup>3</sup> · 6H <sup>2</sup> O	241.45	fbl.
7	-fluorid	AlF <sup>3</sup>	83.97	fbl. IIIa.
8	-fluorid-Dps.	AlNa <sup>3</sup> F <sup>6</sup>	209.97	w. V.
9	-hydroxyd	Al(OH) <sup>3</sup>	77.99	w. am., V.
10	-jodid	AlJ <sup>3</sup>	407.73	w.
11	-nitrat-Hydrat	Al(NO <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> · 9 H <sup>2</sup> O	375.18	fbl. dim. IV, V
12	-nitrid	AlN	40.98	hb.-gr.
13	-oxyd	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	101.94	w. III, I.
14	-o-phosphat (3 H <sup>2</sup> O)	AlPO <sup>4</sup>	122.01	fbl. III.
15	-sulfat	Al <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup>	342.15	w.
16	-sulfat-Hydrat	Al <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> · 18H <sup>2</sup> O	666.42	fbl. V.
17	-sulfat-Dps. (Alaune)	AlCs(SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> · 12 aq	568.1	fbl. I.
18	„ „	AlK(SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> · 12 aq	474.45	fbl. I.
19	„ „	AlNa(SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> · 12 aq	458.35	fbl. I.
20	„ „	Al(NH <sup>4</sup> )(SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> · 12 H <sup>2</sup> O	453.40	fbl. I.
21	„ „	AlRb(SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> · 12 aq	520.8	fbl. I.
22	-sulfid	Al <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	150.15	w. III?
23	<b>Ammoniak<sup>1)</sup></b>	NH <sup>3</sup>	17.032	gf.
24	<b>Ammonium</b>	NH <sup>4</sup>	18.039	—
25	-bromid	NH <sup>4</sup> Br	97.96	fbl. I. dim.
26	-carbonat, neutr.	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> · H <sup>2</sup> O	114.1	fbl.
27	-carbonat, sauer	(NH <sup>4</sup> )HCO <sup>3</sup>	79.06	fbl. IV. V.
28	-carbonat-carbamat	NH <sup>4</sup> HCO <sup>3</sup> + NH <sup>4</sup> CO <sup>2</sup> NH <sup>2</sup>	157.11	w. kryst.
29	-chlorat	NH <sup>4</sup> ClO <sup>3</sup>	101.50	fbl. V.
30	-per-chlorat	NH <sup>4</sup> ClO <sup>4</sup>	117.50	fbl. IV.
31	-chlorid	NH <sup>4</sup> Cl	53.50	fbl. I. dim.
32	-chromat, norm.	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup>	152.1	g. V.
33	-chromat, pyro- (bi-)	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	252.1	g-r. V.
34	-cyanid	NH <sup>4</sup> CN	44.05	fbl. I.
35	-fluorid, norm.	NH <sup>4</sup> F	37.04	fbl. III.
36	-fluorid, saures	NH <sup>4</sup> · HF <sup>2</sup>	57.05	fbl. IV.
37	-jodat	NH <sup>4</sup> JO <sup>3</sup>	192.96	fbl. V.
38	-jodid	NH <sup>4</sup> J	144.96	fbl. I.
39	-para-molybdat	3(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> O · 7MoO <sup>3</sup> · 4H <sup>2</sup> O	1236	fbl. V.
40	-nitrat	NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup>	80.05	fbl. IV, IIIa, Ia.

<sup>1)</sup> Deuteroammoniak, ND<sup>3</sup>, hat Sm. — 74,2 und Kp. — 30,9.

## chemischer Stoffe.

Dichten, Schmelz- und Siedepunkte, Löslichkeitsverhältnisse (I. Koppel).

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
2·70	658	2270	l: Alk., HCl, H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ; nl: HNO <sup>3</sup>	1
2·54	S: 97·1	260	sl: W.; l: Ä.; Amylalk.	2
2·36	—	—	entw. m. W. CH <sup>4</sup>	3
2·41	190(2·5Atm)	160	sl: W.	4
—	inkongr.	—	L 20: 31·4; L 98: 33·2	5
2·88	Sb. 1260	—	wl: W.; SS., Alk.	6
2·95	~ 1000°	—	L 18: 0·06; von Alk. zers.	7
2·423	—	—	L 20: 1,5·10 <sup>-4</sup> ; l: SS., Alk.	8
2·63	191	381	sl: W.; l: Al., CS <sup>2</sup>	9
—	inkongr.	—	L 25: 38·9; s. Tab. 121a; l: Aceton	10
—	—	2200	entw. m. W. NH <sup>3</sup>	11
3·96	2050°	2980	nl: W.; uneggl. l: SS.: s. Al(OH) <sup>3</sup>	12
2·59	—	—	nl: W., Essigs.; l: SS., Alk.	13
2·71	—	—	l: W.; s. Nr. 16.	14
1·62	—	—	L 10: 25·1, L 80: 42·2; s. Tab. 120.	15
1·94	—	—	L 15: 0·35; L 80: 5·21	16
1·751	—	—	L 15: 4 80; s. Tab. 121.	17
1·675	—	—	L 10: 26·9; L 30: 31·4	18
1·64	—	—	L 20: 6 19; s. Tab. 121.	19
—	—	—	—	20
1·867	—	—	L 15: 1·25.	21
2·37	1100	—	v. W. zers.	22
fl. 0°:	-77·7	-33·4	s. Tab. 21, 22, sl: CH <sup>3</sup> OH, Al. usw.	23
0·638;	—	—	—	24
—	—	—	—	25
2·39	Uwp. 138	—	L 15: 41·1, L 100: 56·1; s. Tab. 87.	26
—	—	[Zers.-p. 58	L 15: ~50; Al. zersetzt	27
1·59	—	Zers.-p. 60	L 15: 15·7; L 60: 30·0; s. Tab. 87;	28
—	—	Subl.-p. 60	nl: Al.	29
—	—	60	L 15° ~20; L 65 ~40; Al. löst Carbamat	30
—	Explod. 100	—	sl: W., verd. Al.; wl: Al.	31
1·87	Zers. b. Erh.	—	L 25: 20; wl: Al.	32
1·53; D	Uwp. 184	Subl.:	L 10: 25·0, L 100: 43·6, s. Tab. 87;	33
350°:1·01	—	335	L Al. 17: 0·67	34
1·9	Zerf. b. Erh.	—	L 30: 28·7	35
2·15	Zerf. b. Erh.	—	L 20: 26·2; l: Al.	36
D 0·79	Diss.	—	sl: W.; l: Al.	37
—	—	Subl.	L 0: 50; wl: Al.	38
1·21	—	—	l: kalt. W.: sl: warm. W.	39
3·31	Zers. 150	—	L 30: 4·2; L 100: 12·6	40
2·50	U. -17·6	Subl.	L 15: 62·5; L 110: 5: 72·4; l: Al.	41
—	—	—	l: W, SS., Alk.	42
1·73	Uwp: 32; 84; 125; Smp. 165	Zers. 200	L 12: 60; s. Tab. 87; L Al. 20·5: 3·7	43

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
	<b>Ammonium</b>			
1	-nitrat-sulfat (Leunasalpeter)	$2(\text{NH}^+)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}^+)\text{SO}_4$	292·2	fbf. IV.
2	-nitrit	$\text{NH}^+\text{NO}_2$	64·05	schwach hg. kr.
3	-ortho-phosphat, prim.	$\text{NH}^+ \cdot \text{H}^+\text{PO}_4$	115·10	fbf. II.
4	„ „ „ sec.	$(\text{NH}^+)\text{HPO}_4$	132 13	fbf. V.
5	„ „ „ tert.	$(\text{NH}^+)\text{PO}_4 \cdot 3\text{aq}$	203·22	fbf. kryst.
6	-phosphit, sauer	$(\text{NH}^+)\text{H}^+\text{PO}_3$	99·10	fbf. V.
7	-phosphor-molybdat s.	Molybdänsäurephosphat]		—
8	-rhodanid	$\text{NH}^+\text{CNS}$	76·12	fbf. V.
9	-sulfat, norm.	$(\text{NH}^+)\text{SO}_4$	132 15	fbf. IV.
10	-sulfat, sauer	$(\text{NH}^+)\text{HSO}_4$	115·13	fbf. IV.
11	-per-sulfat	$(\text{NH}^+)\text{S}_2\text{O}_8$	228 22	fbf. V.
12	-sulfid, sauer	$(\text{NH}^+)\text{HS}$	51·12	fbf. IV.
13	-sulfid, norm.	$(\text{NH}^+)\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	134·19	fbf. V.
14	-thiosulfat	$(\text{NH}^+)\text{S}_2\text{O}_3$	148·22	fbf. V.
14a	-meta-vanadat	$\text{NH}^+\text{VO}_3$	117	w. kryst.
14b	-para-wolframat	$3(\text{NH}^+)\text{O} \cdot 7\text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1884	fbf. dim. IV, VI
15	<b>Antimon (III, V) (I)</b>	Sb	121·76	grau IIIa; g. I
16	-(3)-bromid	$\text{SbBr}_3$	361·6	fbf. IV.
17	-(3)-chlorid	$\text{SbCl}_3$	228·2	fbf. IV.
18	-(3)-oxy-chlorid	$\text{SbOCl}$	173·3	w. IIIa od. V?
19	-(5)-chlorid	$\text{SbCl}_5$	299·1	fbf. fl.
20	-(3) fluorid	$\text{SbF}_3$	178·8	fbf. IV; dim?
21	-(3)-fluorid-Dps ( $\text{NH}^+$ )	$\text{Sb}(\text{NH}^+)\text{F}_3$	252·9	fbf. IV.
22	-(3)-fluorid-Dps (Na)	$\text{SbNa}_2\text{F}_6$	304·8	fbf. IV.
23	-(5) fluorid	$\text{SbF}_5$	216·8	fbf. fl.
24	-hydroxyde (Säuren)	—	—	—
25	Antimonige S., ortho-	$\text{Sb}(\text{OH})_3$	172·8	w. amorph.
26	Antimonsäure <sup>1)</sup>	$\text{Sb}(\text{OH})_5 \cdot x \text{aq}$	—	w. amorph.
27	-(3)-jodid	$\text{SbJ}_3$	502·6	{ r. III; stab. g. IV; metast.
28	-(3)-oxyd	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	291·6	w. I u. IV.
29	-(3,5)-oxyd	$\text{Sb}_2\text{O}_4$	307·6	w.
30	-(5)-oxyd	$\text{Sb}_2\text{O}_5$	323·6	w-g.
31	-säuren s. Hydroxyde	—	—	—
32	-(3)-sulfid	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	339·8	or. od. r; am. viol. s. IV.
33	-(5)-sulfid	$\text{Sb}_2\text{S}_5$	404·0	or. am.
34	-tartrat-Dps. (Breachweinstein)	$\text{SbO} \cdot (\text{C}^+\text{H}^+\text{O}^-\text{K}) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	333·8	fbf. IV.
35	-wasserstoff	$\text{SbH}_3$	124·8	fbf. gasf.

<sup>1)</sup> Salze d. Oxy- u. Sulfosäuren s. K u. Na.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760)° C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
1·68	310	—	sl: W unt. Zers.	1
—	inkongr. Zers.	—	sl: W., Al., CH <sup>3</sup> OH; wl: Ae	2
1·79	—	—	L 18: 26; L 90: 59	3
1·62	Zers.	—	L 10: 38·6, m. Temp. stark steigend	4
—	—	—	L 25: 19·0	5
—	~123	Zers. 145	L 0: 63; L 15: 65·5	6
—	—	—	—	7
1·31	149 <sup>1)</sup>	—	L 0: 55; L 20: 62; l: Al., Pyridin	8
1·77	513	Zers.	L 10: 42 2, L 100: 50·8, s. Tab. 87; wl: Al.	9
1·81	147	490	L ? : 50; wl: Al.	10
—	Zers. b. Erh.	—	L 0: 36·7	11
D 57: 0 89]	120° (Dr)	—	l: W., Al.	12
—	Sb. 150	—	L 20: 37·8; L 60: 50·9; L 100: 60·4	13
—	Zers. 150	—	sl: W.	14
2·33	Zers. b. Erh.	—	L 15: 0·51; swl: Al (90%) Methylal., A, Ac.	14a
—	—	—	Lm: 4·1	14b
6·69	630	1635	nl: HF, HCl, verd. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> , Alk.; l: Königsw., HNO <sup>3</sup> + Weins.	15
4·15	96	288	W. zers.; l: konz. HCl, Weins.	16
3·06	73·2	220	l: wenig W., konz. HCl; viel W., zers.	17
—	Zers. 170	—	nl: W., Al., Ae.; l: HCl, Weins., OS <sup>2</sup>	18
2·33	+ 2·0	(68): 102	W. zers.; l: konz. HCl, Weins.	19
4·38	292	—	L 20: 81·6; L 30: 84·9	20
—	subl. u. Zers.	—	Lm: 52	21
—	—	—	Lm: 6·7	22
2·99	7	150	sl: W.	23
—	—	—	—	24
—	—	—	nl: W., Al.; l: Säuren, Alk.	25
Gel.	—	—	Je nach Bereitung in W. wl od. l; l: Alk.	26
4·85	170	~400	} W. zers., l: konz. HCl, HJ	27
4·79	—	—		
I: 5·20;	656	1456	nl: W., Al.; l: konz. HCl, Weins.	28
IV: 5·67	—	—	—	—
7·5	n. schm.	n. flich.	nl: W., Al.; wl: SS.; l: Alk.	29
5·2 <sup>2)</sup>	Zers. 300	—	nl: W.; l: HCl, KOH.	30
—	—	—	—	31
4·12	} 548	dest. unzers.	L 18; 1·7·10 <sup>-4</sup> ; l: HCl, NH <sup>4</sup> SH.	32
4·28				
4·65				
—	—	—	nl: W.; l: Alk., NH <sup>4</sup> SH.	33
2·60	Zers. b. Erh.	—	L 21: 7·3; L 100: 26·3, s. Tab. 153; nl: Al.	34
fl. — 25:	—90	—17	1 Vol. SbH <sup>3</sup> wird gelöst von 5 Vol. W., <sup>1</sup> / <sub>15</sub> V. Al., <sup>1</sup> / <sub>120</sub> Vol. CS <sup>2</sup> (0°).	35

<sup>1)</sup> Schmelze enthält CS(NH<sup>2</sup>)<sup>2</sup>. <sup>2)</sup> Wechselnd nach Glühbeding.

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
1	Argon (0) (I)	Ar	39·94	tbl. gasf.; f. □
2	Arsen (III, V)	As	74·91	grau (met.) IIIa g (nichtmet.) I.
3	- (3)-bromid	AsBr <sup>3</sup>	314·67	tbl. Prism.
4	- (3)-chlorid	AsCl <sup>3</sup>	181·29	tbl. fl.
5	- (3)-fluorid	AsF <sup>3</sup>	131·91	tbl. fl.
6	- (5)-fluorid	AsF <sup>5</sup>	169·91	tbl. gasf.
7	- (3)-jodid	AsJ <sup>3</sup>	455·67	r. III.
8	- (3)-oxyd	As <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	197·82	w. I., IV., am
9	- (5)-oxyd	As <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	229·82	w. am.
10	-säure <sup>1)</sup> , ortho-	H <sup>2</sup> AsO <sup>4</sup> · ½H <sup>2</sup> O	151·0	tbl. kryst.
11	„ „ meta-	HAsO <sup>3</sup>	123·92	w. kryst.
12	„ „ pyro-	H <sup>4</sup> As <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	265·86	tbl. kryst.
13	-sulfid (Realgar)	As <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	213·96	{ r. V.; } dim.- { s. } enant.
14	- (3)-sulfid (Auripig-	As <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	246·03	g. V.; g am.
15	- (5)-sulfid [ment]	As <sup>2</sup> S <sup>5</sup>	310·17	g.
16	-wasserstoff	AsH <sup>3</sup>	77·93	tbl. gasf.
17	Aurl-, Auro — s. Gold-			
18	Barium (II) (I)	Ba	137·36	w. I. □
19	-bromat	Ba (BrO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O	411·3	tbl. kryst.
20	-bromid	BaBr <sup>2</sup> · 2H <sup>2</sup> O	333·3	tbl. IV.
21	-carbide	BaC <sup>2</sup>	161·4	grau. kryst.
22	-carbonat	BaCO <sup>3</sup>	197·4	w. IV, III, I.
23	-chlorat	Ba(ClO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · H <sup>2</sup> O	322·3	tbl. V.
24	-per-chlorat	Ba(ClO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> · 3 aq	390·4	tbl. III.
25	-chlorid	BaCl <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O	244·4	tbl. IV.
26	-chromat	BaCrO <sup>4</sup>	253·4	g. IV.
27	-cyanid	Ba(CN) <sup>2</sup> · 2H <sup>2</sup> O	225·4	tbl.
28	-fluorid	BaF <sup>2</sup>	175·4	w. am.
29	-hydroxyd	Ba(OH) <sup>2</sup> · 8H <sup>2</sup> O	315·5	w. II.
30	-jodat	Ba (JO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · H <sup>2</sup> O	505·3	tbl. V.
31	-jodid	BaJ <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O	427·3	tbl. IV.
32	-manganat	BaMnO <sup>4</sup>	256·3	gr. III.
33	-per-manganat	Ba(MnO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>	375·3	s.-r. IV.
34	-nitrat	Ba(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	261·4	tbl. I.
35	-nitrit (1 H <sup>2</sup> O)	Ba(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> · H <sup>2</sup> O	247·4	tbl. III.
36	-oxyd	BaO	153·4	w. I, III.
37	-per-oxyd [(8 H <sup>2</sup> O)]	BaO <sup>3</sup>	169·4	w. am.
38	-per-oxyd-Hydrat	BaO <sup>3</sup> · 8 H <sup>2</sup> O	313·6	tbl. III.

<sup>1)</sup> Salze s. bei den Basen.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
fl.(-183°) 1-38;	-190	-185.8	1 Vol. W. löst b. 0° 0.058, bei 50° 0.026 Vol. Ar. [dieren	1
5-72	817° (Dr)	Sb. 630	nl. W., SS.; HNO <sup>3</sup> und Königsw. oxy-	2
2-0	—	—	nl.: W., sl: CS <sup>2</sup> .	
3-66	31	221	W. zers., l: HCl.	3
2-16	-13	130	W. zers.; l: HCl.	4
2-70	—	63	W. zers.; l: Bzl., Al., Ae.	5
fl. 2-33	-80	-53	l: Al., Ae., Bzl.	6
4-39	141	~400	wl: W; l: Al., Ae., CS <sup>2</sup> , Bzl.	7
(I):3-86	Subl.	—	L 2: 1-2, L 40: 2-9 (Form I), siehe Tab.	8
(IV):4-0; am: 3-7]			127; Am. As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> stärker l; l: HCl.	
4-09	Zers. b. R.G.	—	W. löst zu H <sup>3</sup> AsO <sup>4</sup> .	9
—	inkongr.	—	LO: 81.0, L 100: 94.4.	10
—	Zers. b. R.G.	—	W. löst zu H <sup>3</sup> AsO <sup>4</sup> .	11
—	—	—	W. löst zu H <sup>3</sup> AsO <sup>4</sup> .	12
3-51	U.: 267	} 565	nl: W., verd. SS.; l: Sulfide, Alk.	13
3-20	Sm : 320		L 18: 5-17 · 10 <sup>-5</sup> ; l: Alk.	14
3-46	310	707	LO: 1.4 × 10 <sup>-4</sup> ; wl, verd. SS.; l: Alk.	15
—	l. schmelzb.	diss.500	1 Vol. lösl. i. 5 Vol. k. W.	16
D 2, 695	-114	-55		17
3-7	710	1537	Zers. W.	18
3-82	Zers. 260	—	L 10: 0.44; L 100: 5.12.	19
3-83	(anh.) ~850	—	L 20: 51.0; L 100: 59.8.	20
3-75	—	—	Gibt m. W. C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> .	21
4-3	Up: 811; 982; Sm:] ~1740	—	L 13: 1.62 · 10 <sup>-3</sup> ; L 25: 3.5 · 10 <sup>-3</sup> ; nl: Al.	22
3-18	414	—	L 10: 21.2; L 100: 51.3; wl: HCl;	23
2-74	505	—	l: W., Al. [nl: Al.	24
3-10	(anh.) 960	—	L 10: 25.0; L 100: 37.0, s. Tab. 108;	25
4.5-4.6	—	—	L 16: 3.37 · 10 <sup>-4</sup> ; L 28: 4.36 × 10 <sup>-4</sup> .	26
—	—	—	L 14: ~44; L Al (70%) 14: ~15.	27
4-83	1353	2260	L 9.5: 0.16; L 26: 0.16; l: HF, NH <sup>4</sup> Cl.	28
2-16	Kongr. 78;	—	L 10: 2.17; L 78: 48.65, s. Tab. 109;	29
(anh.)	Anh. schm. unzers.]	—	wl: Al.	
5-23	Zers. b.Erh.	—	L 10: 0.014; L 100: 0.196; l: HCl,	30
(anh.) 5-15]	740	—	HNO <sup>3</sup> .	
4-9	—	—	L 40: 69.6; L 100: 72.9; L Al 15: 1.07.	31
3-77	—	—	wl: W.; l: SS.	32
3-24	592	—	wl: W.	33
3-17	(anh.) 220	—	L 10: 6.5; L 100: 25.5; s. T. 111, nl: Al.	34
(I) 5-72;	sehr hoch	—	L 20: 38.6; L 80: 67.3; l: Al.	35
(III) 5-32]		—	l. zu Ba(OH) <sup>2</sup> .	36
5-43	Rotgl. zers.	—	Zers. sich mit W.	37
2-29	—	—	Zers. sich mit W.; nl: Al., Ae.	38

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
<b>Barium</b>				
1	-phosphat, sec. ortho.	BaHPO <sup>4</sup>	233·5	w. IV.
2	- " , tert. "	Ba <sup>2</sup> (PO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>	602·3	w. I.
2 <sub>a</sub>	-rhodanid	Ba(CNS) <sup>2</sup> · 3H <sup>2</sup> O	307·6	w. Ndln.
2 <sub>b</sub>	-silicofluorid	BaSiF <sub>6</sub>	279·42	fbl. kryst.
3	-sulfat	BaSO <sup>4</sup>	233·5	w. IV, V.
4	-per-sulfat	BaS <sup>2</sup> O <sup>8</sup> · 4 H <sup>2</sup> O	401·6	w. V.
5	-sulfid	BaS	169·5	w. I.
6	-sulfit	BaSO <sup>3</sup>	217·5	fbl.
7	-thiosulfat (1 H <sup>2</sup> O)	BaS <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	249·5	w. IV.
<b>Beryllium (II) (I)</b>				
8	-bromid	Be	9·02	w. III. ▽
9	-chlorid	BeBr <sup>2</sup>	168·86	w. Kryst.-Nadl.
10	-fluorid-Dps (K)	BeCl <sup>2</sup> · 4 H <sup>2</sup> O	152·0	w. V.
10 <sub>a</sub>	-jodid	BeK <sup>2</sup> F <sup>4</sup>	163·2	fbl. IV.
11	-nitrat	BeJ <sup>2</sup>	262·86	w. Nadl.
12	-oxyd	Be(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> · 4H <sup>2</sup> O	205·12	w. kryst.
13	-sulfat (4 H <sup>2</sup> O)	BeO	25·02	w. III.
14		BeSO <sup>4</sup> · 4 H <sup>2</sup> O	177·16	w. II.
<b>Blei (II, IV) (I) <sup>1)</sup></b>				
15	-(2)-azid	Pb	207·22	grau. I. ☐
16	-(2)-bromid	Pb(N <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	291·2	fbl. Prism.
17	-(2)-carbonat, norm.	PbBr <sup>2</sup>	367·0	fbl. IV.
18	-(2)-carbonat, bas. [2	PbCO <sup>3</sup>	267·2	fbl. IV.
19		PbCO <sup>3</sup> · Pb(OH) <sup>2</sup>	775·6	w. am.
20	-(2)-chlorat	Pb(ClO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	374·1	w. V.
21	-(2)-chlorid	PbCl <sup>2</sup>	278·1	fbl. IV.
22	-(4)-chlorid	PbCl <sup>4</sup>	349	g. fl.
23	-(2)-chromat	PbCrO <sup>4</sup>	323·2	g. V., trim.
24	-(2)-fluorid	PbF <sup>2</sup>	245·2	fbl. IV, I.
25	-(2)-hydroxyd	Pb(OH) <sup>2</sup>	241·2	w. am.
26	-(2)-hydroxyd	3 PbO · H <sup>2</sup> O	687·6	fbl. I.
27	-(2)-jodid	PbJ <sup>2</sup>	461·0	g. 6-eck. Bl.
28	-(2)-nitrat	Pb(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	331·2	fbl. I., V.
29	-(2)-oxyd (Glätte)	PbO	223·2	{ g. IV. r. III.
30	-(2,4)-oxyd (Mennige)	Pb <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	685·6	r., Prismen
31	-(4)-oxyd	PbO <sup>2</sup>	239·2	br. kryst.
32	-(2)-phosphat	Pb <sup>2</sup> (PO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>	811·7	w. am.
33	-(2)-sulfat	PbSO <sup>4</sup>	303·3	w. IV, V.
34	-(4)-sulfat	Pb(SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>	399·3	w. kryst.
35	-(2)-sulfid	PbS	239·3	s. I.
36	-(2)-thiosulfat (0 H <sup>2</sup> O)	PbS <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	319·3	w. kryst.

<sup>1)</sup> Uranblei (RaG) hat A.-G.: 206·0 u. sp. G. = 11·278.  
 Thoriumblei (ThD) „ „ 208·0 „ „ „ = (11·38).

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
—	—	—	wl: W; l: SS. u. NH <sup>4</sup> Cl.	1
4·1	—	—	nl: W; l: SS.	2
4·28	—	—	sl: W., Al., Methylal. L 25: 62·7	2a
4·5	Up: 1150; Smp: 1580	—	L 16 = 0,019; L 25 = 0,025; wl: Al.	2b
—	Zers. b. Erh.	—	L 18: 2·8 × 10 <sup>-4</sup> ; L 100: 3·9 × 10 <sup>-4</sup> ; s. Tab. 110; l: konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	3
4·25	—	—	L 0: 28; h. W. zers.	4
—	—	—	W. zers.; nl: Al.	5
1 aq: 3·5	Zers. b. Erh.	—	L 20: 0·02; L 80: 0·002; l: SS.	6
—	—	—	L m: 0·2.	7
1·86	1280	2970	nl: W.; l: HCl, Alk.	8
—	(1·5 A) 490	Sb. 473	sl: W., Al., Ae.	9
(anh.)1·90	(anh.)404	488	sl: W., Al., Ae.	10
—	RG	—	L 20: 2.	10a
4·20	480	Sb. 488	sl: W., Al., Ae.	11
—	61 (kongr.)	—	L 15: 51·2; L 50: 58·6. s. Tab. 95a.	12
3·06	~2530	—	nl: W.; l: SS., Alk.	13
1·71	—	—	L 25: 8·2; L 107: 53·6.	14
11·34 [U.	160; Sm: 327	1755	nl: W., HCl, H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ; l: HNO <sup>3</sup> .	15
—	s. explos.	—	wl: k. W.; L 100: ~0·05.	16
6·61	370	—	L 15: 0·73; L 100: 4·5; nl: Al.	17
6·4—6·6	diss. b. 300°	—	L 20: 1·5 × 10 <sup>-4</sup> ; nl: Al.	18
—	diss. ~180°	—	nl: W., Al.	19
3·89	Zers. b. Erh.	—	(1 H <sup>2</sup> O) L 18: 60·2; l: Al.	20
5·91 <sup>1)</sup>	500	~900°	L 15: 0·91; L 100: 3·2, s. Tab. 124, 125.	21
fl: 3·18	—15	105zers.	wird v. W. zers.; l: konz. HCl.	22
6·12	844	—	L 18: ~1 × 10 <sup>-2</sup> ; l: SS., Alk.	23
8·24	~840	1285	L 26·6: 6·8 × 10 <sup>-2</sup> ; l: HCl, HNO <sup>3</sup> .	24
—	Zers. b. Erh.	—	swl: W.; l: SS., Alk.	25
7·6	Zers. b. Erh.	—	L 18: 0·01; l: SS., Alk. [KJ-Lsg.	26
6·1	412	~900	L 15: 0·06; L 100: 0·43; nl: Al.; sl:	27
4·5	zers. v.	—	L 10: 30·8; L 100: 56; L Al. (45%)	28
—	~200° ab	—	22: 8·1; s. Tab. 126.	
g. 9·7	880	1470	} L 20: 1·7 × 10 <sup>-2</sup> ; l: SS., Alk.	29
r. 9·4	U. in g: 489	—		
9·07	diss. b. Erh.	—	nl: W.; wird v. HNO <sup>3</sup> u. Alk. zers.	30
(kr)9·5	diss. b. Erh.	—	swl: W.; wl: SS.	31
—	l. schmelzb.	—	L 20: 1·3 × 10 <sup>-5</sup> ; l: SS., Alk.	32
6·06	Up: 850; Sm: ~1100	—	L 17: 4·0 × 10 <sup>-3</sup> ; L 33: 4·4 × 10 <sup>-3</sup> ; s. Tab. 125a; l: Alk.; nl: Al.	33
—	—	—	wird v. W. zers., l: verd. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	34
7·1;(kr)	1110	—	(gefällt) L 18: 8·6 × 10 <sup>-5</sup> ; (kryst.)	35
7·6	—	—	L 18: 2·8 × 10 <sup>-5</sup> .	
—	Zers. b. Erh.	—	Lm: 0·03; sl: Thiosulfatlösung.	36

<sup>1)</sup> Uranbleichlorid hat d = 5·88.

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
1	<b>Bor (III) (I)</b>	B	10-82	br. am. <sup>1)</sup>
2	-bromid	BBr <sup>3</sup>	250-58	fbl. fl.
3	-carbid	B <sup>2</sup> C	76-92	s. kryst.
4	-chlorid	BCl <sup>3</sup>	117-20	fbl. fl.
5	-fluorid	BF <sup>3</sup>	67-82	fbl. gf.
6	-fluorid-Dps. (NH <sup>4</sup> )	BF <sup>4</sup> (NH <sup>4</sup> )	104-87	fbl. IV; I.
7	- " " (K)	BF <sup>4</sup> K	125-92	fbl. IV; I.
8	-jodid	BJ <sup>3</sup>	391-58	fbl. kryst.
9	-nitrid	BN	24-82	w. am.
10	-oxyd	B <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	69-64	fbl. kryst.
11	-säure, ortho- <sup>2)</sup> (0H <sup>2</sup> O)	H <sup>3</sup> BO <sup>3</sup>	61-84	fbl. VI.
12	-sulfid	B <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	117-85	w. Ndlm.
13	-wasserstoff	B <sup>2</sup> H <sup>6</sup>	27-69	fbl. gf.
14	- " "	B <sup>4</sup> H <sup>10</sup>	53-36	fbl. gf.
15	<b>Brom (I) (I)</b>	Br	79-92	rbr-s. fl.
16	-fluorid	BrF <sup>3</sup>	136-916	fl. kryst.
17	-säure	HBrO <sup>3</sup>	128-93	fbl. <sup>3)</sup>
18	-wasserstoff	HBr	80-93	fbl. gf.
19	<b>Cadmium (II) (I)</b>	Cd	112-41	grau, III. ▽
20	-bromid (4, 1 H <sup>2</sup> O)	CdBr <sup>2</sup>	272-2	w. kryst.
21	-carbonat	CdCO <sup>3</sup>	172-4	w. IIIa.
22	-chlorid (4, 2½, 1H <sup>2</sup> O)	CdCl <sup>2</sup>	183-3	fbl. Blättch.
23	-chlorid-Hydrat	CdCl <sup>2</sup> · 2-5 H <sup>2</sup> O	228-4	fbl. V.
23a	-cyanid Dps (K)	CdK <sup>2</sup> (CN) <sup>4</sup>	294-6	fbl. I.
24	-fluorid (0 H <sup>2</sup> O)	CdF <sup>2</sup>	150-4	w. I.
25	-hydroxyd	Cd(OH) <sup>2</sup>	146-4	w. am. od. III.
26	-jodid (0 H <sup>2</sup> O)	CdJ <sup>2</sup>	366-2	w. III.
27	-nitrat-Hydrat (4H <sup>2</sup> O)	Cd(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · 4 aq	308-5	fbl. Säulen
28	-oxyd	CdO	128-4	br. I.
29	-sulfat (7- <sup>8</sup> / <sub>3</sub> -1 H <sup>2</sup> O)	CdSO <sup>4</sup>	208-5	fbl. IV.
30	-sulfat-Hydrat	CdSO <sup>4</sup> · <sup>8</sup> / <sub>3</sub> H <sup>2</sup> O	256-5	fbl. V.
31	-sulfid	CdS	144-5	g. III.
32	<b>Caesium (I)</b>	Cs	132-91	w. I. □
33	-carbonat	Cs <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	325-8	fbl. kryst.
34	-chlorid	CsCl	168-4	fbl. I. □ □
35	-hydroxyd	CsOH	149-9	fbl. dim.
36	-nitrat	CsNO <sup>3</sup>	194-9	fbl. III, I.
37	-sulfat	Cs <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	361-9	fbl. IV, III.
38	<b>Calcium (II) (I)</b>	Ca	40-08	w. I. □; III.
38a	-arsenat	[Ca <sup>2</sup> (AsO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> · 3H <sup>2</sup> O	452-2	w. Pulv.
39	-bromid (6-4 H <sup>2</sup> O)	CaBr <sup>2</sup>	199-92	fbl. kryst.

<sup>1)</sup> Rein kryst. noch nicht bekannt.

<sup>2)</sup> Salze s. b. d. Basen.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
kr. 3-3	2300	—	nl: W.; oxyd. v. HNO <sup>3</sup> , Königsw.	1
2-65	-46	90	W. zers.; l: CCl <sup>4</sup> .	2
2-51	—	—	nl: SS; l: schmelz. Alk.	3
1-35	-109	+12·5	W. zers.; desgl. Al.	4
(fl) 1-58	-128	-101	W. zers.; l: konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	5
1-85	U: 236	—	L 16: 20; L 100: ~49; l: Al.	6
2-56	530	—	L 20: 0·45; L 100: 5·9; wl.: Al.	7
3-3	43	210	W. zers.; l: CS <sup>2</sup> , Bzl.	8
2-25	~2730	Subl.	nl: W.; HCl, HF, H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> zers. b. 200°.	9
1-84	294	—	W. löst zu Borsäure; l: Al.	10
1-46	Zers. b. Erh.	—	L 0: 2·59; L 100: 28·1, s. Tab. 119; l: Al., Glyc.	11
1-55	310	—	W. u. Al. zers.; l: PCl <sup>3</sup> .	12
(fl) 0-45	-165·5	-92·5	W. zers.	13
(fl) 0-59	-120	+17·6	W. zers.	14
3-14	-7·3	58·7	L 0: 4·0; L 20: 3·46; L 50: 3·41, s. Tab. 25; l: Al., Ae, CS <sup>2</sup> .	15
3-23	8·8	127	W. zers.	16
—	—	—	sl: W.	17
(fl) 2-16	-87·0	-66·8	1 Vol. W. löst 580 Vol. (10°), 345 Vol. (100°), s. Tab. 20; l: Al.	18
8-64	321	767	nl: W.; l: HCl, H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> , HNO <sup>3</sup> .	19
5-19	568	~810	(4 H <sup>2</sup> O) L 18: 48·8; (1 H <sup>2</sup> O) L 100: 61·6; L Al. 15: 20·9.	20
4-26	Zerf. b. Erh.	—	wl: W.; l: SS.	21
4-05	568	~900	sl: W., s. Hydrat; L Al. 15·5: 1·5.	22
3-33	Up(tnlH <sup>2</sup> O) : 34	—	(2·5 H <sup>2</sup> O) L 0: 47·4; (1 H <sup>2</sup> O) L 100: 59·5, s. Tab. 115; l: Al.	23
1-85	schm.	—	Lm: 25; wl: Al	23a
6-1	1100	1748	L 25: ~4·3; l: HF.	24
4-79	Zerf. b. Erh.	—	L 25: 2·6 × 10 <sup>-4</sup> ; l: SS, NH <sup>3</sup> .	25
5-67	387	~710	L 18: 46·0; L 100: 56·1.	26
2-46	60; Anh. ~350]	—	L 0: 52·3; L 60: 76·6; s. T. 117, l: Al.	27
8-15	diss. ~900	sb. 1390	wl: W., s. Hydroxyd.	28
4-69	1000	—	s. Hydrat; nl: Al. [37·7, s. T. 116.	29
3-1	U (1 aq) 74	—	L 15: 43·2; L 60: 45·0; (1 H <sup>2</sup> O) L 100.	30
4-8	(Dr) ~1750	—	L 18: 1·3 × 10 <sup>-4</sup> ; l: SS.; nl: Al.	31
1-87	28·5	670	Zers. W.	32
—	Rotglut	—	sl: W.; L Al. 19: 10·0; L Al. 80: 16·7.	33
3-99	645	1300	L 10: 63·5; L 100: 73·0; l: Al.	34
3-68	272	—	sl: W.; l: Al.	35
3-68	Up: 161; Sm: 414]	—	L 10: 18·0; L 100: 66·3; wl: Al.	36
4-24	1019	—	L 10: 63·4; L 100: 68·9; nl: Al.	37
1-54	U 450; Sm 851	1240	Zers. W.	38
—	—	—	wl: W., l: HCl. — Bei RG nicht Zers.	38a
3-35	760	810	(6 H <sup>2</sup> O): L 20: 58·8; l: Al.	39

<sup>3)</sup> Nur in Lsg. bis 50% bekannt.

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
<b>Calcium</b>				
1	-carbid	$\text{CaC}^2$	64·07	fbl. kryst.
2	-carbonat	$\text{CaCO}^3$	100·07	w. IIIa, IV.
3	-chlorid (6, 4, 2, $1\text{H}^2\text{O}$ )	$\text{CaCl}^2$	110·99	w. kryst.
4	-chlorid-Hydrat	$\text{CaCl}^2 \cdot 6 \text{H}^2\text{O}$	219·05	fbl. III.
5	- <i>hypo</i> -chlorit <sup>1)</sup>	$\text{Ca}(\text{ClO})^2 \cdot 3 \text{H}^2\text{O}$	197·03	fbl. kryst.
6	-chromat	$\text{CaCrO}^4 \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$	192·1	g. IV, V.
7	-cyanamid	$\text{CaCN}^3$	80·09	fbl.
8	-fluorid	$\text{CaF}^2$	78·07	fbl. I.
9	-hydrid	$\text{CaH}^2$	42·09	w. kryst.
10	-hydroxyd ( $0 \text{H}^2\text{O}$ )	$\text{Ca}(\text{OH})^1$	74·09	w. III. am.
11	-jodid ( $6 \text{H}^2\text{O}$ )	$\text{CaJ}^2$	293·91	w. kryst.
12	- <i>per</i> -manganat ( $5\text{H}^2\text{O}$ )	$\text{Ca}(\text{MnO}^4)^2 \cdot 5 \text{aq}$	367·97	r-s. kryst.
12a	-molybdat	$\text{CaMoO}^4$	200·1	fbl. II.
13	-nitrat ( $4 \text{H}^2\text{O}$ )	$\text{Ca}(\text{NO}^3)^2 \cdot 4 \text{H}^2\text{O}$	236·13	fbl. V.
14	-oxyd	$\text{CaO}$	56·07	fbl. I, am.
15	- <i>per</i> -oxyd	$\text{CaO}^2$	72·07	w.
16	-phosphat, meta-	$\text{Ca}(\text{PO}^3)^2$	198·15	w.
17	„ ortho, prim.	$\text{Ca}(\text{H}^1\text{PO}^4)^2 \cdot \text{aq}$ .	252·20	w. IV.
18	„ „ sec.	$\text{CaHPO}^4 \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$	172·14	w. III, V.
19	„ „ tert.	$\text{Ca}^1(\text{PO}^4)^2$	310·29	w. am.
20	-phosphid	$\text{Ca}^3\text{P}^2$	182·29	r-br. kryst.
21	-silicat, meta-	$\text{CaSiO}^2$	116·13	w. V. dim.
22	-sulfat (Anhydrit)	$\text{CaSO}^4$	136·14	w. IV, V.
23	-sulfat-Hydrat (Gips)	$\text{CaSO}^4 \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$	172·16	fbl. V.
24	-sulfid, prim.	$\text{Ca}(\text{SH})^2 \cdot 6 \text{H}^2\text{O}$	214·29	fbl. Prism.
25	„ sec.	$\text{CaS}$	72·14	w. I.
26	-sulfit ( $0, 2 \text{H}^2\text{O}$ )	$\text{CaSO}^3 \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$	156·16	w.
27	-thiosulfat ( $6 \text{H}^2\text{O}$ )	$\text{CaS}^2\text{O}^3 \cdot 6 \text{H}^2\text{O}$	260·27	fbl. VI.
28	-wolframat	$\text{CaWO}^4$	288·1	fbl. II.
29	<b>Cassiopeum (III)</b>	<b>Cp</b>	175·0	—
30	<b>Cer (III, IV) <sup>Ⓢ</sup></b>	<b>Ce</b>	140·13	grau I. dim. $\square \nabla$
31	-(3)-carbonat ( $5 \text{H}^2\text{O}$ )	$\text{Ce}^2(\text{CO}^3)^3 \cdot 5 \text{H}^2\text{O}$	550·5	w. Prism.
32	-(3)-chlorid ( $7 \text{H}^2\text{O}$ )	$\text{CeCl}^3$	246·6	w. kryst.
33	-(3)-nitrat-Hydrat	$\text{Ce}(\text{NO}^3)^3 \cdot 6 \text{H}^2\text{O}$	422·3	fbl. kryst.
34	-(4)-nitrat-Dps. ( $\text{NH}^4$ )	$\text{Ce}(\text{NH}^4)^2(\text{NO}^3)^2$	548·3	g-r. V.
35	-(4)-oxyd	$\text{CeO}^2$	172·2	gelbl.-w. I. od. am.
36	-(3)-phosphat	$\text{CePO}^4$	235·2	g. IV.
37	-(3)-sulfat (12, 9, 8, 5, $4 \text{H}^2\text{O}$ )	$\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 8 \text{H}^2\text{O}$	712·7	w. IV.
38	-(4)-sulfat ( $4 \text{H}^2\text{O}$ )	$\text{Ce}(\text{SO}^4)^2 \cdot 4 \text{H}^2\text{O}$	404·4	g. IV.

<sup>1)</sup> Handels-Chlorkalk ist  $\text{CaO} \cdot 3 \text{Cl} \cdot \text{Ca} \cdot \text{OCl} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ .

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
2-22	2300	—	Liefert m. H <sup>2</sup> O: C <sup>3</sup> H <sup>2</sup> .	1
(IIIa):	1339	—	(IIIa) L 18: 1·3 × 10 <sup>-3</sup> ; (IV) L 18:	2
2-71	(1025 Atm.)	—	1·5 × 10 <sup>-3</sup> ; s. Tab. 104.	3
2-15	774	—	s. Hydrat; L Al. 20: 19·7; l: Methylalk.	4
1-65	29-5	—	(6 H <sup>2</sup> O): L 20: 42·7; (4 H <sup>2</sup> O): L 40:	5
—	—	—	53·5; s. Tab. 98.	6
—	—	—	L 0: 21-8	7
—	(0H <sup>2</sup> O): RG	—	L 20: 14·2; (Anh.): L 20: 2-2.	8
—	~1190	—	Wird v. h. W. zers.	9
3-16	1403	2500	L 15-5: 3·7 × 10 <sup>-3</sup> ; l: SS.	10
1-7	816(870mm)	—	Wird v. W. zers.	11
2-08;	Zerf. b. Erh.	—	L 15: 0-13; L 95: 0-058; s. Tab. 99,	12
kr. 2-24	—	—	100; l: SS., Glyc. + H <sup>2</sup> O.	12a
3-96	740	—	(6 H O): L 20: 67·1; l: Al.	13
—	Anh. schm.	—	L 0: 28.	14
—	—	—	wl: W.; l: SS	15
1-82;	42-5;(Anh.)	—	L 18: 54-8; L 42-5: 69-5, s. Tab. 103.	16
Anh: 2-4	561	—	s. Hydroxyd.	17
3-2-3-4	2572	—	wl: W., l: SS.	18
—	Zerf. b. Erh.	—	nl: W., SS.	19
—	975	—	Wird v. W. zers.; l: SS.	20
2-04-2-7	—	—	L 24-5: 0-02; L 60: 0-11; l: NH <sup>4</sup> -citrat.	21
2-32	—	—	Wird v. W. zers., l. SS.	22
3-07	1730	—	Wird v. W. u. SS. zers.	23
2-51	—	—	nl: W., SS.	24
2-92	1510	—	s. Hydrat.	25
2-97	U: 1193: Sm ; 450]	—	L 10: 0-19; s. Tab. 101, 102; nl: Al.	26
2-32	—	—	L m: ~80; sl: Al.	27
—	—	—	L 10: 0-015; L 90: 0-033 (h. W. zers.	28
2-25;	—	—	zu Ca(SH) <sup>2</sup> u. Ca(OH) <sup>2</sup> ).	29
(kr): 2,8	Zerf. b. Erh.	—	L 15: 0-17; L 100: 0-16; sl: SO <sup>2</sup> -Lsg.	30
—	Zerf. b. Erh.	—	L 3: 50.	31
1-87	—	—	L 15: ~0-26; nl: Al.	32
6-04	—	—	—	33
—	—	—	—	34
6-8	630	—	zers. W.; l: SS., nl: Alk.	35
—	—	—	swl: W.; wl: verd. Karbonatlg.	36
3-91	822	—	sl: W., Al.	37
—	zerf. b. 200°	—	sl: W., Al.	38
—	—	—	L 25: 58-5; L 86: 69-4; wl: HNO <sup>3</sup> .	39
7-2; (I):	>2600	—	nl: W., HCl, HNO <sup>3</sup> ; l: SS. mit Reduk-	40
7-5	—	—	tionsmitteln od. konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	41
5-22	—	—	nl: W., verd. SS.	42
2-89	wird w.-frei	—	(8 H <sup>2</sup> O): L 15: 11; L 60: 4-1; (4 H <sup>2</sup> O):	43
—	b. 400	—	L 40: 6-0; L 100: 0-43.	44
—	—	—	sl: W.	45

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
1	<b>Chlor</b> <sup>1) 2) 3) 4) 5)</sup> (I, III, V, VII) (I)	Cl	35-457	g-gr. gf.
2	-oxyd	Cl <sup>2</sup> O	86-92	g-br. gf.
3	„	ClO <sup>2</sup>	67-46	g. gf.
4	-säure [1 H <sup>2</sup> O]	HClO <sup>3</sup>	84-47	nur in Lösung
5	-per-säure (3, 2½, 2,	HClO <sup>4</sup>	100-47	fbf. fl.
6	-wasserstoff	HCl	36-47	fbf. gf. kr. I; IV.
7	<b>Chrom</b> (II, III, VI) (I)	Cr	52-01	grau I. □
8	-alaun (K)	CrK(SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> ·12aq	499-4	viol. I.
9	„ (NH <sup>4</sup> )	Cr(NH <sup>4</sup> )(SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> ·12 H <sup>2</sup> O	478-3	viol. I.
9a	-carbonyl	Cr(CO) <sup>6</sup>	220-01	w. IV.
10	-(2)-chlorid	CrCl <sup>2</sup>	122-93	w. Ndl.
11	-(3)-chlorid	CrCl <sup>3</sup>	158-4	viol. kryst.
12	-(3)-chlorid-Hydrat, grün	(CrCl <sup>3</sup> (H <sup>2</sup> O) <sup>4</sup> )·Cl·2 H <sup>2</sup> O	266-45	gr. IV.
13	-(3)-chlorid-Hydrat, viol.	(Cr(H <sup>2</sup> O) <sup>6</sup> )Cl <sup>3</sup>	266-45	viol. V.
14	-(6)-oxy-chlorid <sup>6)</sup>	CrO <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	154-93	s-r. fl.
15	-(3)-cyanid-Dps. (K)	(Cr(CN) <sup>6</sup> )K <sup>3</sup>	325-3	g. V.
16	-(3)-fluorid	CrF <sup>3</sup>	109-0	gr. (I?) IIIa.
17	-(3)-hydroxyd <sup>7)</sup>	Cr(OH) <sup>3</sup>	103-04	viol. am.
18	-(3)-nitrat-Hydrat	Cr(NO <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> ·9H <sup>2</sup> O	400-12	viol. V.
19	-(3)-oxyd	Cr O <sup>3</sup>	152-0	gr. III.
20	-(6)-oxyd (-säureanhydrid) <sup>8)</sup>	CrO <sup>3</sup>	100-01	r. IV.
21	-(3)-sulfat-Hydrat <sup>9)</sup>	Cr <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> ·18 H <sup>2</sup> O	716-4	viol. I.
22	<b>Cupri-, Cupro- s.</b> [Kupfer-]			
23	<b>Cyan</b> (Dicyan)	(CN) <sup>2</sup>	52-02	fbf. gf.
24	-bromid	CNBr	105-93	fbf. I.
25	-chlorid	CNCl	61-47	fbf. gf.
26	-jodid	CNJ	152-93	fbf. Ndln.
27	-säure, iso-	CO·NH	43-02	fbf. fl.
28	Cyanursäure	CO<NH·NH>CO·NH·2H <sup>2</sup> O	165-08	fbf. V.
29	Cyanwasserstoff	HCN	25-6	fbf. fl.
30	<b>Diamid s. Hydrazin</b>	—	—	—
31	<b>Dysproslum</b> (III)	Dy	162-46	—

<sup>1)</sup> Chlorjod s. Jodchlorid. <sup>2)</sup> Chlorkalk s. Calcium-hypo-chlorit. stoffchlorid. <sup>3)</sup> Chlorsulfonsäure s. Schwefelsäurechlorid. <sup>4)</sup> Chromyl-Grün. <sup>5)</sup> Salze der Chromsäure (Chromate) s. bei den einzelnen Basen.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
D: 2·49; fl. 1·57	-100·5	-33·9	1 Vol. W. löst b. 0: 4·6; b. 50: 1·22; b. 90: 0·39 Vol., s. Tab. 17.	1
D 3·007	-116	+3·8	1 Vol. W. löst b. 0: 200 Vol.	2
D: 2·33;	-79	+10	1 Vol. W. löst b. 4: 20 Vol.	3
s. T. 22	—	—	— [Chlorof.	4
1·77	-112	(56)+39	(1 H <sup>2</sup> O) L 12: 95·4; L 45: 89·2; l:	5
D: 1·269;	-114	-85	1 Vol. W. löst b. 0: 507, b. 60°: 339	6
fl. 1·185	U: -175	—	Vol. s. Tab. 18, 19.	
7·1	1765	~2660	l: verd. SS.	7
1·84	89 (kongr?)	—	L 25: 11·1; nl: Al.	8
1·72	94 (kongr?)	—	L 0: 3·8; L 40: 24·7.	9
1·77	150	151	l: CCl <sup>3</sup> H, CCl <sup>4</sup> ; swl: Al, Ae.	9a
2·75	824	w. fleh.	sl: W.	10
2·92	~1150	Subl.	nl: W., Al.; l. durch W. m. Katalys.	11
—	83	—	L 35: ~36·9	12
—	95	—	L 25: ~37	13
1·92	-96·5	116·7	W. zers. l: Al., Ae, CS <sup>2</sup> , Eisessig.	14
1·71	—	—	L 20: 23·6; nl: Al.	15
3·78	Sbp. 1200	—	nl: W., Al.	16
—	—	—	nl: W.; l: SS.	17
—	36·5	—	sl: W., Al.	18
5·21	2275	—	nl: W., SS., Alk.	19
2·70	196	—	L 15: 62·4; L 60: 65·1; L 100: 67·4; s. Tab. 128. l: Ae.	20
1·86	Inkongr.	—	L 20: ~55; L vom „inneren“ Gleich- gew. d. Isomeren abhängig.	21
				22
D: 1·806;	-34·4	-20·7	1 Vol. W. löst 4·5 Vol.; 1 Vol. Al: 2·3; 1 Vol. Ae: 5 Vol.	23
2·015	52	61·3	l: W., Al.	24
D: 2·13	-6	12·7	l: W., Al., Ae.	25
—	146·5	>100°	wl: W.; l: Al, Ae.	26
-20°: 1·16]	zers.	—	l: W.; Lsg. zerfällt.	27
1·74	zerf. vor Schmelzen	—	L 8: 0·15; L 100: 4; l: Al.	28
(fl.): 0·691]	-13	+26·5	∞ l: W., Al., Ae.	29
—	—	—	—	30
—	—	—	—	31

<sup>3</sup>) Chlorkohlenstoff s. Kohlenstoffchlorid. <sup>4</sup>) Chlorstickstoff s. Stickchlorid. <sup>5</sup>) Das Hydroxyd 2 Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>·3 H<sup>2</sup>O ist „Chromgrün“ oder Guignets <sup>6</sup>) Dps. s. Chromalaun.

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
1	Eisen (II, III, VI), (I)	Fe	55·84	grau; $\alpha$ -Fe, I, kub. raumzentr. $\beta$ -Fe, I, wie $\alpha$ . $\gamma$ -Fe, I, kub. flächenzentr. $\delta$ -Fe, I, kub. raumzentr.
2	-alaun (NH <sup>+</sup> )	$\text{Fe}(\text{NH}^+)(\text{SO}^+)_3 \cdot 12 \text{H}^2\text{O}$	482·21	hell-v. I.
3	-(2)-bromid (6—4H <sup>2</sup> O)	FeBr <sup>2</sup>	215·68	gr-g. III.
4	-(3)-bromid (6 H <sup>2</sup> O)	FeBr <sup>3</sup>	295·60	br. IV?
5	-carbid (Cementit)	Fe <sup>3</sup> C	179·52	grau IV?
6	-carbonat	FeCO <sup>3</sup>	115·84	w. IIIa.
7	-carbonyl	Fe(CO) <sup>5</sup>	195·84	g. fl.
8	-(2)-chlorid (4—2 H <sup>2</sup> O)	FeCl <sup>2</sup>	126·76	fbl. III.
9	-(3)-chlorid (6—3 ½—2 ½—2H <sup>2</sup> O)	FeCl <sup>3</sup>	162·22	grau-s. III.
10	-(3)-chlorid-Hydrat	FeCl <sup>3</sup> · 6 H <sup>2</sup> O	270·32	g. kryst.
11	-(2)-cyanid-Dps. (K) <sup>2</sup> (Gelbes Blutlaugensalz)	K <sup>+</sup> [Fe(CN) <sup>6</sup> ] · 3 H <sup>2</sup> O	422·34	g. V.
11a	-(2)-cyanid-Dps. (NH <sup>+</sup> )	(NH <sup>+</sup> ) <sup>+</sup> [Fe(CN) <sup>6</sup> ] · 3 H <sup>2</sup> O	338·1	g. V.
12	-(3)-cyanid-Dps. (K) <sup>3</sup> (Rotes Blutlaugensalz)	K <sup>3</sup> [Fe(CN) <sup>6</sup> ]	329·19	r. V.
12a	-(3)-cyanid-Dps. (NH <sup>+</sup> )	(NH <sup>+</sup> ) <sup>3</sup> [Fe(CN) <sup>6</sup> ] · 3 H <sup>2</sup> O	320·04	r. IV.
13	-(3)-cyanid-Dps. (Nitroprussid-Natrium)	Na <sup>3</sup> [Fe(CN) <sup>5</sup> · NO] · 2 H <sup>2</sup> O	297·92	r. IV.
14	-(2)-hydroxyd	Fe(OH) <sup>2</sup>	89·86	w. am., III.
15	-(3)-hydroxyd	Fe(OH) <sup>3</sup>	106·86	r.-br., am.
16	-(2)-jodid (6—4 H <sup>2</sup> O)	FeJ <sup>2</sup>	309·68	grau III.
17	-(2)-nitrat-Hydrat	Fe(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O	287·95	hellgr. IV.
18	-(3)-nitrat-Hydrat	Fe(NO <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> · 9 H <sup>2</sup> O	404·01	fbl. V.
19	-(2)-oxyd	FeO	71·84	s.
20	-(3)-oxyd (Hämatit)	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	159·68	r. am., IIIa.
21	-(2,3)-oxyd (Magnetit)	Fe <sup>3</sup> O <sup>4</sup>	231·52	s. I.
22	-(2)-phosphat-Hydrat	Fe <sup>2</sup> (PO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> · 8 H <sup>2</sup> O	501·73	w. V. [IV; V.]
23	-(3)-phosphat-Hydrat	FePO <sup>4</sup> · 2 H <sup>2</sup> O	186·91	g-w. dim.

<sup>1)</sup> Bei 780° findet keine Änderung des Raumgitters, aber Verlust

<sup>2)</sup> Der weiße, durch O<sup>2</sup> rasch blau werdende Niederschlag aus Fe<sup>2+</sup> Niederschläge aus Fe<sup>3+</sup> + [Fe<sup>II</sup>(CN)<sup>6</sup>]<sup>4-</sup> (Berlinerblau) und Fe<sup>2+</sup> + Reaktion Fe<sup>2+</sup> + [Fe<sup>III</sup>(CN)<sup>6</sup>]<sup>3-</sup>  $\rightleftharpoons$  Fe<sup>3+</sup> + [Fe<sup>II</sup>(CN)<sup>6</sup>]<sup>4-</sup> nahezu voll-Turnbullsblau nicht identisch. Aus K<sup>4</sup>Fe(CN)<sup>6</sup> (Überschuß) + Fe<sup>3+</sup> od. Der dunkelblaue Niederschlag aus [Fe<sup>II</sup>(CN)<sup>6</sup>]<sup>4-</sup> + Fe<sup>3+</sup> (Überschuß) ist blaue Niederschlag aus [Fe<sup>III</sup>(CN)<sup>6</sup>]<sup>3-</sup> + Fe<sup>2+</sup> (Überschuß) ist nicht lösliches Turnbullsblau; vgl. A begg-Koppel: Handbuch der anorg.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
7-86	Up $\alpha \rightarrow \beta$ : 780 <sup>1)</sup> Up $\beta \rightarrow \gamma$ : 900 Up $\gamma \rightarrow \delta$ : 1411 Sm: 1530	2840	l: verd. SS.	1
1-71	—	—	L m: 14; nl: Al. [61-5; l: Al.	2
4-64	—	—	(6 H <sup>2</sup> O): L 10: 52-4; (4 H <sup>2</sup> O): L 75:	3
—	(6 H <sup>2</sup> O): 27	—	sl: W.; l: Al., Ae.	4
7-8	—	—	l: verd. SS.	5
3-80	—	—	L 25: 6-7 · 10 <sup>-3</sup> .	6
1-46	-21°	102,9	l: Al., Ae, Bzl. usw.	7
2-99	—	—	sl: W., Al.; s. Tab. 135.	8
2-90	302	—	L s. Hydrat; l: Al., Ae; L Aceton 18: 38-6.	9
—	37	—	L 20: 47-9; (OH <sup>2</sup> O): L 100: 84-26. s. Tab. 136.	10
1-93	—	—	L 20: 19-7; L 75: 39-0; wl: Al., s. Tab. 139.	11
—	—	—	l: W.; Zerf. b. Erh. u. i. Lsg.	11a
1-85	—	—	L 13: 27-5; L 100: 43-7; wl: Al., s. Tab. 140.	12
—	—	—	l: W.; Zerf. b. Erhitzen.	12a
1-71	—	—	L m: 25; l: Al.	13
3-4	—	—	L 18: 9-6 · 10 <sup>-3</sup> ; l: SS.; nl: Alk.	14
—	—	—	L 18: 4-8 · 10 <sup>-3</sup> ; l: SS.; nl: Alk.	15
4aq: 2-87]	587	—	l: W.	16
—	60-5	—	L 0: 41-5; L 60-5: 62-5.	17
1-68	—	—	L 25: 46-6; swl: konz. HNO <sup>3</sup>	18
5-7	1377	—	s. Fe(OH) <sup>2</sup> ; l: SS.	19
5-1-5-4	1565	—	nl: W.; s. Fe(OH) <sup>3</sup> ; nach Gl. nl: SS.	20
5-16	1527	—	nl: W.; wl: SS.	21
2-58	—	—	nl: W.; l: SS.	22
—	—	—	nl: W. u. Essigs.; l: HCl, H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	23

des Magnetismus statt.

+ [Fe<sup>II</sup>(CN)<sup>6</sup>]<sup>4-</sup> ist Fe<sup>III</sup>[Fe(CN)<sup>6</sup>] od. K<sup>2</sup>Fe<sup>II</sup>[Fe(CN)<sup>6</sup>]. Die tiefblauen [Fe<sup>III</sup>(CN)<sup>6</sup>]<sup>3-</sup> (Turnbullsblau) sind stets Ferri-Ferrocyanide, da die ständig von links nach rechts verläuft. Trotzdem ist Berlinerblau mit K<sup>2</sup>Fe(CN)<sup>6</sup> (Überschuß) + Fe<sup>2+</sup> entsteht dasselbe (kolloid) „lösliche Blau“. vorwiegend Fe<sup>III</sup>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sup>6</sup>]<sup>3-</sup> · aq (unlösliches Berlinerblau); der dunkel-einheitlich; Zusammensetzung ungefähr KFe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sup>6</sup>]<sup>2-</sup> · aq (un-Chemie Bd. IV, 3,2 B.

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
	<b>Eisen-</b>			
1	-(3)-rhodanid-Hydrat	$\text{Fe}(\text{CNS})^3 \cdot 3 \text{ aq}$	284·12	s-r. I.
2	-(2)-sulfat-Hydrat (7-5-1H <sup>2</sup> O)	$\text{FeSO}^4 \cdot 7 \text{ H}^2\text{O}$	278·02	hellgr. V, III.
3	-(3)-sulfat (10,9,3H <sup>2</sup> O)	$\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3$	399·89	g. IV.
4	-(2)-sulfat-Dps. (NH <sup>4</sup> ) (Mohrsches Salz)	$\text{Fe}(\text{NH}^4)^2(\text{SO}^4)^2 \cdot 6 \text{ H}^2\text{O}$	392·16	hellgr. V.
5	-(3)-sulfat-Dps. s. Eisenalaun]	—	—	—
6	-sulfid	FeS	87·91	s. III.
7	„ (Pyrit, Markasit)	FeS <sup>2</sup>	119·98	g. Pyrit I (stabil). Markasit IV, inst.
8	<b>Erbium (III)</b> (I)	Er	167·64	—
9	<b>Europium (III)</b>	Eu	152·0	—
10	<b>Ferro-, Ferri- s. Eisen-</b>			
11	<b>Fluor (I)</b>	F	19·00	g-gr. gasf.
12	-wasserstoff	HF	20·01	fbl. fl.
13	<b>Gadolinium (III)</b>	Gd	157·3	—
14	<b>Gallium (II, III)</b> (I)	Ga	69·72	grau-w. II.
15	-(2)-chlorid	$\text{GaCl}^3$	140·64	fbl. kryst.
16	-(3)-chlorid	$\text{GaCl}^3$	176·10	fbl. kryst.
17	-(3)-oxyd	$\text{Ga}^3\text{O}^3$ [18H <sup>2</sup> O	187·44	w.
18	-(3)-sulfat-Hydrat	$\text{Ga}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot$	427·65	fbl. kryst.
19	<b>Germanium (II, IV)</b> (I)	Ge	72·60	grau-w. I. ◇
20	-(4)-bromid	$\text{GeBr}^4$	392·28	fbl. fl.
21	-(4)-chlorid	$\text{GeCl}^4$	214·44	fbl. fl.
22	-chloroform	$\text{GeHCl}^3$	179·99	fbl. fl.
23	-(4)-oxyd	$\text{GeO}^2$	104·60	w. II; III.
24	-(4)-sulfid	$\text{GeS}^2$	136·74	w.
25	-(4)-wasserstoff	$\text{GeH}^4$	76·63	fbl. gasf.
26	<b>Gold (I, III)</b>	Au	197·2	g. I. □
27	-(1)-bromid	AuBr	277·12	graug.
28	-(1)-chlorid	AuCl	232·66	hellgr. kryst.
29	-(3)-chlorid (2 H <sup>2</sup> O)	$\text{AuCl}^3$	303·58	r.-br. kryst.
30	-(3)-chlorid-Chlorwasserstoff-Hydrat	$\text{AuHCl}^4 \cdot 4 \text{ H}^2\text{O}$	412·11	hellg. Nadeln
31	-(3)-chlorid-Dps. (Na)	$\text{AuNaCl}^4 \cdot 2 \text{ H}^2\text{O}$	398·07	g. IV.
32	-(1)-cyanid	AuCN	223·21	g. kryst.
33	-(1)-cyanid-Dps. (K)	$\text{AuK}(\text{CN})^2$	288·32	fbl. IV.
34	-(3)-cyanid-Hydrat	$\text{Au}(\text{CN})^3 \cdot 3 \text{ H}^2\text{O}$	329·27	fbl. kryst.
35	-(3)-cyanid-Dps. (K)	$2 \text{ AuK}(\text{CN})^3 \cdot 3 \text{ aq}$	734·71	fbl. kryst.
36	-(1)-hydroxyd	AuOH	214·21	hellgrau-vi.
37	-(3)-hydroxyd	$\text{AuO}(\text{OH})$	230·21	g.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760)°C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
—	—	—	sl: W., Al., Ae.	1
1·89	—	—	L 0: 13·53; (1 H <sup>2</sup> O): L 90: 27·15; L (40% Al) 15: 0·3, s. Tab. 137.	2
3·23	—	—	l: W. (Hydr.); nl: konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	3
1·87	—	—	L 0: 10·8; L 75: 36; nl: Al., s. Tab. 138.	4
—	—	—	—	5
4·76	1170—97	—	swl: W; L 18: 0·0004; l: SS.	6
(M) 4·86	—	—	nl: W. und verd. SS.	7
(P) 5·03	—	—	—	8
4·77(?)	—	—	—	9
—	—	—	—	10
fl. 1·11	—223	—188	zers. W.	11
fl. 0·987	—83·0	+19·5	unbegrenzt l. i. W.	12
—	—	—	—	13
5·9	29·75	(2300)	l: SS. u. Alk.	14
—	175	~535	sl: W. (Hydrolyse).	15
2·47	78·0	205	zerfließl.; l: W. (Hydrolyse).	16
6·44	1740	—	l: SS., Alk.; nl: nach dem Glühen.	17
—	—	—	sl: W.; l: 60%ig. Al.; nl: Ae.	18
5·40	958 ± 5	—	l: in H <sup>2</sup> O—lsg.; nl: HCl, KOH.	19
3·13	26·1	183	Wird durch W. zu GeO <sup>2</sup> zers.	20
1·88	—52	83	Wird durch W. zu GeO <sup>3</sup> zers.	21
1·93	—71	75·2	Wird durch W. zers.; l: HCl.	22
kr. 6·26	1115	—	L 20: 0·40; L 100: 1·04; L nach Herstellungsart verschieden.	23
am. 3·64	—	—	kolloidal l. in W. (Hydrolyse); l: KOH, NH <sup>4</sup> OH, Na <sup>2</sup> O.	24
3·01	—	—	—	25
—142°:	—165	—90	—	26
1·523	—	—	—	27
19·3	1063	2710	nl: SS.; l: Königsw., KCN-Lsg.	28
7·9	Zers. 115°	—	l: Alkalibromidlsg.; wird v. W. zers.	29
7·8	Zerf. b. Erh.	—	l: Alkalichloridlsg.; wird v. W. zers.	30
4·67	288	flücht.	sl: W., Al.	31
—	—	—	sl: W., Al.	32
—	Zerf. b. Erh.	—	sl: W., Al; l: Ae.	33
7·12	Zerf. b. Erh.	—	swl: W., verd. SS.; l: Alk.	34
3·45	—	—	L m: ~20; wl: Al.; nl: Ae.	35
—	50	—	l: W., Al., Ae.	36
—	—	—	sl: W., wl: Al. [in Au u. AuO·OH.	37
—	Zerf. > 200°	—	koll. l. W. (indigoblau); l: Alk. u. Zers.	38
—	Gibt bei 140° W. ab]	—	l: HCl, HNO <sup>3</sup> ; l: KOH.	39

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystall-system
	<b>Gold</b>			
1	-(1)-jodid	AuJ	324·12	g.
2	-(1)-oxyd	Au <sup>2</sup> O	410·4	grau-vi.
3	-(3)-oxyd	AuO <sup>3</sup>	442·4	braunschw.
4	-(1)-sulfid	AuS	426·47	dunkel-br.
5	<b>Hafnium (IV)</b>	Hf	178·6	w. III. ▽
6	-oxyd	HfO <sup>3</sup>	210·6	w. V. u. I.
7	<b>Helium (0)</b>	He	4·002	fbl. gasf. 2 flüss. Phasen
8	<b>Holmium (III)</b>	Ho	163·5	
9	<b>Hydrazin (Diamid)</b>	N <sup>2</sup> H <sup>4</sup>	32·05	fbl. fl.
10	-chlorid, prim.	N <sup>2</sup> H <sup>4</sup> · HCl	68·52	w. Nadn.
11	-chlorid, sec.	N <sup>2</sup> H <sup>4</sup> · 2 HCl	104·98	fbl. I.
12	-hydrat	N <sup>2</sup> H <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O	50·06	fbl. fl.
13	-nitrat, prim.	N <sup>2</sup> H <sup>4</sup> · HNO <sup>3</sup>	95·06	fbl. dim. Nad. [(lab.) Spieße (stab.)
14	-nitrat, sec.	N <sup>2</sup> H <sup>4</sup> · 2 HNO <sup>3</sup>	158·08	fbl. kryst.
15	-sulfat, prim.	2 N <sup>2</sup> H <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	162·18	fbl. kryst.
16	-sulfat, sec.	N <sup>2</sup> H <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	130·13	fbl. IV.
17	<b>Hydroxylamin</b>	NH <sup>2</sup> OH	33·03	fbl. kryst.
18	-chlorid	NH <sup>2</sup> OH · HCl	69·50	fbl. V.
19	-nitrat	NH <sup>2</sup> OH · HNO <sup>3</sup>	96·05	w.
20	-sulfat	2 NH <sup>2</sup> OH · H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	164·15	fbl. V. (VI?)
21	<b>Indium (I, II, III)</b>	In	114·76	silberw. II.
22	-(3)-chlorid	InCl <sup>3</sup>	221·14	w. kryst.
23	-(3)-oxyd	In <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	277·6	hellg., am. u. IIIa
24	-(3)-sulfat	In <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup>	517·77	fbl. kryst.
24 <sub>a</sub>	-(3)-sulfid	In <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	325·6	g./r. [IIIa
25	<b>Iridium (III, IV)</b>	Ir	193·1	w. dim. I. □;
26	-(3)-chlorid (4 H <sup>2</sup> O)	IrCl <sup>3</sup>	299·44	olivgr.-br.
27	-(4)-chlorid	IrCl <sup>4</sup>	334·94	r.-s. I.
28	-(4)-chlorid-Dps. (NH <sup>4</sup> )	Ir(NH <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> Cl <sup>3</sup>	441·94	r.-s. I. [am.
29	-(3)-hydroxyd	Ir(OH) <sup>3</sup>	244·12	g.-hellgr. od. s.,
30	-(4)-oxyd.	IrO <sup>3</sup>	225·1	s. Nadeln
31	<b>Jod (I, III, V, VII)</b>	J	126·92	s.-grau, di- / IV morph. { V
32	-(1)-bromid	JBr	206·83	braun-s. kryst.
33	-(1)-chlorid	JCl	162·37	r. α-Modif. I β-Modif. IV
34	-(3)-chlorid	JCl <sup>3</sup>	233·29	g. IV.
35	-(7)fluorid	JF <sup>7</sup>	259·92	fbl. kryst.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
8-25	Zerf. < 100°	—	swl: W.; l: KJ-Lsg.	1
—	Zerf. > 200°	—	nl: W.; l: HCl; wl: konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> u. HNO <sup>3</sup> .	2
—	Zerf. > 100°	—	nl: W.; l: HCl.	3
—	zerf. b. 240°	—	kolloidal l. in W.; nl: SS.; l: Königsw.	4
13-3	2207	—	—	5
9-7	2812	—	nl: W.	6
fl. (Kp.)	—272	—268-8	1 Vol. W. löst bei 0° 1 Vol., bei 50°	7
0-122	(26 Atm.)	—	1 Vol.; nl: Al.	8
—	—	—	—	8
1-011	+1-4	113-5	sl: W., Al.	9
—	89	—	sl: W.; wl: Al.	10
1-423	198	—	L 23: 73; swl: Al.	11
1-03	< -40	118-5	sl: W., Al.	12
—	Nadeln: 62-1	140°	sl: W.; wl: Al.	13
—	Spieße: 70-7	subl.	—	13
—	104 (zers.)	—	sl: W.	14
—	85	—	sl: W.; nl: Al.	15
1-38	254 (zers.)	—	L 32: 2-96; sl: h. W.; nl: Al.	16
1-204	33-05 (zers.)	(60 mm)	sl: W., Methyl- u. Äthyl-Al.; swl: Ae,	17
—	—	: 70	Chlf., CS <sup>2</sup> , Benzln.	17
1-67	151	Zerf. b.	L 17: ~45, l: Methyl-Al.; wl: Äthyl-	18
—	48° [zers. < 100	Erhitz.	Al.; nl: Ae.	18
—	170 (zers.)	—	sl: W., Al.	19
—	—	—	L 0: 24-76; L 30: 30-60; L 90: 40-65;	20
—	—	—	swl: Al.	20
7-30	156,4	—	langsam l: HCl, H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ; sl: HNO <sup>3</sup>	21
3-46	586	—	sl: W.	22
7-04	—	—	l: SS.; wl nach dem Glühen.	23
3-44	—	—	l: W.	24
4-90	1050	—	nl: W.; wl: SS. [Königsw.].	24a
22-5	2454 ± 3	—	nl: SS., auch Königsw. (Mohr) l:	25
5-30	Zerf. b. 763	—	nl: W., SS., Alk.	26
—	—	—	—	27
2-86	—	—	L: 14-4: 0-69; L 69-3: 2-75.	28
—	—	—	l: SS.; nl: Alk.	29
—	—	—	nl: W., SS.	30
4-93	113-7	184-35	L 15: 0-0276; L 35: 0-047; L 55:	31
—	—	—	0-09222; L Al. 14-8: 20-5; L Ae.	31
—	—	—	16-6: 20-6; l: Chlf., CS <sup>2</sup> , Glyc.	31
4-416	~40	116	l: Alkalihalogenidlg., Al., Ae., Chlf.,	32
—	—	—	CS <sup>2</sup> ; zerf. m. W.	32
(α) 3-86	α: 27-17	101-3	l: HCl, Al., Ae., Eisessig, CCl <sup>4</sup> ; zerf.	33
(β) 3-66	β: 13-92	—	mit W. in J, HJO <sup>3</sup> , HCl.	33
3-11	16Atm.: 101	—	l: W. (Hydrolyse), Al., Ae. usw.	34
fl. 6°: 2-8	5-5°	+ 4-5°	sl: W. unter Zers.	35

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe Krystall-system
	<b>Jod</b>			
1	-(5)-oxyd	$J^2O^5$	333-82	w. kryst.
2	-säure	$HJO^3$	175-92	fbl.IV(dimorph)
3	-wasserstoff	$HJ$	127-92	fbl.gasf. — II fzr.
4	<b>Kallum (I) <sup>Ⓢ</sup></b>	$K$ [4 $H^2O$	39-096	silberw. I. $\square$
5	-antimonat (6 $H^2O$ )	$K^2H^2Sb^2O^7$	507-88	w. körnig
6	-arsenat	$KH^2AsO^4$	180-08	fbl. II.
7	-arsenit	$K^2AsO^3$	240-26	fbl. Nadeln
8	-aurat	$KAuO^3 \cdot 3 H^2O$	322-35	hellg. Nadeln
9	-borat, meta (3 $H^2O$ )	$KBO^2$	81-92	fbl. V.
10	-borat, tetra	$K^2B^4O^7 \cdot 5 H^2O$	323-56	fbl. IIIa.
11	-bromat	$KBrO^3$	167-02	fbl. IIIa.
12	-bromid	$KBr$	119-02	fbl. I.
13	-carbonat, neutr. (Pottasche) (0 $H^2O$ )	$K^2CO^3 \cdot 1.5 H^2O$ $K^2CO^3$	165-22 138-20	fbl. V.
14	„ sauer	$KHCO^3$	100-11	fbl. V.
15	-per-carbonat	$K^2C^2O^5$	198-20	w.
16	-chlorat	$KClO^3$	122-56	fbl. V.
17	-per-chlorat	$KClO^4$	138-56	fbl. IV.
18	-chlorid (Sylvin)	$KCl$	74-56	fbl. I.
19	-chromat, norm.	$K^2CrO^4$	194-21	g. IV (dim.)
20	„ pyro-	$K^2Cr^2O^7$	294-22	r.-g. V, V, VI, VI
21	-cyanat	$KCNO$	81-11	fbl., Nadeln.
22	-cyanid	$KCN$	65-11	fbl. I.
23	-fluorid, neutr. (2 $H^2O$ )	$KF$	58-10	fbl. I.
24	„ sauer	$KHF^2$	78-11	fbl. II. (dim.)
25	-hydrid	$KH$	40-11	w. kryst.
26	-hydroxyd (4-2-1-0 $H^2O$ )	$KOH$	56-11	w. kryst.
27	-jodat ( $\frac{1}{2}H^2O$ )	$KJO^3$	214-02	fbl. I.
28	-per-jodat	$KJO^4$	230-02	fbl. IV.
29	-jodid	$KJ$	166-02	fbl. I.
30	-manganat	$K^2MnO^4$	197-13	dunkelgr. IV.
31	-per-manganat	$KMnO^4$	158-03	s.-r. IV.
32	-molybdat, neutr.	$K^2MoO^4$	238-20	fbl. tetram. (IV)
33	-nitrat	$KNO^3$	101-11	fbl. di- morph { IIIa IV
34	-nitrit	$KNO^2$	85-11	fbl. kryst.
35	-oxyd	$K^2O$	94-2	helig. kryst.
36	-per-oxyd	$K^2O^4$	142-2	g. kryst.
37	-phosphat, meta-	$KPO^3$	118-14	fbl. kryst.
38	„ ortho-, pr.	$KH^2PO^4$	136-16	fbl. II.
39	„ ortho-, sec.	$K^2HPO^4$	174-25	fbl.
40	„ ortho-, tert.	$K^3PO^4$	212-34	fbl. IV.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
4.799	Zerf. 300	—	sl: W. (s. H <sub>2</sub> O <sup>3</sup> ); wl: Al.; nl in anderen org. Lsgs.-mitteln.	1
4.65	bei etwa 200° J <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	—	L 0: 70.3; L 100: 80.8; wl: HNO <sup>3</sup> , wB. HF, Al.	2
D: 4.38 fl: 2.799	-50.8	-35.7	1 Vol. W. löst bei 10° ~425 Vol. HJ; l: Al.	3
0.86	63.5	762.2	[fl. Paraffin. Zers. W. u. Al.; nl: Ae., Petroleum, L 20: 2.74.	4
—	—	—	L 20: 2.74.	5
2.85	schmilzt zu	KAsO <sup>3</sup> ]	L 6: 15.8; nl: Al.	6
—	—	—	sl: W.; l: Al.	7
—	Zerf. b. Erh.	—	sl: W.	8
—	947	—	sl: W.	9
0 H <sub>2</sub> O 1.74]	—	—	sl: W.	10
3.24	434	—	L 20: 6.45; L 100: 33.20, s. Tab. 75.	11
2.756	728	1380	L 20: 39.4; s. Tab. 68; wl: Al.; l: Glyc.	12
2.043	(wssfr.): 891	—	L 25: 53.2; L 100: 60.9, s. Tab. 85	13
0aq: 2.43	—	—	nl: konz. NH <sup>3</sup> , Al.	14
2.17	Zerf. b. 200°	—	L 20: 24.9; L 60: 37.5, s. Tab. 85.	14
—	Zerf. b. Erh.	—	sl: W. (Lsg. zers. sich beim Erwärmen).	15
2.34	370	Zers.	L 20: 6.78; L 100: 35.9, s. Tab. 75, 76.	16
2.52	~610 (zers.)	—	L 25: 1.92; s. Tab. 77, 78; nl: Al.	17
1.989	768	1415	L 20: 25.6; s. Tab. 68ff.; wl: Al.; l: Glyc.	18
2.74	Up: 670; Sm: 975	—	L 20: 38.6; L 100: 44.2, s. Tab. 82; nl: Al.	19
2.70	Up: 236; Sm: 395	—	L 20: 11.6; L 100: 50.5, s. Tab. 82; nl: Al.	20
2.05	—	—	sl: W.; nl: Al. [Methylal.	21
1.56	623.5	—	sl: W. (Hydrolyse); nl: Al.; wl:	22
2.369	846	1505	(2 H <sup>2</sup> O): L 18: 48.0; nl: Al.	23
—	239	—	l: W.; swl: HF-Lsg., Al.	24
1.47	—	—	Zers. W.; nl: fl. NH <sup>3</sup> , Ae., CS <sup>3</sup> , CCl <sup>4</sup> .	25
2.12	(wssfr.): +360.4	1324	(2 H <sup>2</sup> O): L 8.8: 50.47; L 32.8: 56.72; (1 H <sup>2</sup> O): L 49: 58.52; s. T. 74; l: Al.	26
3.99	560	—	L 20: 7.5; s. Tab. 75; nl: Al.	27
3.618	~582	—	L 15: 0.33; L 97: 6.8.	28
3.115	686	1319	L 20: 59.1; s. Tab. 68, 72; L Al. 25:	29
—	Zerf. b. Erh.	bis 30	1.92; L Methylal. 0: 12.95.	30
2.703	Zerf. >200	—	l: Alk.; W. zers. L 0: 2.75; L 25: 7.6; s. Tab. 86;	31
—	919	—	sl: Methylal., Eisessig, Aceton.	32
2.10	Up: 127.8 Sm: 336	—	L 25: 64.86; nl: Al. L 0: 11.6; L 20: 24; L 100: 71.1;	33
1.92	387	—	s. Tab. 83/84; swl: Al.	34
2.32	Rotglut	—	L 0: 73.6; nl: Al. s. Tab. 83a.	35
—	380	—	L vgl. KOH.	36
2.26	~810	—	sl: W. unter Zers.	37
2.33	schm. zu KPO <sup>3</sup> ]	—	swl: W.; l: SS.	38
—	—	—	L 15: 16.8; L 25: 20.1; nl: Al.	39
2.56	1340	—	l: W. (8H <sup>2</sup> O): L 23: 49.0; nl: Al.	40



Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
2-33	1090	—	sl: W.	1
—	—	—	sl: W.; nl: Al.	2
—	b. Erhitzen PH <sup>2</sup> -Entw.	—	sl: W., schwachem Al., weniger l: abs. Al.; nl: Ae.	3
—	550	1367	L 19:0·98; wl: Al	3a
1-89	173·8—179	—	L 0: 63·9; L 25: 70·9; s. T. 73; l: Al.	4
(I):2-75 (III):3-08]	Rotglut	—	L 17·5: 0·12; L 100: 0·9. nl. Al.	5
3-20	—	—	L 10: 46; wl: Al.	6
2-67	Up: 582 Sm: 1067	—	L 0: 6·9; L 20: 10; L 100: 19·4, s. Tab. 80, 81; nl. Al.	7
2-36	210	Zerf. zu K <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	L 0: 25·3; L 100: 53·2.	8
2-28	>300	—	l: W.	9
—	Zerf. b. Erh.	—	L 0: 1·73.	10
1-71	455	—	sl: W.; l: Al.	11
1-80	—	—	sl: W. (Hydrolyse); l: Al.	12
—	206	Zerf.	sl: W.; l: Al.	13
—	Zerf. b. 190	—	L 20: 31; s. Tab. 79.	14
—	Zerf. b. Erh.	—	L 20: 51·5; s. Tab. 79; swl: Al.	15
—	Zerf. b. Erh.	—	sl: W.; wl: Al.	16
( $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> O) : 2-23	Zerf. b. Erh.	—	(2 H <sup>2</sup> O): L 0: 49; ( $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> O): L 17·2: 60·03; (1H <sup>2</sup> O): L 50: 68·28; nl. Al.	17
—	schm. l.	—	l: W.; wl: KOH; nl: Al.	18
—	Up: 388; Sm: 921]	—	L m: 50.	19
—	—	—	—	20
8-8	U. 477; Mag. U. 1140; Sm: 1490	(30 mm) :~2375	l: SS.	21
—	~1970	—	nl: W.	22
4-13	Zerf. b. Erh.	—	nl: W.; l: SS.	23
3-348	subl.	—	s. Hydrat; L m. Al.: 36·0; L m. Ae.: 0·021; L Aceton 18: 2·67.	24
1-84	—	—	L 0: 30·2; s. T. 141; L m. Ae.: 0·291.	25
1-906	—	—	sl: W.; nl: Al.	26
3-60	—	—	nl: W.; l: SS u. h. Alk.	27
—	Zerf. b. Erh.	—	L m: 3·2 × 10 <sup>-4</sup> .	28
—	—	—	l: HCl, Oxals.	29
1-87	Uwp 3H <sup>2</sup> O: 55°]	—	L 18: 49·7; s. Tab. 143.	30
2-64	—	—	swl: k. W.; l: h. W. (zers.) nl: Al., Ae.	31
—	—	—	l: W.; nl: Al., Ae.	32
6-3	1810	—	nl: W.; l: SS.	33
5-18	Zerf. b. Erh.	—	l: SS. (zu Co-(2)-salz).	34

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
	<b>Kobalt</b>			
1	-(2,3)-oxyd	Co <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	240·91	s. am. od. grau I.
2	-(2)-sulfat-Hydrat (7-6-4-1 H <sup>2</sup> O)	CoSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O	281·15	r. dimorph IV V
3	-(2)-sulfid	CoS	91·04	s. am., IIIa?
4	<b>Kohlenstoff (IV, III),</b>	C, Diamant	12·000	fbl. I. $\diamond$
5	„ <b>(I)</b>	C, Graphit	12·000	grau. IIIa.
6	-(4)-chlorid, Tetra- chlorkohlenstoff	CCl <sup>4</sup>	153·84	fbl. fl.
7	-(4)-oxy-chlorid (Car- bonylchl., Phosgen Kohlenoxyd	COCl <sup>2</sup>	98·92	fbl. gasf.
		CO	28	fbl. gasf. - I, III.
8	-oxyde { Kohlendi- oxyd(-säure)	CO <sup>2</sup>	44	fbl. gasf.
	{ Kohlensub- oxyd	C <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	68	fbl. gasf.
9	-stickstoffverb. s. Cyan und Rhodan.			
10	-sulfid, Schwefel- kohlenstoff	CS <sup>2</sup>	76·14	fbl. fl.
11	<b>Krypton (0) (I)</b>	Kr	83·7	fbl. gasf.; f: $\square$
12	<b>Kupfer (I, II) (I)</b>	Cu	63·57	r. I. $\square$
13	-acetylid	Cu <sup>2</sup> C <sup>2</sup>	151·14	r. am.
14	-arsenit <sup>1)</sup> , pyro-	Cu <sup>2</sup> As <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	357·06	hellgr. am.
15	-(1)-bromid	CuBr	143·49	fbl. I. trim.
16	-(2)-bromid (4 H O)	CuBr <sup>2</sup>	223·41	s. V.
17	-carbonat, bas. <sup>2)</sup> (Malachit)	CuCO <sup>3</sup> · Cu(OH) <sup>2</sup>	221·16	gr. V. od. am.
18	-(1)-chlorid	CuCl	99·03	w. I.
19	-(2)-chlorid	CuCl <sup>2</sup>	134·49	g. kryst.
20	-(2)-chlorid-Hydrat	CuCl <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O	170·52	bl.-gr. IV.
21	-(2)-chlorid-Dps. (NH <sup>4</sup> )	Cu(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup> · 2 H <sup>2</sup> O	277·52	gr.-bl. II.
22	-(1)-cyanid	CuCN	89·58	w. V.
23	-(1)-cyanid-Dps. (K)	CuK <sup>2</sup> (CN) <sup>4</sup>	284·90	fbl. IIIa.
24	-(2)-fluorid-Hydrat	CuF <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O	137·60	hellbl. kryst.
25	-(1)-hydroxyd	CuOH	80·58	g.
26	-(2)-hydroxyd	Cu(OH) <sup>2</sup>	97·59	bl. am., kr.
27	-(1)-jodid	CuJ	190·49	w. I. polym.
28	-(2)-nitrat-Hydrat (9-6-3 H <sup>2</sup> O)	Cu(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · 3 H <sup>2</sup> O	241·63	bl. kryst.
29	-(1)-oxyd	Cu <sup>2</sup> O	143·14	r. I.
30	-(2)-oxyd	CuO	79·57	s. VI.

<sup>1)</sup> Scheeles Grün; mit diesem verwandt, das Schweinfurter Grün, Kupfercarbonat 2 (CuCO<sup>3</sup>) · Cu(OH)<sup>2</sup> entspricht dem Mineral Kupferlasur.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
6.073	—	—	l: SS. (zu Co-(2)-salz).	1
1-930	—	—	L 20: 26·6, s. Tab. 142; L Al. 3: 2·4; L Methylal.: 15: 33·7.	2
5-45	>1100	—	L 18: 3·79 · 10 <sup>-4</sup> ; l: SS.	3
3-51	—	—	} l: geschmolz. Fe u. and. Mett.; starke Oxyd.-mittel bilden CO <sup>2</sup> ; KClO <sub>4</sub> + HNO gibt m. Graph. Graphitsäure	4
2-17	3500, Sm?	—		5
bis 2-3	od. Sb?	—	wl: W.; l: Al., Ae.	6
(0°):	—23·77	+76·6		
1-632	U: —48·5	—		
(0°):	—126	+8·2	l: W. unter Zers. zu CO <sup>2</sup> u. HCl; sl.	7
1-436			Bzl., Toluol.	
D°:	(100 mm):	—191·5	1 Vol. W. von 0° löst 0·0329 Vol. CO <sub>2</sub> , s. Tab. 16; l: Al, Cu Cl-Lsg.	8
0-967	—205			
D: 1-524	(5·1 Atm.):	Sbtp.	1 Vol. W. von 0° löst 1·797 Vol. CO <sub>2</sub> , s. Tab. 23, 24; 1 Vol. Al. bei 0°: 4·330 Vol. CO <sub>2</sub> .	
fest:	—57	—78·5		
1-53	—107	+7	l: W. zu Malonsäure.	
(0°):				9
1-114				
1-27	—112	+46·25	wl: W.; s. Tab. 29, 31; l: Al., Ae. usw.	10
D: 2-87	—156·6	—152·9	1 Vol. W. von 20 löst 0·06 Vol. Kr.	11
l: 2-155				
8-93	1083	2360	l: HNO <sup>3</sup> , h. HBr, h. konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ; nl: HCl, verd. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	12
—	Explod.	—	swl: W.; l: KCN-Lsg. m. O <sup>2</sup> H <sup>2</sup> -Entw.	13
—	—	—	l: Alk. mit blauer Farbe, NH <sup>3</sup> (fbl.).	14
5-05	488	—	nl: W.; l: HCl, HNO <sup>3</sup> , NH <sup>3</sup> .	15
—	484	~900	(4aq) L 15: 55; l: Al., Aceton, Pyridin.	16
3-85	Zerf. b. 200°	—	nl: W., Pyridin; l: NH <sup>4</sup> -Salzlg., NH <sup>3</sup> .	17
4-14	425	~1000	L ? <sup>3</sup> ; s. Tab. 89; l: HCl, NH <sup>3</sup> , Pyridin.	18
3-39	630	—	s. Hydrat; L Al. 0: 31·9; l. Meth-al.	19
2-50	—	—	L 0: 41·4; L 17: 43·1; s. Tab. 88a.	20
1-97	—	—	L 0: 22·0; L 20: 25·95; L 60: 36·13; l: Al.	21
2-92	474·5	—	nl: W.; l: SS., NH <sup>3</sup> , KCN-Lsg.	22
—	Zerf. b. Erh.	—	sl: W.	23
2-93	—	—	wl: W. (Hydrolyse); l: SS.	24
3-37	—	—	l: SS., NH <sup>4</sup> .	25
—	—	—	nl: W.; l: SS., NH <sup>3</sup> .	26
5-6	602, U 402	770	nl: W.; l: SS., NH <sup>3</sup> , KCN; wl: HCl.	27
2-05	—	—	(6 H <sup>2</sup> O): L 0: 45·0; (3 H <sup>2</sup> O): L 40: 61·5; L 80: 67·5; s. Tab. 91.	28
6-12	>1230 U 56	—	nl: W.; l: NH <sup>3</sup> .	29
6-40	1148	—	nl: W., Al.; l: SS., NH <sup>3</sup> , NH <sup>4</sup> -Salzlg.	30

ein Arsenitacetat, Cu(CH<sup>3</sup> · CO<sup>2</sup>)<sub>2</sub> · 3 Cu(AsO<sup>3</sup>)<sub>2</sub>.    <sup>2</sup>) Ein anderes bas.  
<sup>3</sup>) W. zersetzt z. T. nach Cu<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup> = Cu + CuCl<sup>2</sup>.

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
	<b>Kupfer</b>			
1	-(1)-rhodanid	CuCNS	121·65	w.
2	-(2)-sulfat(5-3-1aq)	CuSO <sup>4</sup>	159·64	w. IV.
3	-(2)-sulfat-Hydrat	CuSO <sup>4</sup> · 5 H <sup>2</sup> O	249·72	bl. VI.
4	-(1)-sulfid	Cu <sup>2</sup> S	159·21	bl. dim. I, IV.
5	-(2)-sulfid	CuS	95·64	s., am. od. V.
6	<b>Lanthan (III)</b>	La	138·92	gelblich, III, I.
7	-chlorid	LaCl <sup>3</sup>	245·28	w. Ndln.
8	-oxyd	La <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	325·8	w.
9	-sulfat-Hydrat	La <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> · 9aq.	728·15	fbl. III.
10	<b>Lithium (I) (I)</b>	Li	6·940	silberw. I. □
11	-bromid (1, 2, 3 H <sup>2</sup> O)	LiBr	86·86	fbl. I.
12	-carbonat	Li <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	73·88	w. kryst.
13	-chlorat-Hydrat	LiClO <sup>3</sup> · ½ H <sup>2</sup> O	96·41	fbl. I.
14	-per-chlorat	LiClO <sup>4</sup> · 3 H <sup>2</sup> O	160·45	fbl. III.
15	-chlorid (1, 2, 3 H <sup>2</sup> O)	LiCl	42·40	fbl. I.
16	-fluorid	LiF	25·94	fbl. I.
17	-hydroxyd-Hydrat	LiOH · H <sup>2</sup> O	41·96	fbl. V.
18	-jodid-Hydrat (1, 2, 3 H <sup>2</sup> O)	LiJ · 3 H <sup>2</sup> O	187·91	fbl. V?
19	-nitrat (½, 3 H <sup>2</sup> O)	LiNO <sup>3</sup>	68·95	fbl. IIIa, IV, I.
20	-oxyd	Li <sup>2</sup> O	29·88	w. kryst.
21	-phosphat (0.5 H <sup>2</sup> O)	Li <sup>2</sup> PO <sup>4</sup>	115·86	fbl. IV.
22	-sulfat-Hydrat	Li <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O	127·97	fbl. V.
24				
	<b>Magnesium (II) (I)</b>	Mg [4 H <sup>2</sup> O	24·32	silberw. III. ▽
23a	-acetat	Mg(CH <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> ·	214·43	fbl. V.
23b	-aluminat (Spinell)	Mg(AlO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	142·26	fbl. I.
24	-arsenat-Dps. (NH <sup>4</sup> )	MgNH <sup>4</sup> AsO <sup>4</sup> · 6 H <sup>2</sup> O	289·42	fbl. IV.
25	-bromid (6, 10 H <sup>2</sup> O)	MgBr <sup>2</sup>	184·16	fbl. kryst.
26	-carbonat norm. (Magnesit)(1, 2, 3, 4, 5 H <sup>2</sup> O)	MgCO <sup>3</sup>	84·32	w. di- (IIIa.
27	-carbonat, bas. (Magnesia alba)	3 MgCO <sup>3</sup> · MgO · 4 H <sup>2</sup> O?	365·34	morph. (IV.
28	-carbonat-Dps. (Engelsches Salz)	MgKH(CO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · 4 H <sup>2</sup> O	256·49	fbl. VI.
29	-chlorid (2, 4, 6, H <sup>2</sup> O)	MgCl <sup>2</sup>	95·24	fbl. III.
30	-chlorid-Hydrat [Carnallit	MgCl <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O	203·34	fbl. V.
31	-chlorid-Dps. (K)	MgKCl <sup>3</sup> · 6 H <sup>2</sup> O	277·90	fbl. IV.
32	-fluorid	MgF <sup>2</sup>	62·32	fbl. II.
33	-hydroxyd	Mg(OH) <sup>2</sup>	58·34	fbl. IIIa.
34	-nitrat-Hydrat	Mg(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · 6aq	256·43	fbl. V.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
2-85	Zerf. >130	—	nl: W.; l: NH <sup>3</sup> , KCNS-Lsg., Ae.	1
3-58	—	—	s. Hydrat; L 18° Methylal.: 1:04.	2
2-29	Wird b. 258° w.-frel	—	L 25: 18-7; L 50: 25-10; s. Tab. 90; L Al. 3: 2-4; L Methylal. 18: 13-5.	3
5-78	1130	—	L 18: 4-94 · 10 <sup>-5</sup> ; swl: HCl, Alk.	4
4-65	Diss. R.G.	—	L 18: 3-36 · 10 <sup>-5</sup> ; nl: Alk.; l: KCN-Lsg.	5
6-1	810	—	zers. W.	6
3-95	872	—	sl: W., Al.	7
6-48	2315	—	L 29: 4 × 10 <sup>-4</sup> ; l: SS.	8
2-8	—	—	L 0: 2-91; L 30: 1-86; L 100: 0-69.	9
0-534	180	1336	zers. W. u. Al.	10
3-464	549	1310	L 0: 58-8; L 82: 70-9, s. Tab. 33.	11
2-111	732	—	L 0: 1-5; L 100: 0-72; nl: Al.	12
—	(wssfr.): 127	—	L 18: 75-8; sl: Al.	13
1-841	(wssfr.): 236	—	L 20: 36; sl: Al.	14
2-068	606	1382	L 25: 45-0, s. Tab. 32; L Al. 25: 2-48; L Methylal. 1: 5-2; L Ac. 25: 3-94.	15
2-60	842	1676	L 18: 0-26; l: SS.; nl: Al.	16
Anh: 1-4	(wssfr.): 445	—	L 10: 11-28; L 45-5: 11-68; L 100: 14-9; s. Tab. 35; wl: Al.	17
wssfr.):	75 (kongr.)	1189	L 0: 60-3; L 60: 66-8, s. Tab. 34; l: Al.	18
4-061	(wssfr.): 450	—	(3 H <sup>2</sup> O): L 0-1: 37-9; (½ H <sup>2</sup> O): L 40: 59-2; s. Tab. 37; sl: Al.	19
2-366	252	—	langsam l: W.; s. Hydroxyd.	20
2-00	>1700	—	L 18: 0-039, weniger l: NH <sup>3</sup> ; l: SS.	21
2-41	~857	—	L 0: 26-2; L 100: 22-8; s. Tab. 36; nl: abs. Al.	22
2-02	(wssfr.) U: 585; Sm: 849]	—		
1-74	650	1102	l: SS; nl: Alk., NH <sup>3</sup> .	23
1-454	~ 68°	—	L 15: 38; L 55: 49-5	23a
3-57	2115	—	nl: W.; geg. SS. sehr beständ.	23b
1-932	B. Erhitzen Mg <sup>2</sup> As <sup>3</sup> O <sup>7</sup>	—	L m: 0-036; nl: Al.	24
3-72	711	—	(6 od. 4 H <sup>2</sup> O?) L 17: 58; (0 H <sup>2</sup> O): L Al. 0: 6-9; L Methylal. 20: 21-8.	25
2-98	—	—	Lm: 1,1-10 <sup>-2</sup> ; stärker l: CO <sup>2</sup> -haltig. W.	26
—	—	—	L 15: 0-02; sl: NH <sup>4</sup> -Salzlösung.	27
2-98	—	—	l: W. unter Abscheidg. v. MgCO <sup>2</sup> · 3 H <sup>2</sup> O, CO <sup>2</sup> -haltig. W. (ohne Zers.).	28
1-32	718	—	s. Hydrat; l: Al.	29
1-56	U (l. 4H <sup>2</sup> O): 116-7	—	L 0: 34-6; L 100: 42-2, s. Tab. 96; l: Al.	30
1-61	—	—	W. zers. in MgCl <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O u. KCl.	31
3-13	1250	2260	L 18: 8-7 · 10 <sup>-3</sup> . [SS.	32
2-36	—	—	L 18: 8-4 · 10 <sup>-4</sup> ; L 100: 4 · 10 <sup>-3</sup> ; l:	33
1-64	90 (kongr.)	—	L 0: 38; L 50: 45-8; s. Tab. 97a; sl: Al.	34

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
	<b>Magnesium</b>			
1	-nitrid	$Mg^2N^2$	100-98	g-gr. am.
2	-oxyd	$MgO$	40-32	w. I.
3	-phosphat-Dps. ( $NH^4$ ) [(3 H-O)	$MgNH^4PO^4 \cdot 6 H^2O$	245-50	fbl. IV.
4	-phosphat, pyro-	$Mg^2P^2O^7$	222-72	fbl. kryst.
5	-silicat, ortho- (Olivin)	$Mg^2SiO^4$	140-70	fbl. IV.
6	„ meta- (Enstatit)	$MgSiO^3$	100-38	fbl. pentam IV u. V.
7	-sulfat (1, 6, 7 H <sup>2</sup> O)	$MgSO^4$	120-39	w.
8	„ 1-H <sup>2</sup> O (Kieserit)	$MgSO^4 \cdot 1 H^2O$	138-41	fbl. V.
9	„ 7-Hydrat (Bittersalz)	$MgSO^4 \cdot 7 H^2O$	246-50	fbl. dim. $\left\{ \begin{array}{l} IV \\ V \end{array} \right.$
10	„ -Dps. (K), (Schoenit)	$MgK^2(SO^4)^2 \cdot 6 H^2O$	402-76	fbl. V.
11	„ -Dps. (Na), (Astrakanit)	$MgNa^2(SO^4)^2 \cdot 4 H^2O$	334-52	fbl. V.
12	-sulfat-chlorid, Kainit	$MgK(SO^4)Cl \cdot 3 H^2O$	249-00	fbl. V.
13	<b>Mangan</b> <sup>1)</sup> (II, III, IV, VI, VII)	$Mn$	54-93	hellgrau, trim. I. I. II.
14	-(2)-borat	$MnH^4(BO^3)^2 \cdot aq$	194-62	hell-br. kryst.
15	-(2)-carbonat (Mangan- spat)	$MnCO^2$	114-93	w. od. rosa; am. od. IIIa.
16	-(2)-chlorid-Hydrat	$MnCl^2 \cdot 4 H^2O$	197-91	rosa V. (dim.).
17	-(2)-hydroxyd	$Mn(OH)^2$	88-95	w. IIIa.
18	-(3)-hydroxyd	$MnO \cdot OH$	87-94	s. IV.
19	-(4)-hydroxyd	$MnO(OH)^2$	104-95	s.-br. am.
20	-(2)-nitrat-Hydrat	$Mn(NO^2)^2 \cdot 6 H^2O$	287-04	rosa V.
21	-(2)-oxyd	$MnO$	70-93	gr. am. od. I.
22	-(3)-oxyd	$Mn^2O^3$	157-86	s. II.
23	-(2,4)-oxyd (Haus- mannit)	$Mn^2O^4$	228-79	r.-br. od. s. am. od. II.
24	-(4)-oxyd(-peroxyd, Braunstein)	$MnO^2$	86-93	grau-s. $\left\{ \begin{array}{l} IV \\ dim. \end{array} \right.$ dim. $\left\{ \begin{array}{l} II \\ \end{array} \right.$
25	-phosphat, ortho-, sec.	$MnHPO^4 \cdot 3 aq$	205-03	w. bis rosa IV.
26	-(2)-sulfat-Hydrat	$MnSO^4 \cdot 7 H^2O$	277-11	rosa dim. $\left\{ \begin{array}{l} V \\ IV \end{array} \right.$
27	-sulfid	$MnS$	87-00	g.-r. od. gr. am. od. I.
28	<b>Mennige</b> s. Blei-(2, 4)-oxyd.]			
29	<b>Mercuri-</b> (s. Queck-			
30	<b>Mercurio-</b> silber			
31	<b>Molybdän</b> (II bis VI) <sup>1)</sup>	$Mo$	96-0	silberw. I. $\square$
32	-(3)-chlorid	$MoCl^3$	202-38	r.-br. kryst.
33	-(4)- „	$MoCl^4$	237-84	br. kryst.

<sup>1)</sup> Manganate und Permanganate s. bei den Basen. <sup>2)</sup> (Kongr).

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
2-71	b. Erh. MgO	—	W. zers. zu MgO u. NH <sup>3</sup> .	1
3-2-3-7	>2500	2800	s. Mg (OH) <sup>2</sup> ; l: SS.	2
1-7	b. Erh. Mg <sup>3</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	—	L 15: 0-006; nl. Al.	3
3-06	—	—	nl: W., Al.; l: SS.	4
3-21	<1900	—	nl: W.	5
3-16;	Up: IV → V:	—	nl: W.	6
2-85	1375? Sm.: 1560]	—	—	7
2-66	1120	—	s. 7-Hydrat; L Ae. 18: 1-16; nl: Aceton.	8
2-36	—	—	s. 7-Hydrat.	9
(IV):	—	—	L 10: 23-6; (1 H <sup>2</sup> O): L 99-4: 40-6, s. Tab. 97; L Al. 3: 13.	10
1-68	—	—	l: W.	11
2-0	—	—	l: W.	12
2-23	—	—	l: W.	13
2-12 bis	—	—	l: W.	14
2-15	—	—	l: W.	15
7-3	U. 742; 1191 Sm.: 1250	2032	l: SS.	16
—	—	—	L 14-2: 0-19; L 52: 0-69.	17
am: 3-1;	—	—	L m: 0-013; L in CO <sup>2</sup> -haltig. W.: 0-026.	18
IIIa: 3-7	—	—	L 8: 38-3; L 50: 49-5; s. Tab. 130; sl: Al.	19
2-0	U (2 aq): 58 (wssfr.): 650	—	L 18: 1-9 · 10 <sup>-4</sup> ; l: SS.	20
3-26	—	—	nl: W.; l: SS.	21
4-34	—	—	swl: W., Al.	22
2-58	—	—	L 20: 56-8; (3 H <sup>2</sup> O): L 30: 67-4; s. Tab. 132; l: Al.	23
1-82	(6 aq): 26 <sup>2</sup> ) (3 aq): 35 <sup>2</sup> )	—	nl: W.; l: SS.	24
5-4	1785	—	nl: W.; SS. zers. beim Erhitzen.	25
4-3-4-8	<940 Mn <sup>3</sup> O <sup>4</sup>	—	nl: W.; l: SS.	26
4-3-4-9	1560	—	nl: W.; l: SS.	27
4-94	diss. v. 530° ab	—	nl: W.; HCl zers. unter Cl <sup>2</sup> -Entw.	28
—	—	—	wl: W.	29
4 aq: 2-1	(wssfr.): 700	—	(7 H <sup>2</sup> O): L 0: 34-7; (5 H <sup>2</sup> O): L 25: 39-3; s. Tab. 131; nl. Al.	30
0 aq: 3-2	—	—	(gefällt): L 18: 6-1 · 10 <sup>-4</sup> ; (grün): L 18: 4-8 · 10 <sup>-4</sup> ; l: SS.	31
am.: 3-6	—	—	[Königsw.	32
kr.: 4-0	—	—	nl: HCl, HF, verd. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ; l: HNO <sup>3</sup> , nl: W., HCl; HNO <sup>3</sup> , H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> zers. wird zers. v. W., Al., Ae.	33
10-2	2500	~3560		
3-58	Zerf. b. Erh.	—		
—	—	—		

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
1	Molybdän -(5)- „	MoCl <sup>6</sup>	273-30	s. kryst.
2	-(5)-oxy-chlorid-Dps.	(MoOCl <sup>5</sup> )(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>	325-38	gr. IV.
3	-(6)-fluorid	MoF <sup>6</sup>	210-00	fbf. kryst.
4	-(5)-hydroxyd	MoO(OH) <sup>3</sup>	163-02	hellbr. am.
5	-(6)-hydroxyd-chlorid	MoO <sup>3</sup> · 2 HCl = MoO(OH) <sup>3</sup> · Cl <sup>2</sup>	216-94	w. Nadeln.
6	-(4)-oxyd [hydrid]	MoO <sup>2</sup>	128-00	br. V.
7	-(6)-oxyd (-säurean-	MoO <sup>3</sup>	144-00	w. IV.
8	-säure-Hydrat <sup>1)</sup>	H <sup>3</sup> MoO <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O	180-03	g. V.
9	-säure-phosphat(NH <sup>4</sup> )	(NH <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> PO <sup>4</sup> · 12MoO <sup>3</sup> · 6 H <sup>2</sup> O	1985-26	g.
10	-(4)-sulfid (Molybdän- glanz)	MoS <sup>2</sup>	160-14	s. III.
11	Natrium (I)	Na	22-997	silber-w. I. □
12	-amid	NaNH <sup>2</sup> [6 H <sup>2</sup> O	39-02	fbf. kryst.
13	-antimonat, pyro-	Na <sup>3</sup> H <sup>3</sup> Sb <sup>3</sup> O <sup>7</sup> ·	511-71	fbf. II.
14	-arsenat, prim. (1, 2 H <sup>2</sup> O),	NaH <sup>3</sup> AsO <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O	182-0	fbf. IV., V.
15	„ sec.	Na <sup>3</sup> HAsO <sup>4</sup> · 12aq	402-16	fbf. V.
16	„ tert.	Na <sup>3</sup> AsO <sup>4</sup> · 12 aq	424-15	fbf. III.
17	-azid	NaN <sup>3</sup>	65-02	fbf. III.
18	-borat, meta-(2, 4H <sup>2</sup> O)	NaBO <sup>3</sup> · 4 H <sup>2</sup> O	137-88	fbf. VI.
19	-borat-Hydrat, tetra- (Borax)	Na <sup>2</sup> B <sup>4</sup> O <sup>7</sup> · 10 H <sup>2</sup> O	381-43	fbf. V.
20	-per-borat	NaBO <sup>3</sup> · 4 H <sup>2</sup> O	153-88	fbf. V.
21	-bromat	NaBrO <sup>3</sup>	150-92	fbf. I., IIIa., IV.
22	-bromid (0, 2, 5 H <sup>2</sup> O)	NaBr · 2 H <sup>2</sup> O	138-95	fbf. V.
23	-carbonat, prim.	NaHCO <sup>3</sup>	84-01	fbf. V.
24	-carbonat, sec. (10, 1aq)	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	106-00	fbf.
25	-carbonat-Hydrat, sec. (Soda)	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> · 10 H <sup>2</sup> O	286-16	fbf. V.
26	-chlorat	NaClO <sup>3</sup>	106-46	fbf. I., IIIa., IV.
27	-per-chlorat	NaClO <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O	140-48	fbf. IIIa.
28	-chlorid (2 H <sup>2</sup> O)	NaCl	58-46	fbf. I.
29	-chromat, norm. (10, 6, 4 H <sup>2</sup> O)	Na <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup> · 10 H <sup>2</sup> O	342-17	g. V.
30	-chromat, pyro-	Na <sup>2</sup> Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> · 2 aq	298-05	r.-g. V.

<sup>1)</sup> Salze bei den Basen.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760)°C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
2-93	194	268	sl: W. (Hydrolyse), SS., Al., Ae.; l: CHCl <sup>3</sup> , CCl <sup>4</sup> , CS <sup>2</sup> .	1
—	—	—	l: W. (Hydrolyse).	2
fl: 2-55	17-5	35	wird v. W. zers. [carbonat.	3
—	—	—	L m: 0-2 (kolloidal); sl: HCl; l: Alkali-	4
—	Zerf. b. Erh. a. Luft.	subl. i. HCl	sl: W. (Hydrolyse), A., Ae., Eisessig, Aceton.	5
4-52	—	—	nl: W., SS., Alk.	6
4-7	795	—	L m: 0-002; l: SS., Alk. s. Hydrat.	7
3-12	—	—	L 18°: 0-120; L 79°: 1-958 (halbkoll. Lsgg.); sl: H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup> , H <sup>2</sup> C <sup>3</sup> O <sup>4</sup> , Alk.	8
—	—	—	swl: W., HNO <sup>3</sup> l: NH <sup>3</sup> , Alk.	9
4-6-4-8	1185	—	nl: W., SS., Alk.; l: Königsw., h. konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> . [Paraffin.	10
0-97	97-7	880	zers. W., Al.; nl: Ae., Petroleum, fl.	11
—	206	sb. ~400	zers. W.	12
—	—	—	L 12-3: 0-03; L 100: ~0-3; nl: Al.	13
(V) 2-53	—	—	sl: W.	14
1-72	—	—	L 0: 6-8; (7 H <sup>2</sup> O): L 25: 28-3.	15
1-76	—	—	L m: 10-7.	16
1-848	—	—	L 17: 29-43; L Al. 16: 0-314; nl: Ae.	17
—	(wssfr.): 966	—	sl: W.	18
1-72	(wssfr.): 741	—	L 10: 1-58; (5 H <sup>2</sup> O): L 65: 18-0 s.	19
(wssfr.): 2-37]	—	—	Tab. 67; nl: Al.	
—	—	—	L 15: 1-32; Lsg. zerf. b. Erh.	20
3-34	~381	—	L 0: 21-6; L 100: 47-6, s. Tab. 45.	21
2-18	U (0aq) 51	1395	L 0: 44-3; (OH <sup>2</sup> O): L 100: 54-8, s.	22
Oaq: 3-2	(wssfr.): 740	—	Tab. 41; wl: Al.	
2-21	Zerf. b. Erh.	—	L 0: 6-45; L 60: 14-09, s. Tab. 66.	23
2-5	852	—	s. Hydrat.	24
1-5	U → 7H <sup>2</sup> O:	—	L 0: 6-63; L 20: 17-6; (7H <sup>2</sup> O): L 31-85:	25
—	32	—	31-5; s. Tab. 64, 65.	
2-50	248	—	L 0: 45-1; L 100: 67-1, s. Tab. 45.	26
2-02	(wssfr.): 482	—	L 15: 65-6; l: Al. [40; nl: Al.	27
2-16	800	1440	L 20: 26-39; L 100: 28-15, s. Tab. 39,	28
1-5	(10 H <sup>2</sup> O): 21	—	L 0: 24-1; (4 H <sup>2</sup> O): L 50: 51-2; (OH <sup>2</sup> O):	29
Oaq: 2-72	U (4aq): 20	—	L 100: 55-8, s. Tab. 54.	
2-5	(wssfr.): 320	—	L 0: 62; L 80: 79-4, s. Tab. 55.	30

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystall-system
	<b>Natrium</b>			
1	-cyanid ( $\frac{1}{2}$ , 2 H <sup>2</sup> O)	NaCN	49-01	tbl. I.
2	-fluorid, norm.	NaF	42-00	tbl. I.
3	-fluorid, sauer	NaHF <sup>2</sup>	62-01	tbl. IIIa.
4	-hydrid	NaH	24-01	tbl. kryst.
5	-hydroxyd (1, 2, 3 $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> O)	NaOH	40-01	w. dim.
6	-jodat-Hydrat	NaJO <sup>3</sup> · 5 H <sup>2</sup> O	288-00	tbl. V.
7	- <i>per</i> -jodat-Hydrat	NaJO <sup>4</sup> · 3 H <sup>2</sup> O	267-97	tbl. IIIa.
8	-jodid-Hydrat	NaJ · 2 H <sup>2</sup> O	185-95	tbl. V.
9	-molybdat, norm. (2, 10 H <sup>2</sup> O)	Na <sup>2</sup> MoO <sup>4</sup> [22 H <sup>2</sup> O]	206-00	w., tetramorph.
10	-molybdat, para-	Na <sup>6</sup> Mo <sup>7</sup> O <sup>24</sup> .	1590-35	tbl. V.
11	-nitrat	NaNO <sup>3</sup>	85-01	tbl. IIIa.
12	-nitrit	NaNO <sup>2</sup>	69-01	tbl. IV.
13	-oxyd	Na <sup>2</sup> O	62-00	w.
14	- <i>per</i> -oxyd (8 H <sup>2</sup> O)	Na <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	78-0	gelbl.
15	-phosphat, meta-	NaPO <sup>3</sup>	102-04	tbl. am.
16	-phosphat, ortho-, pr.	NaH <sup>2</sup> PO <sup>4</sup> · 2H <sup>2</sup> O	156-06	tbl. IV.
17	„ ortho-, sec. (7, 12 H <sup>2</sup> O)	Na <sup>2</sup> HPO <sup>4</sup> · 12 H <sup>2</sup> O	358-24	tbl. V.
18	„ ortho-, tert. (7, 10, 12 H <sup>2</sup> O)	Na <sup>3</sup> PO <sup>4</sup> · 12 H <sup>2</sup> O	380-23	tbl. III.
19	„ ortho-, Dp. (NH <sup>4</sup> ) (4, 5 H <sup>2</sup> O)	NaNH <sup>4</sup> · HPO <sup>4</sup> · 4 H <sup>2</sup> O	209-15	tbl. V.
20	„ pyro- [sauer 10 H <sup>2</sup> O]	Na <sup>4</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup> · 10 H <sup>2</sup> O	446-24	tbl. V.
21	„ hypo-(sub-),	NaHPO <sup>2</sup> · 3H <sup>2</sup> O	157-10	tbl. V.
22	-phosphit	Na <sup>2</sup> HPO <sup>3</sup> · 5 aq	216-13	tbl. IIIa.
23	-phosphit, hypo-	NaH <sup>2</sup> PO <sup>3</sup> · H <sup>2</sup> O	106-07	tbl.
24	-silicat (9 H <sup>2</sup> O)	Na <sup>2</sup> SiO <sup>3</sup>	122-06	tbl., kr. od. am.
25	-silicofluorid [salz]	Na <sup>2</sup> SiF <sup>6</sup>	188-06	tbl. III.
26	-stannat (Präparier-	Na <sup>2</sup> SnO <sup>3</sup> · 3H <sup>2</sup> O	266-75	tbl. IIIa.
27	-sulfantimonat (Schlippes Salz)	Na <sup>2</sup> SbS <sup>4</sup> · 9 H <sup>2</sup> O	481-22	blaßg. I.
28	-sulfat, norm. (7, 10 H <sup>2</sup> O)	Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	142-07	tbl. IV., V., IV., III.
29	„ -Hydrat,	Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> · 10 H <sup>2</sup> O	322-23	tbl. V.
30	„ Hydrat, prim.	NaHSO <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O	138-09	tbl. (wssfr.): VI.
31	-sulfid, norm.	Na <sup>2</sup> S · 9 H <sup>2</sup> O	240-21	tbl. II.
32	„ prim.	NaSH	56-01	tbl. IIIa, I.
32a	„ Anhydrid	Na <sup>2</sup> S	78-05	w. I.
33	-sulfit, norm. (7, 0 H <sup>2</sup> O)	Na <sup>2</sup> SO <sup>3</sup> · 7 H <sup>2</sup> O	252-18	tbl. V.
34	„ pyro, (7 H <sup>2</sup> O)	Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	190-1	tbl. Prism.
35	- <i>hypo</i> -sulfit (Blankit)	Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>4</sup> · 2 H <sup>2</sup> O	210-17	tbl. V. ?
36	-thiosulfat (5 H <sup>2</sup> O)	Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> · 5 H <sup>2</sup> O	248-22	tbl. V. (trim.).
37	wolframmat, norm. [28 H <sup>2</sup> O]	Na <sup>2</sup> WO <sup>4</sup> · 2 H <sup>2</sup> O	330-03	tbl. IV.
38	para-	Na <sup>40</sup> W <sup>12</sup> O <sup>41</sup>	3598-45	tbl. VI.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760)°C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
—	562·3	—	sl: W.	1
2·73	992	1695	L 15: 3·85; L 25: 4·1; swl: Al.	2
—	—	—	wl: k. W.; l: h. W.	3
1·36	—	—	zers. W.; nl: Al., Ae., CS <sup>2</sup> CCl <sup>4</sup> .	4
2·02:	328; U: 295	1388	(3½ H <sup>2</sup> O): L 7: 32·97; (1 H <sup>2</sup> O): L 18:	5
1aq:1·83 (wssfr.):	318	—	51·7; (OH <sup>2</sup> O): L 80: 75·83; s. T. 43.	6
0 aq: 4·28]	—	—	L 0: 2·44; L 20: 8·34; s. Tab. 45.	7
3·22	—	—	L 20: 9·3; (0aq): L 35: 21·5.	8
2·45:	(wssfr.):	1300	L 0: 61·3; L 60: 72; (OH <sup>2</sup> O), L 100:	9
0 aq: 3,7	661·4	—	75·3, s. Tab. 42.	10
—	Up: 445, 592	—	(10 H <sup>2</sup> O): L 0: 30·7, (2 H <sup>2</sup> O): L 20:	11
—	640; Sm: 687	—	39·4; L 100: 45·6, s. Tab. 56.	12
—	—	—	L 30: 54·1. [swl: Al.	13
2·25	308	—	L 0: 42·2; L 100: 64·4, s. Tab. 58/60.	14
2·17	284	—	L 15: 45·4; s. Tab. 61; wl: Al.	15
2·39	Rotglut	—	sl: W.; s. NaOH.	16
—	—	—	sl: W. (zers.); nl: Al.	17
2·48	610	—	swl: W.; l: SS.	18
1·92	—	—	L 0: 36·7; L 20: 46·0; nl: Al.	19
1·53	—	—	L 30: 19·2; (7 H <sup>2</sup> O): L 40: 35·4;	20
—	—	—	(OH <sup>2</sup> O): L 99: 49·7, s. Tab. 62.	21
1·63	—	—	L 15: 9·51.	22
0 aq: 2·54]	—	—	sl: W.	23
1·55	—	—	L 0: 3·1; L 70: 27·5, s. Tab. 63.	24
1·82 (wssfr.):	979	—	L 25: 1·94; L 50: 5·6.	25
0 aq: 2·45]	—	—	L 25: 82·2; L 43: 92·7.	26
1·85	—	—	sl: W., Al.	27
—	—	—	sl: W. (Hydrolyse); nl: Al.	28
2·6	1088	—	L 17·5: 0·65; L 100: 2·4; nl: Al.	29
2·68	—	—	L 0: 32·0; L 20: 30·2.	30
—	—	—	L 15: 19·3; nl: Al.	31
1·81	—	—	L 32·5: 33·2; L 100: 29·9; s. Tab. 48/51.	32
2·67	Up: 240	—	L 0: 4·2; L 30: 29·1, s. Tab. 49.	33
—	Sm: 884	—	sl: W.; s. Tab. 52.	34
1·46	U: 32·4	—	L 10: 13·36; L 45: 24·19; (6 H <sup>2</sup> O):	35
0 aq: 2·47]	182	—	L 90: 36·42; s. Tab. 44; l: Al.	36
(wssfr.):	—	—	sl: W.; l: Al.	37
1·86	—	—	L s. Tab. 44.	38a
1·79	—	—	L 20: 20·3 (OH <sup>2</sup> O): L 100: 20·6,	38
1·86	978	—	s. Tab. 46.	39
1·56	—	—	L 20: 39·5; s. Tab. 47; nl: Al.	40
—	zerf. > 150.	—	sl: W.; nl: Al. [s. Tab. 53.	41
—	—	—	L 20: 41·17; (2 H <sup>2</sup> O): L 100: 72·68	42
1·73	U (2 aq) 48	—	(10 H <sup>2</sup> O) L 0: 36·5 (2 H <sup>2</sup> O); L 100:	43
3·25	(0 H O):	—	49·2; s. Tab. 57.	44
0 aq: 4·2	698	—	L m: 6·6; nl: Al.	45
4·0	—	—		46

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
1	Neodym (III) (I)	Nd	144.27	gelbl.
2	-chlorid (6 H <sup>2</sup> O)	NdCl <sup>3</sup>	250.7	rosa, kryst.
3	-oxyd	Nd <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	336.6	bl. od. h.-r.
4	-sulfat-Hydrat	Nd <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> · 8 aq	720.94	rosa V.
5	Neon (0) (I)	Ne	20.183	tbl. gasf.
6	Nickel (II, III) (I)	Ni	58.69	grau, I. □
7	-(2)-bromid (3 H <sup>2</sup> O)	NiBr <sup>2</sup>	218.52	g.-br. kryst.
8	-(2)-carbonat (0 H <sup>2</sup> O)	NiCO <sup>3</sup>	118.68	hellgr. IIIa.
9	-carbonyl	Ni(CO) <sup>4</sup>	170.68	tbl. fl.
10	-(2)-chlorid (6, 4 H <sup>2</sup> O)	NiCl <sup>2</sup>	129.60	g. kryst.
11	-(2)-chlorid-Hydrat	NiCl <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O	237.70	gr. V.
12	-dicyandiamidin	Ni(N <sup>2</sup> H <sup>6</sup> C <sup>2</sup> O) <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O	296.86	br. Nadeln.
13	-dimethylglyoxim (diacetyl-dioxim)	Ni[(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> (CNO) <sup>2</sup> H] <sup>2</sup>	288.8	r. Nadeln.
14	-(2)-hydroxyd	Ni(OH) <sup>2</sup>	92.7	gr. am. od. IIIa
15	-(3)-hydroxyd <sup>1)</sup>	Ni(OH) <sup>3</sup> · 1)	109.70	s. am.
16	-(2)-nitrat-Hydrat	Ni(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O	290.79	gr. V.
17	-(2)-oxyd	NiO	74.68	grau, am. od. I.
18	-(2)-sulfat-Hydrat <sup>2)</sup>	NiSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O <sup>2)</sup>	280.86	gr. IV.
19	-(2)-sulfat-Dps. (NH <sup>4</sup> )	Ni(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>	394.99	bl.-gr. V.
20	-(2)-sulfid	NiS [· 6 H <sup>2</sup> O	90.75	s. am. od. IIIa.
21	Niob (III, IV, V)	Nb	92.91	w.-grau I, □
22	-(5)-chlorid	NbCl <sup>5</sup>	270.2	g. Nadeln.
23	-(5)-fluorid	NbF <sup>5</sup>	187.9	tbl. V.
24	-(5)-oxy-fluorid-Dps.	(NbOF <sup>2</sup> )K <sup>2</sup> · 1 aq	300.13	tbl. V.
25	-(5)-hydroxyd	Nb(OH) <sup>5</sup>	177.9	w. am.
26	-(5)-oxyd	Nb <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	265.8	w. IV.
27	Nitroprussid — s. Eisen-cyanid-Dps.			
28	Nitrosilsulfonsäure — s. Schwefel —			
29	Nitrosylbromid usw. s. Stickstoff —			
30	Nitrosylschwefelsäure s. Schwefelsäure			
31	Osmium (II, III, IV, VI, VIII) (I)	Os	191.5	w.-grau III, ▽
32	-(4)-chlorid	OsCl <sup>4</sup>	333.3	s. kryst.
33	-(8)-fluorid	OsF <sup>8</sup>	343.5	g. kryst.
34	-(4)-oxyd	OsO <sup>2</sup>	223.5	s., am., br., kr.
35	-(8)-oxyd, Über-osmiumsäure	OsO <sup>4</sup>	255.5	g. od. w., kryst.
37	Oxydmercurammonium — s. Quecksilber —			

<sup>1)</sup> H<sup>2</sup>O-gehalt wechselnd; Einheitlichkeit wird bezweifelt. — Wasser-kannt: 6-Hydrat (blau, II) und 6-Hydrat (grün V).

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
7·0	840	—	zers. W.	1
4·13	(wssfr.): 761	—	(6 H <sup>2</sup> O): L 13: 49·7; L 100: 58·4;	2
6aq: 2·3	—	—	sl: Al.	
7·24	—	—	L 29; 1·9 × 10 <sup>-4</sup> ; l: SS.	3
2·85	—	—	L 0: 8·7; L 80: 2·6.	4
D: 0·695	-248·6	-245·9	1 Vol. W. löst b. 10°: 0·012 Vol. Ne.	5
8·8	Mg. U: ~360 Sm: 1455	(30 mm) 2340	l: HNO <sup>3</sup> .	6
4·64	963	—	[60·5; l: Al.	7
—	—	—	(6 H <sup>2</sup> O): L 20: 56·5; (3 H <sup>2</sup> O): L 58;	
—	—	—	nl: W.; l: SS. [Chlf.	8
1·32	-25	+43	nl: W.; verd. SS., Alk; l: Al., Bzl.,	9
2·56	1001 (Dr.)	—	s. Hydrat; l: NH <sup>3</sup> , Al.	10
—	—	—	L 10: 37·5; s. Tab. 144.	11
—	—	—	swl: W.; nl: NH <sup>3</sup> , KOH; l: KCN-	12
—	Sbp: 250	—	Lösung.	
—	—	—	swl: W., Al., Ae., Bzl., Chlf.	13
4·1	—	—	L m: 1·3 × 10 <sup>-3</sup> ; l: NH <sup>3</sup> , SS.	14
—	—	—	l: SS., NH <sup>3</sup> .	15
2·05	(3 H <sup>2</sup> O): 95	—	L 0: 44·3; s. Tab. 146; l: Al.	16
am: 6·66	Sm: 1990	—	l: h. SS., NH <sup>3</sup> .	17
kr: 7·45	U → 6 H <sup>2</sup> O:	—	L 0: 21·4; (6 H <sup>2</sup> O): L 99: 43·4, s.	
1·98	31·5	—	Tab. 145; l: NH <sup>3</sup> .	18
1·91	—	—	L 20: 9·4; L 80: 23·1.	19
5·2	797	—	(gefällt) L 18: 3·62 · 10 <sup>-4</sup> ; (IIIa)	20
—	—	—	L 18: 1·48 · 10 <sup>-4</sup> ; swl: SS.	
8·56	1950	—	nl: SS. (einschl. Königsw.); l: HF.	21
—	194	240·5	W. zers.; l: konz. HCl, A., Ae.	22
3·29	75·5	218	l: W., Al.; wl: CS <sup>2</sup> , Chlf.	23
—	0aq: R.G.	—	L m: 7·14.	24
—	—	—	nl: W., SS.; l: Alk.	25
4·47	—	—	nl: W., SS., Alk.	26
—	—	—		27
—	—	—		28
—	—	—		29
—	—	—		30
22·48	2500	—	nl: SS; (als Mohr) l: HNO <sup>3</sup> , Königsw.	31
—	b. Erh. flich.	—	l: W. (Hydrolyse), HCl (zu H <sup>2</sup> O <sub>2</sub> Cl <sup>2</sup> ).	32
—	34·4	47·3	l: Alk. (zu Peroxsmiat).	33
am: 11·4	kr: 11·4]	—	nl: W., SS.	34
4·95	40·6	131	L 18: 6·1; l. Alk; CCl <sup>4</sup> .	35
fl. 4·3	—	—		36
—	—	—		37

freies Ni<sup>2</sup>O<sup>3</sup> oder Ni<sup>2</sup>O<sup>4</sup> sind nicht sicher bekannt. <sup>2)</sup> Außerdem be-

Lat. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystall-system
1	Ozon s. Sauerstoff.			[(II.).
2	Palladium (II, IV)	Pd	106.7	w. I, □ (III.,
3	-(2)-chlorid	PdCl <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O	213.65	r.-br. kryst.
4	-(2)-chlorid-Dps. (K)	[PdCl <sup>4</sup> ]K <sup>2</sup>	326.74	br.-g. II.
5	-(4)-chlorid-Dps. (K)	[PdCl <sup>6</sup> ]K <sup>3</sup>	397.66	r. I.
6	-(4)-chlorid-Dps.(NH <sup>4</sup> )	[PdCl <sup>6</sup> ](NH <sup>4</sup> ) <sup>3</sup>	355.54	r. I.
7	-(2)-cyanid	Pd(CN) <sup>2</sup>	158.72	w. am.
8	-(2)-oxyd	PdO	122.7	gr.
9	Phosgen s. Kohlenstoff-oxy-chlorid.			
10	Phospham	PN <sup>3</sup> H	60.06	w. am.
11	Phosphoniumjodid	PH <sup>4</sup> J	161.99	tbl. II.
12	Phosphor, weiß (III, V)	P	31.02	w. I. (IV. ?).
13	„ rot <sup>1)</sup>	P	31.02	r. kryst.
14	„ viol. (met.)	P	31.02	v. V.
15	„ schwarz	P	31.02	s. (IIIa ?).
16	-(3)-bromid	PBr <sup>3</sup>	270.80	tbl. fl.
17	-(5)-bromid	PBr <sup>5</sup>	430.64	g. od. r. IV.
18	-(5)-oxy-bromid	POBr <sup>3</sup>	286.80	tbl. kryst.
19	-(3)-chlorid	PCl <sup>3</sup>	137.42	tbl. fl.
20	-(5)-chlorid	PCl <sup>5</sup>	208.34	gelbl. II.
21	-(5)-oxy-chlorid	POCl <sup>3</sup>	153.42	tbl. fl.
22	-(3)-jodid	PJ <sup>3</sup>	411.80	r. IIIa.
23	-sub-jodid	P <sup>2</sup> J <sup>4</sup>	569.76	r.-g. VI.
24	-molybdänsäure s. Molybdänsäurephosphat.			
25	-(3)-oxyd	P <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	220.16	w., am. od. V
26	-(5)-oxyd	P <sup>2</sup> O <sup>8</sup>	142.08	w., am. V, IIIa.
27	-(3,5)-oxyd	P <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	126.08	tbl. II (?).
28	-säuren:			
29	„ Phosphorige S.	H <sup>3</sup> PO <sup>3</sup>	82.06	tbl. kryst.
30	„ Unter-Phosphorige Säure	H <sup>2</sup> PO <sup>2</sup>	66.06	tbl. kryst.
31	„ Phosphorsäure, meta-	(HPO <sup>3</sup> ) <sub>x</sub>	80.05 · x	tbl. am.
32	„ Phosphorsäure, ortho- <sup>2)</sup>	H <sup>2</sup> PO <sup>4</sup>	98.06	w. od. tbl., dim. IV.
33	„ Phosphorsäure, pyro-	H <sup>4</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	178.11	tbl. glasig od. kryst.
34	„ Unter-Phosphorsäure	H <sup>2</sup> PO <sup>3</sup> · H <sup>2</sup> O	99.07	tbl. IV.
35	} -sulfide	P <sup>4</sup> S <sup>3</sup>	220.37	g. IV.
36		P <sup>4</sup> S <sup>7</sup>	348.65	hellg. kryst.
37		P <sup>4</sup> S <sup>10</sup> (= P <sup>2</sup> S <sup>5</sup> )	444.86	hellg. kr. (dim.)
38		-sulfobromid	PSBr <sup>3</sup>	302.87
39	-sulfochlorid	PSCl <sup>3</sup>	169.49	tbl. fl.
40	-wasserstoff	PH <sup>3</sup>	34.06	tbl. gasf.
41	Platin (II, IV)	Pt	195.23	w.-grau I. □
42	-(2)-bromid	PtBr <sup>2</sup>	355.04	gr.-br.

<sup>1)</sup> Nicht einheitlich, Mischkrystall.    <sup>2)</sup> (1/2, 1H<sup>2</sup>O.)

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
11·9	1554·5	—	l: HNO <sup>3</sup> ; (als Mohr): h. HCl u. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	1
4·00	—	—	sl: W., SS.	2
—	—	—	l: W.; wl: Al.	3
2·77	—	—	wl: W.; h. W. zers.	4
2·42	—	—	wl: W.	5
—	—	—	nl: W.; wl: HCl; l: NH <sup>3</sup> , KCN-Lsg.	6
8·3	diss. b. ~800	—	nl: W.; l: SS.	7
—	—	—	nl: W., SS., Alk.; l: konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	8
2·8	Sb: 61·8	—	l: W., SS., Alk. unter Zers.	9
—	—	—	[l: Bzl.	10
1·83	44	280·5	nl: W.; L Al. m: 0·3; L CS <sup>2</sup> 10: 89·8;	11
2·20	—	—	nl: W., SS., org. Lsgs.-Mitt.	12
2·36	593	—	wie P, rot.	13
2·70	—	—	—	14
2·85	-40	+172·9	W. u. Al. zers.; l: Ae., CCl <sup>4</sup> , CHCl <sup>3</sup> , CS <sup>2</sup> .	15
—	—	106	W. zers.	16
2·82	~55	193	nl: W.; l: konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> , Ae., CHCl <sup>3</sup> , CS <sup>2</sup> .	17
1·57	-92	+76·0	W., SS. u. Al. zers.; l: Ae., CHCl <sup>3</sup> , CS <sup>2</sup> .	18
2·11	163 (Druck)	Sb: 140	W. u. SS. zers.; l: CCl <sup>4</sup> .	19
fl. 1·69	+1·3	107·23	W. u. SS. zers.	20
4·18	+61	Subl.	W. zers.; sl: CS <sup>2</sup> .	21
—	124·5	—	W. zers.; l: CS <sup>2</sup> .	22
—	—	—	—	23
2·14	+23·8	175·4	l: W., Ae., CS <sup>2</sup> , Bzl.	24
2·29	563	—	l: W. (zu HPO <sup>3</sup> ).	25
2·54	Sb(Va)~180	—	sl: W. (zers.).	26
—	—	—	—	27
1·65	73·6	—	sl: W., Al.	28
1·49	+17·4	Zerf. b. Erhitz.	sl: W., Al., Ae.	29
2·17	—	—	sl: W.	30
1·88	w. 41·75; fbl. ~37	—	sl: W.; l: Al.	31
—	(kryst.) 61	—	sl: W.	32
—	(wssfr.): 35	—	sl: W.	33
2·03	172·5	407	nl: W., HCl, H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ; l: HNO <sup>3</sup> , Alk., CS <sup>2</sup> .	34
2·19	310	523	nl: fast alle Lösungsmittel.	35
2·09	290	514	l: CS <sup>2</sup> ; zers. m. W. od. Alk.	36
2·85	+37	[diss. 175°	nl: W.; l: Ä., CS <sup>2</sup> .	37
1·67	-35	+125	nl: W.; l: CS <sup>2</sup> .	38
fl.: 0·74	-133·5	-87·4	1 Vol. W. löst 0·26 Vol. PH <sup>3</sup> (17°).	39
21·4	1773·5 ± 1	3800	l: Königsw., HNO <sup>3</sup> +HF	40
6·65	—	—	nl: W.; l: Bromwasser: wl: KBr.-Lsg.	41
—	—	—	—	42

L. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
	<b>Platin</b>			
1	-(4)-bromid	PtBr <sup>4</sup>	514·88	br., am. od. kr.
2	-(4)-bromid-Dps.(NH <sup>4</sup> )	(PtBr <sup>4</sup> )(NH <sup>4</sup> ) <sup>4</sup>	710·80	r. I.
3	-(2)-chlorid	PtCl <sup>2</sup>	266·12	grau-gr. od. br.
4	-(4)-chlorid (1, 4, 5, 8 H <sup>2</sup> O)	PtCl <sup>4</sup>	337·04	r.-br. kryst.
5	-(4)-chlorid-Chlorwasserstoff	(PtCl <sup>4</sup> )H <sup>2</sup> + 6 H <sup>2</sup> O	518·07	g.-br. kryst.
6	-(2)-chlorid-Dps. (K)	(PtCl <sup>2</sup> )K <sup>2</sup>	415·24	r. II.
7	-(4)-chlorid-Dps. (NH <sup>4</sup> )	(PtCl <sup>4</sup> )(NH <sup>4</sup> ) <sup>4</sup>	444·04	g. I.
8	„ „ „ (K)	(PtCl <sup>4</sup> )K <sup>2</sup>	486·16	g. I.
9	„ „ „ (Na)	(PtCl <sup>4</sup> )Na <sup>2</sup> · 6 aq	562·06	g.-r. VI.
10	-(2)-cyanid	Pt(CN) <sup>2</sup> [3 H <sup>2</sup> O	247·22	g.-br. kryst.
11	-(2)-cyanid-Dps. (K)	(Pt(CN) <sup>2</sup> )K <sup>2</sup> ·	431·48	hellg.-bl. IV.
12	-(2)-cyanid-Dps. (Ba)	(Pt(CN) <sup>2</sup> )Ba + 4 H <sup>2</sup> O	508·70	g. od. gr. V. dim.
13	-(2)-hydroxyd	Pt(OH) <sup>2</sup>	229·22	s. am.
14	-(4)-hydroxyd	Pt(OH) <sup>4</sup>	263·23	br. kryst.
15	-(2)-jodid	PtJ <sup>2</sup>	449·04	s.
16	-(2)-oxyd	PtO	211·2	grau od. vi.
17	-(4)-oxyd	PtO <sup>2</sup>	227·2	s.
18	-(2)-sulfid	PtS	227·27	s.-grau.
19	-(4)-sulfid	PtS <sup>2</sup>	259·34	s.-gru.
20	<b>Polonium</b>	Po	210	—
21	<b>Praseodym (III)</b>	Pr	140·92	schwachg.
22	-chlorid	PrCl <sup>3</sup> · 7 H <sup>2</sup> O	373·39	gr. VI.
23	-nitrat-Hydrat	Pr(NO <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> · 6H <sup>2</sup> O	435·02	gr. Nadeln.
24	-(3)-oxyd	Pr <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	329·8	gr.-g.
25	-per-oxyd	PrO <sup>3</sup>	172·9	br.-s., kryst.
26	-sulfat-Hydrat	Pr <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> · 8H <sup>2</sup> O	714·14	gr. V.
26a	<b>Protactinium</b>	Pa	—	—
26b	-(5)-chlorid	PaCl <sup>5</sup>	—	—
27	<b>Quecksilber (I, II) (I)</b>	Hg	200·61	silberw. fl.
	-ammine:			
28	{ Hg-chlorid-Diamin <sup>1)</sup>	HgCl <sup>2</sup> · 2 NH <sup>3</sup>	305·58	w. I.
29	{ Hg-amidochlorid <sup>2)</sup>	HgCl · NH <sup>3</sup>	252·08	w., am. od. kr.
30	{ Oxydimercurammniumjodid <sup>3)</sup>	OHg <sup>2</sup> NH <sup>2</sup> J	560·14	br.

<sup>1)</sup> Schmelzbar. Präcipitat.    <sup>2)</sup> Unschmelzb. Präcipitat.    <sup>3)</sup> Jodid

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
5.69	diss. b. Erh.	—	L 20: 0.4; sl: Al., Ae.	1
4.27	—	—	L 20: 0.59.	2
6.05	—	—	nl: W., SS., Aceton.	3
(8H <sup>2</sup> O):	—	—	(5 H <sup>2</sup> O): L 25: 58.7; sl Aceton; wl: Al.;	4
2.43	—	—	nl: Ae.	
—	—	—	l: W., Al., Ae.	5
3.38	—	—	L 16: 0.92; L 100: 5.0; nl: Al.	6
3.03	—	—	L m: 0.66; L 100: 1.24, s. Tab. 147;	7
			nl: k. HCl, Al., Ae.	
3.50	—	—	L 16: 0.67, s. Tab. 147; nl: Al., Ae.	8
2.50	—	—	L 15: 39.77; sl: Al.; nl: Ae.	9
—	—	—	nl: W., SS., Alk.	10
2.45	—	—	sl: W., Al.	11
g.: 2.076	—	—	L m: 2.94.	12
gr.: 2.09	—	—	[KCN-Lösung.	
—	—	—	nl: W., H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> , verd. HNO <sup>3</sup> ; l: HCl,	13
—	—	—	nl: W.; l: konz. HCl, Königsw., Alk.	14
6.4	—	—	nl: W., SS., Al.	15
—	—	—	nl: W., SS., Königsw.; l: H <sup>2</sup> SO <sup>3</sup> .	16
—	—	—	nl: W., SS., Königsw.	17
8.90	—	—	nl: W., SS., Königsw., Alk.	18
7.22	—	—	nl: W., SS.; l: h. HNO <sup>3</sup> , h. Königsw.	19
—	—	—	—	20
6.5	940	—	nl: W.; l: SS.	21
2.25	(wssfr.): 810	—	L 13: 50.96; l: Al.	22
0aq: 4.02	—	—	—	23
6.9	—	—	L 29: 2.1 × 10 <sup>-5</sup> ; l: SS.	24
6.82	—	—	nl: W.; SS. zers.	25
·82; 0aq: 3.72]	—	—	L 0: 16.5; (5 H <sup>2</sup> O): L 95: 1.00.	26
—	—	—	—	26a
—	301	—	—	26b
13.546	—38.83	357	L 30: 3.10 <sup>-6</sup> ; L 100: 6.10 <sup>-6</sup> ; l: HNO <sup>3</sup> ,	27
s. I, 31			konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	
—	Zers.	—	W. zers.; l: SS.	28
—	Subl.	—	W. u. Alk. zers.; l: SS.	29
—	Schmilzt b. Erhitzen	—	nl: W.; l: HCl, KJ-Lag. unt. Zers.	30

von Millons Base O  $\left\langle \begin{matrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{matrix} \right\rangle \text{NH}^3 \cdot \text{OH}$ , Neblers Fällung.

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
	<b>Quecksilber</b>			
1	- (1)-azid	HgN <sup>3</sup>	242·62	w. kryst.
2	- (1)-bromid	Hg·Br <sup>2</sup>	561·04	w. II.
3	- (2)-bromid	HgBr <sup>2</sup>	360·44	fbl. IV. (dim.).
4	- (1)-chlorid (Kalomel)	Hg <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	472·12	w. II.
5	- (2)-chlorid (Sublimat)	HgCl <sup>2</sup>	271·52	fbl. IV. (dim.).
6	- (2)-cyanid	Hg(CN) <sup>2</sup>	252·62	fbl. II.
7	- (2)-chromat	HgCrO <sup>4</sup>	316·61	r. IV.
8	- (2)-fulminat (Knallquecksilber)	Hg(CNO) <sup>2</sup> · $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> O	284·6	w.
9	- (2)-jodid	HgJ <sup>2</sup>	454·44	r. II.; g. IV.
10	- (1)-nitrat	HgNO <sup>3</sup> · 1 H <sup>2</sup> O	280·62	fbl. V.
11	- (2)-nitrat-Hydrat	Hg(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · $\frac{1}{2}$ aq	333·62	fbl. kryst.
12	- (1)-oxyd	Hg O	417·2	s.-br.
13	- (2)-oxyd	HgO	216·6	r. od. g. V.
14	- (2)-rhodanid	Hg(CNS) <sup>2</sup>	316·76	fbl. kryst.
15	- (1)-sulfat (0 H <sup>2</sup> O)	Hg <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	497·27	fbl. V.
16	- (2)-sulfat (0 H <sup>2</sup> O)	HgSO <sup>4</sup>	296·67	fbl. IV.
17	- (2)-sulfid (Zinnober)	HgS	232·67	r. IIIa; s. I. am.
18	<b>Radium (II)</b>	Ra	225·97	silberw.
19	-bromid	RaBr <sup>2</sup>	385·84	fbl. V.
20	-sulfat	RaSO <sup>4</sup>	322·07	fbl.
21	<b>Radon (0)</b>	Rn (= RaEm)	222	fbl. gasf.
21a	<b>Rhenium (IV, VI, VII)</b>	Re	186·31	w. III. ▽
21b	- (6)-fluorid	ReF <sup>6</sup>	300·3	g.
21c	- (6)-oxyd	ReO <sup>3</sup>	234·3	r. I.
21d	- (7)-oxyd	Re <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	489·4	g. Tfln.
22	<b>Rhodan (Sulfoeyan)</b>	(CNS) <sup>2</sup>	116·16	gelbl.-w.
23	-wasserstoffsäure	CNSH	59·09	fbl. gasf.
24	<b>Rhodium (II, III, IV)</b>	Rh	102·91	silberw. I. □
25	- (3)-chlorid-Hydrat	RhCl <sup>3</sup> · 4 H <sup>2</sup> O [12 H <sup>2</sup> O]	281·34	r.
26	- (3)-chlorid-Dps. (Na)	(RhCl <sup>3</sup> )Na <sup>3</sup> ·	600·85	r. VI.
27	- (3)-hydroxyd	Rh(OH) <sup>3</sup>	153·93	g.
28	- (3)-oxyd	Rh <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	253·8	grau am.
29	- (3)-sulfat	Rh <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> · 12aq	710·20	hellg. kryst.
30	- (3)-sulfat-Dps. (K)	RhK(SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> · 12aq	550·33	g. I.
31	<b>Rubidium (I) (I)</b>	Rb	85·44	silberw. kryst. □
32	-bromid	RbBr	165·42	fbl. I.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760)°C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
—	Zerf. am Licht]	—	L m.: 0·025.	1
7·31	Sb: 345	—	L 25: 3·9 · 10 <sup>-6</sup> . [al., Ae.	2
5·73	~236	325	L 25: 0·61; L Al. 25: 23·1; sl: Methyl-	3
7·15	543	383·2	L 18: 2·1 · 10 <sup>-4</sup> ; L 43: 7·0 · 10 <sup>-4</sup> ; l: Bzl., Pyrid.	4
5·42	275	301	L 20: 6·89; s. Tab. 118; l: Al., Ae., Acet.	5
3·99	—	—	L —0·45: 7·41; L Al. 19·5: 9·2; L Methylal. 19·5: 30·6.	6
—	—	—	W. zers. (Hydrolyse); l: SS.	7
4·42	explod.	—	l: W.	8
rot: 6·31	U: 130	349	(rot) L 25: ~6·10 <sup>-3</sup> ; l: Al., Ae., Acet., CS <sup>2</sup> .	9
g: 6·2	Sm: 253	—	l: W. (Hydroly.); l: verd. HNO <sup>3</sup> .	10
4·79	—	—	sl: W. (Hydrolyse).	11
0aq: 4·3	(wssfr.): 79	—	swl: W.; l: konz. Essigs.	12
9·8	—	—	(rot) L 25: 5·15 · 10 <sup>-2</sup> ; (gelb) L 25: 5·20 · 10 <sup>-2</sup> ; l: HNO <sup>3</sup> , HCl.	13
11·2	—	—	L 25: 0·069; l: HCl, KCNS-Lsg., Al.; wl: Ae.	14
—	bläht sich b. Erh. auf Rotglut	—	L 25: 0·06; l: HNO <sup>3</sup> .	15
7·56	—	—	W. zers. (Hydrolyse); l: SS.	16
6·47	—	—	(gefällt) L 18: 1·25 · 10 <sup>-3</sup> ; nl: SS.;	17
r: 8·09;	Subp.: 580	—	(am.) l: Alkalisulfidlg.	18
s: 7·67	Sm. (Dr) 1450]	—	W. u. SS. zers.	19
—	700	—	L 20: 4·4. [nl: SS.	20
—	—	—	L 25: 2·1 × 10 <sup>-6</sup> ; L 45: 5·0 × 10 <sup>-6</sup> ;	20
fl. ~5·5	—71	—62	1 Vol. W. von 0° löst 0·5 Vol. Rn.	21
21·2	3167±60	—	Gibt m. O flücht. Oxyde.	21a
fl. Sm. 3·62]	+18·8°	47·6	Wird v. W. zers.	21b
7·43	—	—	wl: W., HCl, H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> , Alk.	21c
(20°) 8·2	297	363	sl: W., Al., wl: Ae. Lsg. enth. HReO <sup>4</sup>	21d
—	—2°	—	sl: Al., Ae., l: CS <sup>2</sup> CCl <sup>4</sup> .	22
—	> -10 zers.	—	sl: W., Al., Ae. Bzl.	23
12·4	1966	—	nl: W., SS., Königsw., Alk.	24
—	—	—	sl: W., Al.; nl: Ae.; (wssfr.) nl: W., SS., Königsw.	25
—	—	—	sl: W.	26
—	—	—	l: SS., Alk.	27
—	—	—	nl: W., SS.	28
—	—	—	l: W.	29
2·23	—	—	l: W.	30
1·52	39·0	696	zers. W.	31
3·36	681	1345	L 16: 51·2; nl: Al.	32

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystall-system
1	<b>Rubidium</b>			
2	-carbonat	$Rb^2CO^3$	231·0	fbl. kryst.
3	-chlorid	$RbCl$	120·96	fbl. I.
4	-hydroxyd	$RbOH$	102·51	w.
5	-jodid	$RbJ$	212·42	fbl. I.
6	-nitrat	$RbNO^3$	147·51	fbl. IIIa., I., IIIa
7	-sulfat	$Rb^2SO^4$	267·07	fbl. IV., III.
8	<b>Ruthenium (II, III, IV, VI, VII, VIII) (I)</b>	$Ru$	101·7	grau III, $\nabla$ polym.
9	-(3)-chlorid	$RuCl^3$	208·08	br.-g. kryst.
10	-(3)-oxyd	$Ru^2O^3$	251·4	bl.-s.
11	-(8)-oxyd	$RuO^4$	165·7	g. IV.
12	<b>Salpetersäure s. Stickstoff.</b>			
13	<b>Samarium (II, III)</b>	$Sm$	150·43	hellgrau.
14	-chlorid	$SmCl^3$	256·78	g. kryst.
15	-oxyd	$Sm^2O^3$	348·8	hellg.
16	-sulfat-Hydrat	$Sm^2(SO^4)^3 \cdot 8H^2O$	733·14	g. V.
17	<b>Sauerstoff (II) (I)</b>	$O$	16·000	fbl. Gas-Fest.: trim. III, ?, ?.
18	„ Ozon	$O^3$	48	fbl. gasf.; bl. fl.
18a	-(2)-fluorid	$OF^2$	54	fbl. Gas.
19	<b>Scandium (III)</b>	$Sc$	45·10	—
20	-chlorid	$ScCl^3 \cdot 6 H^2O$	259·58	fbl. kryst.
21	-oxyd	$Sc^2O^3$	138·20	w.
22	-sulfat-Hydrat	$Sc^2(SO^4)^3 \cdot 6aq$	486·51	fbl. kryst.
23	<b>Schwefel (II, IV, VI), rhomb. (I)</b>	$S$	32·06	g. IV.
24	„ monokl. (I)	$S$	32·07	hellg. V
25	„ amorph	$S$	32·07	g. am.
26	-(2)-bromid	$S^2Br^2$	223·98	r. fl.
27	-(2)-chlorid	$S^2Cl^2$	135·06	dunkelg. fl.
28	-(4)-chlorid	$SCL^4$	173·91	g.-br. fl.
29	-(6)-fluorid	$SF^6$	146·07	fbl. gasf.
30	-(4)-oxyd	$SO^2$	64·07	fbl. gasf.
31	-(6)-oxyd	$SO^3$	80·07	fbl. trim. <sup>2)</sup> .
32	<b>Schwefelsäuren:</b> - -, Schwefelsäure	$H^2SO^4$	98·09	fbl. III.
33	- -, Schwefelsäure, [pyro-	$H^2S^2O^7$	178·16	fbl. kryst.
34	- -, Schwefelsäure-Hydrat	$H^2SO^4 \cdot H^2O$	116·10	fbl. V.

<sup>1)</sup> (183 mm). <sup>2)</sup> Außer der prismat. Form ( $\alpha$ ) existieren 2 asbest-

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
—	~837	—	sl: W.; L Al. m.: 0·73.	1
2·80	717	1385	L 0: 43·50; L 100: 58·14; nl: Al.	2
3·20	301	—	sl: W.; l: Al.	3
3·55	641·5	1305	L 17·4: 60·3; L Aceton 25: 0·674.	4
3·11	U: 161·4 u. 219; Sm: 317	—	L 0: 16·4; L 100: 81·9.	5
3·61	U: 649; Sm:	1051]	L 0: 26·7; L 100: 45·0.	6
12·26	> 1950	—	nl: W., SS.; wl: Königsw.	7
—	diss. b. Erh.	—	sl: W.; l: Al.; Alk. zers.	8
—	—	—	nl: W., SS., Alk.	9
3·28	25·5	100·8 <sup>1)</sup>	wl: W.; l: Alk.	10
—	—	—	—	11
—	—	—	—	12
7·7	—	—	—	13
4·31	677	—	l: W.	14
7·43	—	—	nl: W.; l: SS.	15
2·96	—	—	L 20: 2·6; L 40: 1·95	16
fl.(Kp):	U: -229;	-183	s. Tab. 14/15.	17
1·20	Sm: -218·8	—	—	—
—	-251·5	-112	1 Vol. W. von 0° löst 0·49 Vol. O <sup>2</sup> (Zers.); l: CCl <sup>4</sup> CHCl <sup>3</sup> .	18
fl.(Sm)	-223·8	-144·8	wl: W.; wird langsam zers.	18a
1·90	—	—	—	19
—	(wssfr.): 940	—	sl: W.	20
3·86	—	—	nl: W.; wl: k. SS.; sl: h. SS.	21
Oaq: 2·6	—	—	(5H <sup>2</sup> O): L 25: 22·2.	22
2·07	U(IV $\rightleftharpoons$ V): Sm: 112·8	95·5;]	nl: W.; l: CS <sup>2</sup> , Toluol usw., s. Tab. 148.	23
1·96	118·95	444·55	nl: W.; l: CS <sup>2</sup> , Toluol usw.	24
1·92	—	—	nl: W., CS <sup>2</sup> .	25
2·64	-46	+54 <sup>2)</sup>	W. zers.	26
1·68	-77	137	W. zers. langsam; l: CS <sup>2</sup> .	27
—	-30	diss.	W. zers.	28
D: 5·03	(Dr) -50·8	-63·8	swl: W.; wl: Al.	29
fl. 1·46	-72·7	-10·0	sl: W., Al., s. Tab. 16.	30
fl.: 1·92 ( $\beta$ ) 1·97	( $\alpha$ ): +16·8	44·6	$\infty$ l: W.	31
fl.: 1·85	+ 10·49	338 (diss.)	$\infty$ l: W.; org. Lösungsmittel.	32
—	35	—	$\infty$ l: W.	33
fl.: 1·79	+8·62	—	$\infty$ l: W.	34

artige Formen ( $\beta$ ), die bei 32,5 und 62,2 schmelzen. <sup>2)</sup> b. 0·18 mm.

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
	<b>Schwefel</b>			
	<b>-säurederivate:</b>			
1	--, Chlorsulfonsäure	$\text{SO}^2 \cdot \text{OH} \cdot \text{Cl}$	116-54	fbl. fl.
2	--, Nitrosylschwefelsäure	$\text{SO}^2 \cdot \text{OH} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$	127-09	fbl. IV.
3	--, Sulfopersäure (Carosche Säure)	$\text{H}^2\text{SO}^3$	114-09	fbl. kryst.
4	--, Sulfurylchlorid	$\text{SO}^2\text{Cl}^2$	134-99	fbl. fl.
5	--, " " " pyro	$\text{S}^2\text{O}^3\text{Cl}^2$	215-06	fbl. fl.
6	--, Thionylchlorid	$\text{SOCl}^2$	118-99	fbl. fl.
7	-wasserstoff	$\text{H}^2\text{S}$	34-09	fbl. gasf.
8	<b>Selen (II, IV, VI) (I)</b>	Se	78-96	met. grau, IIIa. r. V.
9	-(2)-chlorid	$\text{Se}^2\text{Cl}^2$	228-83	grau od. r., am. br.-g. fl.
10	-(4)-chlorid	$\text{SeCl}^4$	220-8	w. kryst.
11	-(4)-oxy-chlorid	$\text{SeOCl}^2$	165-93	hellg. fl.
11a	-(6)-fluorid	$\text{SeF}^6$	192-96	fbl. gf.
12	-(4)-oxyd (0 $\text{H}^2\text{O}$ )	$\text{SeO}^2$	111-0	w. V.
	<b>Selensäuren:</b>			
13	--, Selenigsäure	$\text{SeO}^3\text{H}^2$	129-00	fbl. III.
14	--, Selensäure	$\text{SeO}^4\text{H}^2$	145-00	fbl. III.
15	-wasserstoff	$\text{SeH}^2$	81-00	fbl. gasf.
16	<b>Silber (I) (I)</b>	Ag	107-880	w. I. □
17	-acetylid	$\text{Ag}^2\text{C}^4$	239-76	w. am.
18	-arsenat	$\text{Ag}^2\text{AsO}^4$	462-60	br.-r. I.
19	-arsenit	$\text{Ag}^2\text{AsO}^3$	446-60	g. am.
20	-azid	$\text{AgN}^3$	149-90	fbl. Nadeln.
21	-bromat	$\text{AgBrO}^3$	235-80	w. II.
22	-bromid	$\text{AgBr}$	187-80	hellg. am. od. I.
23	-carbonat	$\text{Ag}^2\text{CO}^3$	275-76	hellg. kryst.
24	-chlorat	$\text{AgClO}^3$	191-34	w. II., I.
25	-per-chlorat	$\text{AgClO}^4$	207-34	w. kryst. dim.
26	-chlorid (Hornsilber)	$\text{AgCl}$	143-34	w. am. od. I.
27	-chromat, norm.	$\text{Ag}^2\text{CrO}^4$	331-77	gr. od. r. IV.
28	-chromat, pyro-	$\text{Ag}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$	431-78	r. VI.
29	-cyanid	$\text{AgCN}$	133-89	w. I, IIIa.
30	-cyanid-Dps. (K)	$[\text{Ag}(\text{CN})^2]\text{K}$	199-00	fbl. IIIa.
31	-fluorid (2, 4 $\text{H}^2\text{O}$ )	$\text{AgF}$	126-88	g. kryst.
32	-jodat	$\text{AgJO}^3$	282-80	fbl. IV.
33	-jodid	$\text{AgJ}$	234-80	g. polym. IIIa, I, I.
34	-nitrat	$\text{AgNO}^3$	169-89	fbl. IV., IIIa.
35	-nitrit	$\text{AgNO}^2$	153-89	gelbl. IV.
36	-oxyd	$\text{Ag}^2\text{O}$	231-76	s.-br. I.
37	-per-oxyd	$\text{Ag}^2\text{O}^2$	247-76	s.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760)°C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	l.f. Nr.
1·79	—	~156	zers. sich m. W., SS., Al.	1
—	+73	—	l: W., H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	2
—	45	—	l: W., Al., Ae., Eisessig.	3
1·67	—54·1	69·1	zers. sich m. W., SS., Al.	4
1·84	—37	140	zers. sich m. W., SS.	5
1·68	—105	75·6	zers. sich m. W., SS., Alk., Al.	6
fl. 0·96	—83	—60·2	l: W., Al., s. Tab. 16.	7
4·80;	220·2	688	nl: W., CS <sup>2</sup> ; l: konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	8
4·47;	144(Instab.)	—	nl: W.; wl: CS <sup>2</sup> ; l: konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	
4·26—4·28]	—	—		
2·91	—	diss.	zers. sich m. W., Al., Ae.; l: CS <sup>2</sup> .	9
—	305	Sb. 196	zers. W.; l: h. POCl <sup>3</sup> ; nl: CS <sup>2</sup> .	10
2·44	+10	179·4	zers. sich m. W.	11
(—195)	3·48 —34·8	—49	l: HF; W. zers.	11a
3·95	340 (Dr)	—	sl: W., Al., H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	12
3·00	—	—	sl: W.	13
2·95	58	—	sl: W.	14
fl. 2·12	—64	—42	1 Vol. W. von 4° l. 3·77 Vol. H <sup>2</sup> Se.	15
10·50	960·5	2152	l: HNO <sup>3</sup> , h. konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	16
—	explod.	—	wl: W. (Hydrolyse), Al.; l: HCl.	17
6·66	—	—	L 20: 8·5×10 <sup>-4</sup> ; l: NH <sup>3</sup> .	18
—	—	—	L 20: 1·15×10 <sup>-3</sup> ; l: HNO <sup>3</sup> , NH <sup>3</sup> , Alk.	19
—	250 (expl.)	—	swl: W., HNO <sup>3</sup> ; l: NH <sup>3</sup> .	20
5·20	Zers.	—	L 25: 0·166; l: NH <sup>3</sup> .	21
6·47 (geschm.)	422	—	L 25: 1·35×10 <sup>-3</sup> ; L 100: 3·7×10 <sup>-4</sup> ; wl: NH <sup>3</sup> ; l: Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> -Lösung.	22
6·08	Zerf. b. 200	—	L 25: 3·2×10 <sup>-3</sup> ; L 10 <sup>0</sup> ° NH <sup>3</sup> 12: 0·33.	23
(II): 4·43	230	—	L m: ~16; L 100: 33·33.	24
(I) 4·0	486	—	sl: W.; l: Al.	25
5·56	455	—	L 21: 1·54×10 <sup>-4</sup> ; L 100: 2·17×10 <sup>-3</sup> ; L NH (0·89) m: 7·15; s. Tab. 92.	26
5·63	—	—	L 18: 2·5×10 <sup>-3</sup> ; L 100: ~3×10 <sup>-3</sup> .	27
4·77	—	—	L 15: 8·3×10 <sup>-3</sup> ; sl: HNO <sup>3</sup> , NH <sup>3</sup> .	28
4·72	~325	—	L 20: 2·8×10 <sup>-3</sup> ; L 10 <sup>0</sup> ° NH <sup>3</sup> 18: 0·52.	29
2·36	—	—	L 20: 20·0; wl: Al.	30
5·85	435	—	(4 H <sup>2</sup> O): L 15·5: 57·5; l: HF.	31
5·53	—	—	L 20: 3·9×10 <sup>-3</sup> ; wl: HNO <sup>3</sup> ; l: NH <sup>3</sup> .	32
5·68	U: 145·8 Sm: 552	—	L 25: 2·5×10 <sup>-7</sup> ; L m. 10 <sup>0</sup> ° NH <sup>3</sup> : 0·04; l: Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> -Lösung.	33
4·35	U: 159·6 208·5	—	L 0: 53·5; L 100: 90·1, s. Tab. 94; l: Al., s. Tab. 95.	34
4·45	Zerf. b. Erh.	—	L 15: 0·28; L 60: 1·36.	35
7·52	Zerf. b. 300°	—	L 20: 2·78×10 <sup>-3</sup> ; l: HNO <sup>3</sup> .	36
7·44	Zerf. > 100	—	nl: W.; l: HNO <sup>3</sup> .	37

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystall-system
	<b>Silber</b>			
1	-phosphat, ortho-	$\text{Ag}^3\text{PO}^4$	418-68	g. am. od. I.
2	-phosphat, meta-	$\text{AgPO}^3$	186-92	w. am.
3	-phosphat, pyro-	$\text{Ag}^4\text{P}^3\text{O}^7$	605-60	w.
4	-rhodanid	$\text{AgCNS}$	165-96	w. am. oder kryst.
5	-sulfat	$\text{Ag}^2\text{SO}^4$	311-83	w. IV. I. (?).
6	-sulfid (Silberglanz)	$\text{Ag}^2\text{S}$	247-83	s. am. oder I.
7	-sulfit	$\text{Ag}^2\text{SO}^3$	295-83	w. am. od. kr. [am.]
8	<b>Silicium (IV) (I)</b>	$\text{Si}$	28-06	grau I. $\diamond$ od. br.
9	-carbid, Carborundum	$\text{SiC}$	40-06	fb. IIIa., III.
10	-chlorid	$\text{SiCl}^4$	169-90	fb. fl.
11	-chloroform	$\text{SiHCl}^3$	135-45	fb. fl.
12	-fluorid	$\text{SiF}^4$	104-06	fb., gasf.
13	-hydrid, Monosilan	$\text{SiH}^4$	32-09	fb. gasf.
14	„ Disilan	$\text{Si}^2\text{H}^6$	62-17	fb. gasf.
15	-oxyd, Kieselsäureanh.	$\text{SiO}^2$	60-06	fb. am.
16	„ Quarz	$\text{SiO}^2$	60-06	fb. III., III. hem.
17	„ Tridymit	$\text{SiO}^2$	60-06	fb. IV. III.
18	„ Cristobalit	$\text{SiO}^2$	60-06	fb. II., I.
18a	„ Quarzglas	$\text{SiO}^2$	60-06	fb. am.
19	-wasserstoff s. Hydrid.			
20	<b>Stickstoff (III, V)</b> [sylbromid]	$\text{N}$	14-008	fb. Gas.-Fest: dim. I; III.
21	-oxy-bromid, Nitro-	$\text{NOBr}$	109-93	br. gasf.
22	-chlorid, Chlorstickst.	$\text{NCl}^3$	120-39	g. fl.
23	-oxy-chlorid, Nitro- sylchlorid	$\text{NOCl}$	65-47	g. gasf.
23a	-(3)-fluorid	$\text{NF}^3$	71	fb. Gas.
24	-Kohlenstoff, s. Cyan, Rhodan.			
25	-oxyde:			
26	Stickoxydul, Lachgas	$\text{N}^2\text{O}$	44-02	fb. gasf.
27	Stickoxyd	$\text{NO}$	30-01	fb. gasf.
28	Stickstoffdioxyd	$\text{N}^2\text{O}^4 \rightleftharpoons 2\text{NO}^2$	92-02	( $\text{NO}^2$ ) br.; ( $\text{N}^2\text{O}^4$ ) fb., fl.
29	Stickstofftrioxyd	$\text{N}^2\text{O}^3$	76-02	bl. fl.
30	Stickstoffpentoxyd	$\text{N}^2\text{O}^5$	108-02	fb. IV.
31	-säure, Salpetersäure (1, 3 $\text{H}^2\text{O}$ )	$\text{HNO}^3$	63-02	fb. fl. [amln.]
32	-wasserstoff, s. Ammoniak, Ammonium-, Hydrazin, Hydroxyl-			
33	-wasserstoffsäure	$\text{N}^2\text{H}$	43-03	fb. fl.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
6-37	~849	—	L 19-46: 6-44×10 <sup>-4</sup> ; l: SS., NH <sup>3</sup> .	1
—	~482	—	nl: W.; l: HNO <sup>3</sup> , NH <sup>3</sup> .	2
5-31	585	—	nl: W., Essigs.; l: HNO <sup>3</sup> , NH <sup>3</sup> .	3
—	Zerf. b. Erh.	—	L 21: 2-5×10 <sup>-5</sup> ; L 100: 6-40×10 <sup>-4</sup> ; l: NH <sup>3</sup> , Rhodanidlösung.	4
5-46	660	—	L 17: 0-772; s. Tab. 93. l: HNO <sup>3</sup> .	5
6-85	U: 178	—	L 18: 1-37×10 <sup>-5</sup> ; nl: NH <sup>3</sup> ; l: KCN-Lösung.	6
kr: 7-20	Sm: ~840	—	swl: W.; l: NH <sup>3</sup> .	7
—	Zerf. b. 100°	—		
2-35	~1414	2400	nl: W., SS.; l: Alk., HF + HNO <sup>3</sup> .	8
3-21	—	—	nl: W., SS., Königsw., Alk.	9
1-48	-70-4	+57	zers. sich mit W. [Bzl.]	10
1-34	-134	+33	zers. sich mit W.; l: CS <sup>2</sup> , CCl <sup>4</sup> , CHCl <sup>3</sup> ,	11
fl.: 1-59	(Dr): -90	Sb: -95	zers. sich mit W.; l: HF.	12
fl.: 0-68	-185	-112	zers. sich mit W.	13
fl.: 0-69	-132-5	-15	zers. sich mit W.; l: Al., CS <sup>2</sup> .	14
2-20	—	—	l: Alk., HF. nl: W, SS.	15
2-65	U: 573; Sm. 1470	2590	nl: Alk.; l: HF.	16
2-31	1670	—	wie Quarz.	17
2-32	1710	—	wie Quarz.	18
2-23	1725	—	NaOH, Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> greifen an.	18a 19
fl.: 0-879	U: 237-8 -210-1	-195-8	1 Vol. W. löst bei 0° 2-348×10 <sup>-2</sup> Vol. N, s. Tab. 14, 15.	20
—	-55-5	-2	zers. sich lgs. m. W.	21
1-65	<-40	<71	zers. W.; l: CCl <sup>4</sup> , CHCl <sup>3</sup> , CS <sup>2</sup> , Bzl.	22
fl.: 1-42	-61-5	-5-8	zers. sich m. W.	23
(-129) 1-54]	-208-5	-129	swl: W.	23a 24
fl.: 1-226	-90-7	-88-7	[Tab. 16.] 1 Vol. W. löst bei 5° 1-048 Vol., s.	25
fl.: 1-27	-163-7	-151-8	1 Vol. W. löst bei 0° 0-0738 Vol. NO; l: FeSO <sup>4</sup> -Lösung. wl: H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	26 27
fl. (0°):	-10	21-2	zers. sich m. W.; l: konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	28
1-48	—	—		
1-45	-102	zerf.-10°	l: k. W. (m. bl. Farbe); Lsg. zers. sich.	29
1-63	30	45-50	s. HNO <sup>3</sup> .	30
1-53	-41-3	86 (zers.)	∞ l: W.; l: Ae.; zers. Al.	31
—	-80	+37	l: W., Al.	32 33

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
1	<b>Strontium (II)</b> (I)	Sr	87-63	grau-w. kryst. □
2	-bromid-Hydrat [tlanit]	SrBr <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O	355-54	fbl. III.
3	-carbonat (Stron-	SrCO <sup>3</sup>	147-6	fbl. IV., III.
4	-chlorid-Hydrat	SrCl <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O	266-62	fbl. IIIa.
5	-hydroxyd-Hydrat	Sr(OH) <sup>2</sup> · 8 H <sup>2</sup> O	265-74	fbl. II.
6	-jodid-Hydrat	SrJ <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O	449-54	fbl. kryst.
7	-nitrat (4 H <sup>2</sup> O)	Sr(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	211-62	fbl. I.
8	-oxyd	SrO	103-6	w. am. od. I
9	-per-oxyd-Hydrat	SrO <sup>2</sup> · 8 H <sup>2</sup> O	263-73	fbl. kryst.
10	-sulfat (Cölestin)	SrSO <sup>4</sup>	183-67	fbl. IV., V.?
11	<b>Sulfo- s. Schwefel- und Rhodan-</b>			
12	<b>Sulfuryl- s. Schwefel.</b>			
13	<b>Tantal (V)</b>	Ta	181-4	grau I. □
14	-chlorid	TaCl <sup>5</sup>	358-7	hellg. kryst.
15	-fluorid	TaF <sup>5</sup>	276-4	fbl. kryst.
16	-fluorid-Dps. (K)	TaF <sup>7</sup> K <sup>3</sup>	392-6	fbl. IV.
17	-hydroxyd	Ta(OH) <sup>5</sup>	266-44	w. am.
18	-oxyd	Ta <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	442-8	w. IV.
19	<b>Tellur (II, IV, VI)</b> , (I)	Te (kr.)	127-6	zinnw. IIIa.
20	- amorph	Te	127-6	br. am.
21	-(2)-bromid	TeBr <sup>2</sup>	287-44	dunkelgr. kr.
22	-(4)-bromid	TeBr <sup>4</sup>	447-28	g. kryst.
23	-(2)-chlorid	TeCl <sup>2</sup>	198-52	s. (gep.: gr.) am
24	-(4)-chlorid	TeCl <sup>4</sup>	269-44	w. kryst.
24a	-(6)-fluorid	TeF <sup>6</sup>	241-6	fbl. gf.
25	-(4)-oxyd (Tellurit)	TeO <sup>3</sup>	159-6	fbl. II., IV.
26	-(6)-oxyd	TeO <sup>5</sup>	175-6	g. kryst.
27	-säure (4 H <sup>2</sup> O)	H <sup>6</sup> TeO <sup>5</sup>	229-6	fbl. I., V.
28	-wasserstoff	TeH <sup>2</sup>	129-52	fbl. gasf.
29	<b>Terblum (III)</b>	Tb	159-2	—
30	<b>Tetrachlorkohlenstoff s. Kohlenstoff —</b>			
31	<b>Thallium (I, III)</b> (I)	Tl	204-39	grau dim. kr. □
32	-(1)-bromid	TlBr	284-32	w. I.
33	-(3)-bromid	TlBr <sup>3</sup> · 4 H <sup>2</sup> O	516-22	hellg. Nadeln.
34	-(1)-carbonat (0 H <sup>2</sup> O)	Tl <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	468-8	fbl. V.
35	-(1)-chlorid	TlCl	239-86	w. I.
36	-(3)-chlorid-Hydrat	TlCl <sup>3</sup> · 4 H <sup>2</sup> O	382-84	fbl. kryst.
37	-(1)-hydroxyd	TlOH · H <sup>2</sup> O	239-42	g. IV.
38	-(3)-hydroxyd	TlO(OH)	237-41	br. am.
39	-(1)-jodid	TlJ	331-32	g. IV., r. I.
40	-(1)-nitrat (0 H <sup>2</sup> O)	TlNO <sup>3</sup>	266-41	fbl. IV., IIIa., I.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	M. Nr.
2-60	757	1366	zers. W., Al.	1
2-41	(wssfr.): 643	—	L 0: 46·8. (OH <sup>2</sup> O): L Al. m: 39·21.	2
0aq: 4-2	1497	—	L m: 1·0×10 <sup>-2</sup> ; l: NH <sup>4</sup> -Salzlösung.	3
3-73	(wssfr.): 870	—	L 0: 30·6; (2 H <sup>2</sup> O) L 100: 50·5, s. Tab. 105; L Al. 6: 3·7.	4
1-96		—	L 0: 0·41; L 100: 22·68, s. Tab. 106.	5
0aq: 3-05	0aq: 3-63]	—	L 0: 62·1; l: Al.	6
1-40	0aq: ~507	—	(4 H <sup>2</sup> O): L 0: 28·3; (OH <sup>2</sup> O): L 100: 50·3, s. Tab. 107; swl: Al.	7
0aq: 4-55	645	—	l: W. (s. Hydroxyd), SS.; nl: Acet.	8
2-93		—	swl: W., Alk.; l: SS.	9
4-1	2430	—	L 18: 11·4×10 <sup>-2</sup> ; L 97: 17·9×10 <sup>-2</sup> ;	10
1-95	0aq: R.G.	—	nl: Al.	11
3-7-3-9	U: 1152 Sm: ~ 1600	—		12
16-6	3030	—	nl: W., SS., Königsw.	13
3-68	211·3	242	zers. sich m. W.; l: Al.	14
4-74	96·8	229·5	l: W., Fluoridlösung.	15
4-06	—	—	wl: W. (zers.), HF.	16
—	—	—	nl: W., SS.; l: Alk.	17
8-02	—	—	nl: W., SS.; langs. l: HF.	18
6-24	452·0	1390	} nl: W.; l: konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> . [säure.	19
6-1	—	—		20
—	~280	339	zers. sich m. W.; l: Ae., konz. Wein-	21
4-31	~380	~420	l: W. (Hydrolyse), HBr.	22
D: 6-6	175	324	zers. sich m. W., SS., Alk.	23
3-26	225	390	zers. sich m. k. W.; l: h. W., SS., Al.	24
fl: 3-03	(Dr): -37·6	-38·5	W. zers. langsam.	24a
6-02	733	H.-R.G.	L m: 6·7×10 <sup>-4</sup> ; l: SS., Alk.; nl: NH <sup>3</sup> .	25
5-9	zerf. b. Erh.	—	nl: W., SS., Alk.; l: h. konz. KOH.	26
(I): 3-05	B. Erw.:	—	(4 H <sup>2</sup> O): L 0: 16·61; (0 H <sup>2</sup> O): L 100: 72·16.	27
(V): 5-09	H <sup>2</sup> O-Verl.	—		
fl. 2-57	-51·2	-4·5	sl: W.; l: Al.	28
—	—	—	—	29
—	—	—	—	30
11-85	U 228; Sm: 302	1457	nl: W.; l: verd. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	31
7-54	457	—	L 18: 4·23×10 <sup>-2</sup> ; L 68·5: 0·25; nl: HBr.	32
—	—	—	sl: W.; l: Al.	33
7-11	U 228; Sm: 273	—	L 15·5: 3·87; L 100: 21·4, nl: Al.	34
7-02	427	~720	L 0: 0·17; s. Tab. 122; swl: HCl.	35
—	(wssfr.): ~25	—	L 17: 37·58.	36
—	—	—	(OH <sup>2</sup> O): L 0: 20·6; L 40: 34·2; l: Al.	37
—	—	—	nl: W.; l: SS.	38
7-45	431	~806	L 18: 5·60×10 <sup>-2</sup> ; s. Tab. 122; wl: Al.	39
5-56	U: 61; Sm: 206	—	L 0: 3·76; L 100: 80·50, s. Tab. 122;	40
			nl: Al.	

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
	<b>Thallium</b>			
1	-(3)-nitrat	$Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	444·47	fbl. kryst.
2	-(1)-oxyd	$Tl_2O$	424·8	s.
3	-(3)-oxyd	$Tl_2O_3$	456·8	br. am. s. III.
4	-(1)-rhodanid	$TlCNS$	262·48	fbl. II.
5	-(1)-sulfat (0 $H_2O$ )	$Tl_2SO_4$	504·87	fbl. IV.
6	-(3)-sulfat	$Tl_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$	823·12	fbl. kryst.
7	-(1)-sulfid	$Tl_2S$	440·87	br.-s. am. od. kr.
8	-(3)-sulfid	$Tl_2S_3$	505·01	s. am.
9	<b>Thlonyl— s. Schwefel --</b>			
10	<b>Thorium (IV)</b>	<b>Th</b>	<b>232·12</b>	<b>dunkelgrau I.</b>
11	-chlorid (8, 9 $H_2O$ )	$ThCl_4$	373·94	fbl. IV.
12	-hydroxyd	$Th(OH)_4$	300·13	w. am.
13	-nitrat-4-Hydrat	$Th(NO_3)_4 \cdot 4 aq$	552·20	fbl. (6 $H_2O$ ) II.
14	-oxalat-Hydrat	$Th(C_2O_4)_3 \cdot 6 aq$	516·20	w.
15	-oxyd	$ThO_2$	264·1	w. am. od. II.
16	-sub-phosphat-Hydr.	$Th(PO_3)_3 \cdot 11 aq$	588·36	w. am.
17	-sulfat (4, 8, 9 $H_2O$ )	$Th(SO_4)_3$	424·24	w.
18	-sulfat-Hydrat	$Th(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	586·38	fbl. V.
19	<b>Thullium</b>	<b>Tm</b>	<b>169·4</b>	<b>—</b>
20	<b>Titan (II, III, IV) (I)</b>	<b>Ti</b>	<b>47·90</b>	<b>grau am., III. ▽</b>
21	-(2)-chlorid	$TiCl_2$	119·02	s.
22	-(3)-chlorid	$TiCl_3$	154·48	VI. kryst. dim.
23	-(4)-chlorid	$TiCl_4$	189·94	fbl. fl.
24	-(4)-fluorid	$TiF_4$	124·1	w. am.
25	-(4)-fluorid-Dps (K)	$TiK_2F_6 \cdot H_2O$	258·1	fbl. V.
26	-(4)-hydroxyd, Titan-	$TiO_2H_2$	98·12	w. am. od. kr.
27	-per-hydroxyd [säure	$Ti(OH)_4$	150·15	g. od. r.-g. am.
28	-nitrid	<b>TiN</b>	<b>62·11</b>	<b>bronzef. kryst.</b>
29	-(4)-oxyd (Rutil, Anatas, Brookit)	$TiO_2$	79·9	w. II., II., IV.
30	<b>Uran (III, IV, VI) (I)</b>	<b>U</b>	<b>238·14</b>	<b>silberw. I.</b>
31	-(3)-chlorid	$UCl_3$	344·58	dunkel-r. kryst.
32	-(4)-chlorid	$UCl_4$	380·04	gr. I.
33	-(6)-fluorid [nyl-nitr.	$UF_6$ [6 $H_2O$	352·2	hellg. V.
34	-(6)-oxy-nitrat, Ura-	$UO_2(NO_3)_2 \cdot$	502·31	g. kryst.
35	-(4)-oxyd	$UO_2$	270·2	br.-s. od. r. I.
36	-(6)-oxyd [pecherz]	$UO_3$	286·2	g.-r. od. r.; polym.
37	-(4, 6)-oxyd (Uran-	$U_2O_5$	842·6	gr. bis s.
38	-(6)-oxy-phosphat, Uranyl-ph.	$(UO_2)_2HPO_4 \cdot$ $4 H_2O$	438·31	g. kryst.
39	-(6)-oxy-sulfat, Uranyl-sulf.	$(UO_2)_2SO_4 \cdot$ $3 H_2O$	420·32	g.-gr. kryst.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760)°C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
—	—	—	zers. sich m. W.	1
—	~300	—	s. TIOH.	2
III:5-56	717.5	—	swl: W.; l: SS.	3
4-95	—	—	L 19-94: 0-315.	4
6-77	632	—	L 0: 2-63; L 90: 14-19, s. Tab. 122.	5
—	—	—	zers. sich mit W.; l: H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	6
8-40	448	—	L 19-96: 2-15×10 <sup>-2</sup> .	7
—	260	—	swl: W.; l: SS.	8
				9
11-7	1842	—	[l: HCl, Königsw.	
4-59	814	—	nl: W., HNO <sup>3</sup> , Alk.; wl: HF, H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ;	10
—	—	—	l: W., Al.; swl: Ae. [Lösung.	11
—	bläht sich b. Erh. auf]	—	swl: W., Alk.; l: SS., Alk.-Carbonat-	12
—	—	—	L 0: 65,0; sl. Al. [Lösung.	13
—	—	—	nl: W., HNO <sup>3</sup> ; l: Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> -, (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> -	14
9-87	3050	—	nl: W., SS; langs. l: konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	15
—	—	—	nl: W., SS., Alk.	16
4-23	—	—	sl: W., NH <sup>4</sup> C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup> -Lösung; s. Tab. 123.	17
2-77	U (9 H <sup>2</sup> O) ⇌	—	L 0: 0-74; (4 H <sup>2</sup> O): L 50: 2-47; L 95:	18
—	4 H <sup>2</sup> O): 45	—	0-71; (8 H <sup>2</sup> O): instab. geg. (9 H <sup>2</sup> O)	19
4-50	~1800	—	nl: W.; l: SS.	20
—	— [Subl. in H <sup>2</sup>	—	zers. sich mit W.; l: Al.; nl: Ä.	21
—	Sb. 432	—	sl: W.	22
1-76	-25	135.7	l: HCl, Al.; W. zers.	23
2-83	—	284	l: W., Al.; nl: Ae.	24
3-01	Anh. schmilzt unzer.	—	L 20 : 1-3 [Alk.	25
—	—	—	nl: W.; swl: SS.; l: h. konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ,	26
—	—	—	nl: W., Alk., l: SS.	27
5-29	2930	—	nl: W., SS.	28
(R):4-26;	1825	—	nl: W., SS.	29
(A):3-84				
18-7	~1690	—	nl: W.; l: SS.	30
5-44	—	—	sl: W. (zers.).	31
4-85	—	subl.	l: W. (Hydrolyse), Al., Acet.	32
4-68	69-5	Sb.: 56	l: W., CS <sup>2</sup> ; Al. u. Ae. zers. [Acet.	33
2-81	59-5	—	L 0: 49-46; s. Tab. 129; l: Al., Ae.,	34
10-75	2176	—	nl: W.; swl. SS.; l: HNO <sup>3</sup> .	35
6-0	—	—	nl: W.; l: SS., Alk.-carbonatlösung.	36
8-2	—	—	nl: W.; l: SS.	37
—	—	—	nl: W., Essigs.	38
3-28	—	—	L 15-5: 14-82; sl: H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	39

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
1	Vanadin (II, III, IV, V)	V	50.95	silberw. I. $\square$
2	-(3)-chlorid (6 H <sup>2</sup> O)	VCl <sup>3</sup>	157.38	hellr. kryst.
3	-(4)-chlorid	VCl <sup>4</sup>	192.84	br.-r. fl.
4	-(5)-oxy-chlorid	VOCl <sup>3</sup>	173.38	g. fl.
5	-(5)-hydroxyd (Vanadins.) <sup>1)</sup>	V(OH) <sup>3</sup>	136.04	rost-br. am.
6	-(3)-oxyd [dins.) <sup>1)</sup>	V <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	150.0	s. kryst.
7	-(5)-oxyd	V <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	182.0	g.-r. IV.
8	-(3)-sulfid	V <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	147.21	grau-s.am.od.kr.
9	Wasser	H <sup>2</sup> O	18.016	tbl. III, polym.
9a	„ „schweres“	<sup>2</sup> H <sup>2</sup> O = D <sup>2</sup> O	20.027	tbl.
10	Wasserstoff (I) (I) <sup>2)</sup>	H	1.0078	tbl. gasf.
11	-per-oxyd	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	34.016	tbl. fl.
12	Wismut (III, V)	Bi	209.00	rötl.-w. IIIa.
13	-(3)-chlorid	BiCl <sup>3</sup>	315.38	w. kryst.
14	-(3)-oxy-chlorid	BiOCl	260.46	tbl. II.
15	-(3)-hydroxyd	Bi(OH) <sup>3</sup>	260.02	w. am.
16	-(3)-nitrat, norm.	Bi(NO <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> + 5 H <sup>2</sup> O	485.10	tbl. VI.
17	-(3)-nitrat, bas. *)	BiO(NO <sup>3</sup> ) · H <sup>2</sup> O	305.02	tbl. kryst.
18	-(3)-oxyd	Bi <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	466.0	g. od. br. I., IV.
19	-(3)-sulfid	Bi <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	514.21	s. am. IV.
20	Wolfram (II, III, IV, V, VI)	W	184.0	grau; I. $\square$ ; I.
21	-(4)-chlorid (I)	WCl <sup>4</sup>	325.84	graubr. kryst.
22	-(5)-chlorid	WCl <sup>5</sup>	361.30	s. kryst.
23	-(6)-chlorid	WCl <sup>6</sup>	396.76	s.-vi. I.?
24	-(6)-oxy-chlorid	WO <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	286.92	hellg. kryst.
25	-(6)-fluorid	WF <sup>6</sup>	298.0	hellg. fl.
26	-(4)-oxyd	WO <sup>3</sup>	216.0	br. I.
27	-(6)-oxyd (Säure) <sup>1)</sup>	WO <sup>3</sup>	232.0	g. am. od. IV.
28	-(4)-sulfid	WS <sup>2</sup>	248.14	grau-s., kryst.
29	Xenon (0) (I)	X	131.3	tbl. gasf.; f: $\square$
30	Ytterblum (III)	Yb	173.04	—
31	-oxyd	Yb <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	394.1	tbl.
32	Yttrium (III)	Y	88.92	grau.
33	-oxyd	Y <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	226.0	w.
34	Zink (II) (I)	Zn	65.38	bläul.-w. III. $\nabla$
35	-bromid (2, 3 H <sup>2</sup> O)	ZnBr <sup>2</sup>	225.21	tbl. IV.

<sup>1)</sup> Salze bei den Basen. <sup>2)</sup> Das Isotop <sup>2</sup>H = D (Deuterium) mit der Masse und K<sub>p</sub> (760) = - 249 · 66°. Über p- und o-<sup>1</sup>H<sup>2</sup>s. III, S. 21. <sup>3)</sup> Bismutum

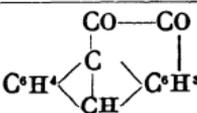
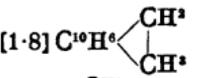
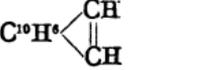
Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
5-8	1800	—	nl: W., HCl, Alk.; l: HF, konz. h. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> , HNO <sup>3</sup> .	1
3-00	—	—	sl: W.; (6 H <sup>2</sup> O) l: Al., Ae.	2
1-87	-109	148-5	zers. sich m. W.; l: konz. HCl, Al., Ä.	3
1-84	—	127-19	l: W. (Zers.), Eisessig, Al., Ae.	4
—	—	—	L m: ~0-1; l: Alk.	5
4-87	1970	—	nl: W.; nl: SS., Alk., l: HF, HNO <sup>3</sup> .	6
3-32	658	—	L m: 0-5 × 10 <sup>-4</sup> ; l: Alk. [HNO <sup>3</sup> .	7
4-00	—	—	swl: W., SS., Alk.; l: konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ,	8
fest(0°):	0-00	100	∞ l: Al.	9
0-9168	—	—	—	—
4°:1-106	+3-8	101-42	Löst weniger als <sup>1</sup> H <sup>2</sup> O. [Tab. 15.	9a
fl. 0-070	-259-18	-252-78	1 Vol. W. löst b. 0° 0-0215 H <sup>2</sup> , s.	10
fl. (0°):	-0-89	(47mm)	∞ l: W.; l: Ae.	11
1-465	—	: 80-2	—	—
9-80	271-0	1560	nl: W., HCl; l: HNO <sup>3</sup> .	12
4-75	229	447	zers. sich m. W.; l: HCl, Acet.	13
7-72	—	—	nl: W.; l: SS. [wl: Alk.	14
—	—	—	L m: 1-44 × 10 <sup>-4</sup> ; l: SS., Glycerin;	15
2-83	—	—	zers. sich m. W.; l: Mannitlösung;	16
—	—	—	HNO <sup>3</sup> , Acet.	—
9-0	U: 704; Sm: 860	—	swl: W.; l: HNO <sup>3</sup> .	17
7-39	—	—	nl: W.; l: SS. [l: konz. SS.	18
—	—	—	(gefällt) L 18: 1-8 × 10 <sup>-5</sup> ; swl: Alk;	19
19-1	3370 ± 50	ber: 4830	nl: W., SS., Königsw., Alk.; l: HF + HNO <sup>3</sup> .	20
4-62	Zerf. b. Erh.	—	zers. sich m. W.	21
3-87	248	275-6	sl: W. (Hydrolyse); l: Al., Ae., CS <sup>2</sup>	22
3-54	275	346-7	zerf. m. W.; l: Al., Ae., CS <sup>2</sup> , Bzl.	23
—	266	—	nl: W., SS.; l: Alk.	24
fl.: 3-42	+2-3	17-5	zers. sich m. W.; l: Alk.	25
12-11	—	—	nl: W., SS., Alk.	26
6-84	1473	—	nl: W., SS.; l: Alk., HF.	27
7-5	—	—	nl: W., SS.; l: HF + HNO <sup>3</sup> .	28
fl. 3-06	-111-5	-107-1	1 Vol. W. von 0° löst 0-242 Vol. X; [l: Anil.	29
—	—	—	—	30
9-18	—	—	nl: W.; l: SS.	31
4-6	—	—	zers. h. W.	32
4-84	—	—	L 29: 1-8 × 10 <sup>-4</sup> ; l: SS.	33
7-14	419-44	907	nl: W.; l: SS., Alk.	34
3-64;	394	650	(2 H <sup>2</sup> O): L 0: 79-5; (0H <sup>2</sup> O): L 100:	35
(geschm.) 4-22]	—	—	87-1; l: Al., Ae.	—

2 · 0136 konnte rein dargestellt werden. <sup>2</sup>H<sup>2</sup> = D<sup>2</sup> hat Sm = - 254 · 58° subnitricum ist ein Gemisch verschiedener basischer Wismutnitate.

Lf. Nr.	Name	Formel	Molekular-Gew.	Farbe, Krystallsystem
	<b>Zink</b>			
1	-carbonat ( $1\frac{1}{2}$ , 1 H <sup>2</sup> O)	ZnCO <sup>2</sup>	125·37	w. IIIa.
2	-chlorid (1, 1 $\frac{1}{2}$ , 2 $\frac{1}{2}$ , 3, 4 H <sup>2</sup> O)	ZnCl <sup>1</sup>	136·29	w. I. (?)
3	-hydroxyd	Zn(OH) <sup>2</sup>	99·39	w. IV, IIIa u. a.
4	-jodid	ZnJ <sup>2</sup>	319·21	fbl. I.
5	-nitrat-Hydrat	Zn(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> · 6 aq	297·48	fbl. Prism.
6	-oxyd	ZnO	81·37	w. am. od. III.
	[Hydrat			
7	-phosphat, ortho-	Zn <sup>2</sup> (PO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> · 4 aq	458·25	fbl. IV.
8	-sulfat-Hydrat	ZnSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O	287·55	fbl. IV. (V).
9	-sulfid (Zinkblende)	ZnS	97·44	w. am. I., III.
10	<b>Zinn (II, IV) (I)</b>	Sn	118·70	silberw. II.; grau, kryst. ◇
11	-(2)-bromid (1 H <sup>2</sup> O)	SnBr <sup>2</sup>	278·54	hellg. IV.
12	-(4)-bromid (4 H <sup>2</sup> O)	SnBr <sup>4</sup>	438·38	w. IV.
13	-(2)-chlorid-Hydrat (Zinnsalz)	SnCl <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O	225·64	fbl. V.
14	-(4)-chlorid (3, 5, 8 aq)	SnCl <sup>4</sup>	260·54	fbl. fl.
15	-(4)-chlorid-Dps. (NH <sup>4</sup> ) (Pinksalz)	Sn(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup>	367·52	w. I.
16	-(2)-fluorid	SnF <sup>2</sup>	156·7	w. V.
17	-(4)-fluorid	SnF <sup>4</sup>	194·7	w. kryst.
18	-(4)-hydrid	SnH <sup>4</sup>	122·73	fbl. gasf.
19	-(2)-hydroxyd	Sn(OH) <sup>2</sup>	152·72	w. am.
20	-(4)-hydroxyd, ortho- (a)-Zinnsäure	Sn(OH) <sup>4</sup>	186·73	w. am.
21	-(4)-hydroxyd, meta- (b)-Zinnsäure	Sn(OH) <sup>4</sup>	186·73	w. am.
22	-(2)-jodid (2 H <sup>2</sup> O)	SnJ <sup>2</sup>	372·54	g.-r. IV.
23	-(4)-jodid	SnJ <sup>4</sup>	626·38	g.-br. I.
24	-(2)-oxyd	SnO	134·7	bl.-s. am. od. I.
25	-(4)-oxyd (Zinnstein)	SnO <sup>2</sup>	150·7	w. II., III, IV.
26	-(2)-sulfat	SnSO <sup>4</sup>	214·77	w. kryst.
27	-(2)-sulfid [gold]	SnS	150·77	br. am.; grau IV.
28	-(4)-sulfid (Mussiv-	SnS <sup>2</sup>	182·84	goldg. III.
29	<b>Zirkonium (IV) (I)</b>	Zr	91·22	silberw. III. ▽
30	-chlorid	ZrCl <sup>4</sup>	233·04	w. kryst.
31	-oxy-chlorid-Hydrat	ZrOCl <sup>2</sup> · 8 H <sup>2</sup> O	322·25	fbl. II.
32	-fluorid	ZrF <sup>4</sup>	167·2	fbl. Prism.
33	-fluorid-Dps. (K)	ZrK <sup>2</sup> F <sup>6</sup>	283·4	fbl. IV.
34	-hydroxyd	Zr(OH) <sup>4</sup>	159·23	w. am.
35	-oxyd	ZrO <sup>2</sup>	123·2	w. V. V. (II).
36	-silicat (Zirkon)	ZrSiO <sup>4</sup>	183·26	fbl. od. bunt, II.

Spez. Gew. u. DD	Schmelzpunkt °C (Uwp)	Siedepunkt (760) °C	Löslichkeit (gr. wasserfr. Subst. in 100 g Lsg.) Reaktionen	Lf. Nr.
4-35	dlss. 140°	—	swl: W.; l: SS.; nl: Acet., Pyrid.	1
2-92	365	730	(3 H <sup>2</sup> O): L 0: 67·5; (0 H <sup>2</sup> O): L 100: 86·0, s. Tab. 112; l: Al., Ae., Acet.	2
kr: 3-08	—	—	L 29: 1·9×10 <sup>-4</sup> ; l: SS., Alk.	3
4-70	446	—	L 18: 81·2; L 100: 83·6; l: Al., Ae.	4
2-07	36·4(kongr.)	—	L 0: 48·66; s. Tab. 114; l: Al.	5
am: 5-42	Sm (52A) 2000	Sb.1800	swl: W. (s. Hydroxyd); l: SS., Alk.	6
III: 5-70	—	—	—	—
0aq: 4-00	0 aq: R. G.	—	nl: W.; l: SS., Alk.	7
1-96;	U (7 H <sup>2</sup> O) =	—	L 0-1: 29·55; (1 H <sup>2</sup> O): L 100: 44·0, s. Tab. 113.	8
0aq: 3-49	6 H <sup>2</sup> O): 39·0	—	(gefällt): L 18: 6·88×10 <sup>-4</sup> ; (I) L 18: 6·46×10 <sup>-2</sup> ; sl: SS.	9
4-06	Sm (u. Dr.): ~1800	Sblp.: 1182	—	—
w: 7-28	U 18°	2275	nl: W.; l: h. SS., h. Alk.; nl: konz. HNO <sup>3</sup> .	10
grau: 5-7	Sm: 231·84	—	—	—
5-12	215·5	619	zers. sich m. W.	11
3-35	29·0	203	l: W. (Hydrolyse), HCl, AsBr <sup>3</sup> .	12
2-70	(wssfr.): 241	(wssfr.) 603-25	L 0: 45·6; L 15: 73·0; l: Al., Ae.	13
fl. 2-28	—36·2	113-9	l: W. (Hydrolyse), ∞ l: CS <sup>2</sup> .	14
2-51	subl.	—	L 14-5: 25; konz. Lsg. siedet unzers.	15
—	—	—	l: W.	16
4-78	—	705	sl: W. (Hydrolyse).	17
—	—150	—52	—	18
—	—	—	swl: W.; l: SS., Alk.	19
—	—	—	wl: W.; l: SS., Alk. (koll. Lösung).	20
—	—	—	nl: W., SS., NH <sup>3</sup> ; l: verd. HCl, verd. Alk. (koll. Lösung).	21
—	319	720	L 20: 0·97; L 100: 3·88; l: HF, CS <sup>2</sup> .	22
4-47	146·2	340	zers. sich m. W.; l: Al., Ae., CS <sup>2</sup> Bzl.	23
6-3	—	—	nl: W., l: SS.	24
6-95	> 1900	[Sb. ~2000	nl: W., SS.	25
—	—	—	L 19: 15·83; L 100: 15·33. [(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> S.	26
5-27	880	1230	L 18: 1·36×10 <sup>-6</sup> ; l: konz. HCl, gelb	27
4-51	—	—	L 18: 1·46×10 <sup>-4</sup> ; (am) l: SS., Alk., gelb. (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> S.	28
6-53	1860	—	nl: W., SS.; l: HF, Königsw.	29
2-80	(Dr) 437	Sb. 331	sl: W. (Hydrolyse); l: Al.	30
—	—	—	sl: W., Al.; wl: HCl.	31
4-43	—	Sb:R.G.	L m: 1·3 (b. 50° Hydrolyse); wl: SS.	32
—	—	—	L 19: 1·7	33
—	—	—	swl: W.; (k. gefällt) l: SS.	34
V. 5-56	2680	—	nl: W., SS.; l: konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> , HF.	35
4-56	2550	—	nl: W., SS., Königsw., Alk.	36

(2) Tabelle der wichtigsten **physikalischen Eigen-**  
(Molekulargewicht, Dichte, Schmelzpunkt, Siede-  
Bearbeitet von

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1	Aceanthrenchinon		232.06	* VII 436	
2	Acenaphten		154.08	V 586	1.06/96
3	Acenaphthylen		152.06	V 625	
4	Acetal	CH <sup>3</sup> ·CH(OC <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup>	118.11	I 603	0.891
5	Acetaldehyd	CH <sup>3</sup> ·CHO	44.03	I 594	0.788
6	Acetaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon	CH <sup>3</sup> ·CH:N·NH·C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> ·NO <sup>2</sup>	179.10	XV 468	
7	Acetaldehyd-Semicarbazon	CH <sup>3</sup> ·CH:N·NH·CO·NH <sup>2</sup>	101.08	III 101	
8	Acetamid	CH <sup>3</sup> ·CONH <sup>2</sup>	59.05	II 175	1.159
9	Acetamidin	CH <sup>3</sup> ·C<math>\begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH}^2 \end{matrix}>	58.06	II 185	
10	Acetanilid (Antifebrin)	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ·NH·C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> O	185.08	XII 237	1.211
11	Acetbromamid	CH <sup>3</sup> ·CONHBr	137.96	II 181	
12	Acetchloramid	CH <sup>3</sup> ·CONHCl	93.50	II 181	
13	Acetessigester	CH <sup>3</sup> ·CO·CH <sup>2</sup> ·CO <sup>2</sup> C <sup>2</sup> H <sup>5</sup>	130.08	III 632	1.028
14	Acetessigsäure	CH <sup>3</sup> ·CO·CH <sup>2</sup> ·CO <sup>2</sup> H	102.05	III 630	
15	„ -anilid	CH <sup>3</sup> ·CO·CH <sup>2</sup> ·CO·NH·C <sup>6</sup> H <sup>5</sup>	177.10	XII 518	
16	Acetnaphthalid α	C <sup>10</sup> H <sup>7</sup> ·NH·C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> O	185.10	XII 1230	
17	„ β	C <sup>10</sup> H <sup>7</sup> ·NH·C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> O	185.10	XII 1284	

Bemerkungen zum Gebrauch der Tabelle 2: In Spalte 3: Spalte 4: Beilsteinzitat; gibt die Band- und Seitenzahl der Verbindung <—5 = bei —5° noch flüssig. Spalte 7: Zahl gibt Siedepunkt unter silberdruck. subl. = sublimierbar; dest. = destillierbar. Spalte 8, s. = sehr (leicht); w. = wenig (schwer); s. w. = sehr wenig (schwer); in 100 g Lösungsmittel. Angabe für Löslichkeit in der Kälte und Hitze heiß 5,2 g in 100 g löslich). — = fehlende Angabe. Spalte 8 und 9: A. = Alkohol; Ae. = Aether; Chlf. = Chloroform; Bzl. = Benzol; F. = löslich aus. Spalte 9: Farbe G. = gelb; R. = rot; Or. = orange; I regulär; II quadratisch; III hexagonal; IIIa rhomboedrisch; IV rhombwirkung von; Der. = Derivat; Semicarb. = Semicarbazon; Ph. = produkt von C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>N·CO. Acetyl. = Acetylierungs-, Bzoyl. = Benzolsulfon. = Einwirkungsprodukt von Benzolsulfochlorid. \* verweist Beilsteinzitat, bedeutet \* I usw.: Ergänzungsband I usw. zur 4. Auflage).

**schaften und Identifizierung organischer Stoffe.**  
 punkt, Löslichkeit, Farbe, Krystallform, Derivate.)  
 S. Skrapup.

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	L.f. Nr.
		W.	A.	Ae.		
270	.	○	s. w.		R. + 2452 → Der. F. 237°	1
95	278		w. ; +		IV × A. Pikrat F 161°	2
98	270	○	s.	s.	G.IV × Ae. Dibromid. F. 121 bis 123°. × A.	3
fl. —123	102 20	4·6; — ∞	∞	+	Spaltg. → 6	4 5
128		○			Orange. × CCl <sup>4</sup> . Spaltung	6
162		— ; s.	— ; s.		× W. od. A. Spaltg. oder ZnCl <sup>2</sup> -Der.	7
80*	222	s. +	s.	fast ○	Spaltg. III. * bzw. 69° Spaltung. Chlorid F. 166°	8 9
115 108*	304	0·5; 3·5 — ; +	+	8; + s.	IV. Spaltung Spaltung * + aq. F. 70—80°	10 11
110 <—80	180	w.	∞	+	Spaltung ← 2068 od. Cu-salz × Bzl. F. 192°	12 13
fl. 85	*	∞ w.	+	+	* unter 100° → 20 + CO <sup>2</sup> Oxim F. 125°. × A.	14 15
159 134—136		— ; w. — ; z.	4; s. s.		Spaltung × W. Spaltung	16 17

(Molekulargewicht) findet sich der aus der Formel berechnete Wert<sup>1)</sup>. in der neuen (4.) Auflage des Beilstein an. Spalte 6: fl. = flüssig; gewöhnlichem Druck; 152/14 = Siedepunkt 152° bei 14 mm Queck-Löslichkeit: ○ = unlöslich; + = löslich; z. = ziemlich; l. = leicht; ∞ mischbar. Zahlenangaben beziehen sich auf g gelöster Substanz durch ; getrennt (es bedeutet also z. B. s. w. ; 5,2: kalt sehr wenig, Abkürzungen des Chemischen Zentralblattes (also W. = Wasser; Schmelzpunkt; Sp. = Siedepunkt; S. = Säure usw.). × = umkrystal-B. = blau; Gr. = grün; Br. = braun; S. = schwarz. Krystallsystem bisch; V monoklin; VI triklin. → = Überführung in; + = bei Ein-Phenyl; Ph.-hydraz. = Phenylhydrazon, Ph.-urethan = Einwirkungs-zoylierungsprodukt (unabhängig von der Zahl der Acylgruppen), nur auf Bemerkungen zur gleichen laufenden Nummer (in Spalte 4

<sup>1)</sup> Krystallwasser nicht berechnet.

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
18	Acetol	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	74.05	I 821	1.082
19	Aceton	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	58.05	I 635	0.792
20	Acetonchlorid	$\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CH}_3$	112.97	I 105	1.093
21	Acetonchloroform	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CCl}_2$	177.44	I 882	
22	Acetonecyanhydrin(Oxyisobuttersäurenitril)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CN}$	85.06	III 316	0.982
23	Acetondicarbonsäure	$\text{CO}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})_2$	146.05	III 789	
24	„ -aethylester	$\text{CO}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	202.11	III 791	1.113
25	Acetonitril	$\text{CH}_3\cdot\text{CN}$	41.03	II 183	0.783
26	Acetonphenylhydrazon	$(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	148.11	XV 129	
27	Acetylaceton	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}$	114.08	I 788	0.974
28	Acetylaceton-dioxim	$(\text{CH}_3\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{—})_2$ $\parallel$ $\text{NOH}$	144.11	I 789	
29	Acetophenon	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	120.06	VII 271	1.030
30	Acetophenon-carbonsäure o	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{cases}$	164.06	X 690	
31	„ p	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{cases}$	164.06	X 964	
32	Acetoxim	$(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{NOH}$	78.06	I 649	0.97
33	Acetoluid o	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	149.10	XII 792	1.17
34	„ m	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CH}_2 \end{cases}$	149.10	XII 860	
35	„ p	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	149.10	XII 920	1.21
36	Acetylaceton	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	100.06	I 777	0.972
37	Acetyläpfelsäure	$\text{CHO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ $\mid$ $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$	176.06	III 429	
38	„ -anhydrid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}\text{—CO}$ $\mid$ $\text{CH}_2\text{—CO}$ $\mid$ $\text{O}$	158.05	XVIII 81	
39	Acetylaminobenzoesäure o	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$	179.08	XIV 326	
40	„ „ m	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$	179.08	XIV 396	
41	„ „ p	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$	179.08	XIV 432	
42	Acetylaminophenol o	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{OH} \end{cases}$	151.08	XIII 370	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	L. Nr.
		W.	A.	Ae.		
—17	146	∞	∞	∞	Semicarb. F. 195 bis 200°	18
—94	56	∞	∞	∞	→ 921	19
fl.	70				+ 8 Vol. W. bei 160 bis 180°. → 19	20
> 97°	167	O; z.	s.	s.	+ KOH → 1932	21
—20	82/23	s.	l.	l.	Dissoc. → 19 + 564	22
135	*	s.	s.	w.	× Essigester * → 19 + 2 CO <sup>2</sup> . → 1006 od. 24	23
fl	140/13	w.	∞	∞	Cu-Salz F. 142°	24
—45	82	∞			Spaltung	25
27	140/16				Spaltung IV	26
—9	194	∞	∞	∞	Ph.-hydraz. F. 120° × verd. A.	27
135—137		—; +	+	+	× Bzl.	28
20	202	w.			Ph.-hydraz. F. 105° × A.	29
114		—; +			süß. + 2063 → Methyl-N-phenylphthalazon. F. 102°	30
200	subl.	s. w.; +	s. w.	s. w.	Methylester F. 92° W. Spaltung	31
60	135	s. l.	s. l.	s. l.		32
110	296	0·86; —	+		V. Spaltung	33
66	303	0·44; —	+	+	V. Spaltung	34
147	307	0·12; s.	10·2; s.	+	V od. IV. Spaltung	35
—30	137	12·5			+ Hydrazinhydrat → 1035	36
134					Spaltung	37
53	160/14			w.	→ 1527 + Eg.; + 1 Mol. W. → 37	38
185		w.; +	+	+	IV	39
248	subl.	O; w.	—; +	O		40
256		w.	+			41
201		—; s.	s.			42

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
43	Acetylbernsteinsäure-ester	$\begin{array}{l} \text{CH}^3 \cdot \text{CO} \\ \text{H}^3 \text{C}^2 \text{O}^2 \text{C} \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}^3 \\ \cdot \text{CO}^2 \text{C}^2 \text{H}^5$	216.13	III 801	1.087
44	Acetylbromid	$\text{CH}^3 \text{COBr}$	122.94	II 174	1.662
45	Acetylchlorid	$\text{CH}^3 \text{COCl}$	78.48	II 173	1.105
46	Acetylcyanid	$\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$	69.03	III 620	
47	Acetyldiphenylamin (Diphenylacetamid)	$(\text{C}^6 \text{H}^5)^2 \text{N} \cdot \text{C}^2 \text{H}^5 \text{O}$	211.11	XII 247	
48	Acetylen	$\text{CH} : \text{CH}$	26.02	I 228	
49	Acetylendicarbonsäure	$\text{HO}^2 \text{C} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}^2 \text{H}$	114.02	II 801	
50	Acetylendichlorid (techn.*)	$\text{CHCl} : \text{CHCl}$	96.94	I 187	1.278
51	Acetylentetrachlorid s. 2339				
52	Acetylglycin (Aceturs.)	$\text{C}^2 \text{H}^5 \text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO}^2 \text{H}$	117.06	IV 354	
53	Acetylharnstoff	$\text{C}^2 \text{HO}^2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}^2$	102.06	III 61	
54	Acetylintol N-(1)	$\begin{array}{l} \text{CH} : \text{CH} \\ \text{C}^6 \text{H}^4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{C}^2 \text{H}^5 \text{O} \\ \text{CO} \cdot \text{CH}^3 \end{array} \right. \end{array}$	159.08	XX 309	
55	„ β (3)	$\begin{array}{l} \text{C} \\ \text{C}^6 \text{H}^4 \left\langle \begin{array}{l} \text{C} = \text{CH} \\ \text{NH} \end{array} \right. \end{array}$	159.08	XXI 316	
56	Acetyljodid	$\text{CH}^3 \text{COJ}$	169.94	II 174	1.98
57	Acetylisatin	$\text{C}^6 \text{H}^4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} > \text{CO} \\ \text{N} \cdot \text{C}^2 \text{H}^5 \text{O} \end{array} \right.$	177.06	XXI 447	
58	Acetylmalonester	$\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} (\text{CO}^2 \text{C}^2 \text{H}^5)^2$	202.11	III 796	1.080
59	Acetylphenylhydrazin	$\text{C}^6 \text{H}^5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}^2 \text{H}^5 \text{O}$	150.10	XV 241	
60	Acetylpyrrol (N-)	$\text{C}^6 \text{H}^4 \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3$	109.06	XX 165	
61	Acetylsalicylsäure (Aspirin)	$\text{C}^6 \text{H}^4 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C}^2 \text{H}^5 \text{O} \\ \text{CO}^2 \text{H} \end{array} \right.$	180.06	X 67	
62	Acetylsemicarbazid]	$\text{C}^2 \text{H}^5 \text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}^2$	117.08	III 115	
63	Acetylsuperoxyd	$\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3$	118.05	II 170	
64	Acetylthioharnstoff	$\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}^2 \text{H}^5 \text{O} \\ \text{NH}^2 \end{array} \right.$	118.13	III 191	
65	Acetylurethan	$\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}^2 \text{C}^2 \text{H}^5$	131.08	III 26	
66	Aconin	$\text{C}^{25} \text{H}^{41} \text{O}^9 \text{N}$	499.34		
67	Aconitin	$\text{C}^{25} \text{H}^{39} \text{O}^9 \text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH}^3 \\ \text{CO} \cdot \text{C}^2 \text{H}^5 \end{array} \right.$	645.38		
68	Aconitsäure	$\begin{array}{l} \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{CO}^2 \text{H} \\   \\ \text{CO}^2 \text{H} \text{CO}^2 \text{H} \\ \text{CH} = \text{C} \cdot \text{CO}^2 \text{H} \end{array}$	174.05	II 849	
69	Aconsäure	$\begin{array}{l}   \\ \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3 \end{array}$	128.03	XVIII 395	
70	Acridin	$\text{C}^6 \text{H}^4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C}^6 \text{H}^4$	179.08	XX 459	
71	Acridinsäure, Chinolin- dicarbonsäure α, β	$\text{C}^6 \text{H}^5 \text{N} (\text{CO}^2 \text{H})^2$	217.06	XXII 169	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl.	142/15	○	+		d. + Barytwasser → 1508	43
—	76	zers.	zers.		Spaltung	44
fl.	51	zers.	zers.		Spaltung	45
fl.	93				+ HCl → 580	46
103	subl.			+	IV. Spaltung	47
—81	—84	0·118			→ 5 (m. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> u. Hg-Salz)	48
178		s.	s.	s.		49
fl.	ca. 58				* Gemisch von 944 u. 945 (s. d.)	50
						51
206		2·7; s.	z; s.	—; ○	× W. Spaltung	52
217	zers.	—; +	1·18; 10			53
fl.	152/14				Spaltung	54
189		—; +	l.		× Bzl. Oxim F. 144 bis 147°	55
fl.	108	zers.			Spaltung	56
141		w.	s.		× Bzl. G.	57
fl.	120/17				lös. Alkalien; + HNO <sup>3</sup> → 1448	58
128	dest.	+; s.	s.	w.	Spaltung	59
fl.	182	—; ○			bei 250° → 2224	60
135	zers.	0·3; —	s.	5		61
165		l.	—; l.	○	Spaltung	62
30	63/21	+; —			explosiv	63
165		l.; s.	+		× W.	64
78	205·215	+	+	w.	+ wägr. NH <sup>3</sup> → 53	65
ca. 140		s.	s.	+		66
197		○	+	○		67
				+		
191		33; —	50	w.	× W. (od. Ae)	
						68
164		17·8; —	s.	+	IV	69
111	346	—; w.	+	+	IV	70
120—130*	*	○	+	s. w.	* → 714	71

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
72	Acridon	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ CO \end{array} \right\rangle C^6H^4$	195.08	XXI 335	
73	Acrolein	$CH^2:CH \cdot CHO$	56.03	I 725	0.841
74	Acrylsäure	$CH^2:CH \cdot CO^2H$	72.03	II 397	1.062
75	Acrylsaures Aethyl	$CH^2:CH \cdot CO^2C^2H^5$	100.06	II 399	0.914
76	Adenin s. 278.				
77	Adipinsäure	$CH^2 \cdot CH^2 \cdot CO^2H$ $CH^2 \cdot CH^2 \cdot CO^2H$ $CHOH \cdot CO^2H$	146.08	II 649	
78	Aepfelsäure i-	$CH^2 \cdot CO^2H$ $CHOH \cdot CO^2C^2H^5$	134.05	III 419	1.595
79	„ -äthylester	$CH^2 \cdot CO^2C^2H^5$	190.11	III 430	1.129
80	Aesculetin (6·7-Dioxy-cumarin)	$C^9H^6O^4$	178.06	XVIII 98	
81	Aesculin	$C^{15}H^{16}O^9 + 1\frac{1}{2}H_2O$	367.15		
82	Aethan	$C^2H^6$	30.05	I 80	
83	3-Aethoxybenzidin	$HN^2C^6H^4 \cdot C^6H^5 \left\langle \begin{array}{c} OC^2H^5 \\ NH^5 \end{array} \right\rangle$	228.15	XIII 791]	
84	Aethoxyessigsäure	$C^2H^5O \cdot CH^2 \cdot CO^2H$	104.06	III 233	1.102
85	Aethylacetamid	$CH^2 \cdot CONH \cdot C^2H^5$	87.08	IV 109	0.942
86	Aethylacetylen	$C^2H^2:C:CH$	54.05	I 248	0.668
87	Aethyläther	$C^2H^5 \cdot O \cdot C^2H^5$	74.08	I 314	0.714
88	Aethylätherglykolsäure	s. 89.			
89	Aethylalkohol	$C^2H^5OH$	46.05	I 292	0.789
90	Aethylallyläther	$C^2H^5 \cdot O \cdot C^3H^5$	86.08	I 438	0.765
91	Aethylamin	$C^2H^5NH^2$	45.06	IV 87	0.708
92	Aethylanilin (mono)	$C^6H^5NH \cdot C^2H^5$	121.10	XII 159	0.963
93	Aethylanthracen 9	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} C \cdot C^2H^5 \\ CH \end{array} \right\rangle C^6H^4$	206.11	V 678	
94	Aethylbenzamid	$C^6H^5 \cdot CONH \cdot C^2H^5$	149.10	IX 202	
95	Aethylbenzoesäure o	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} C^2H^5 \\ CO^2H \end{array} \right\rangle$	150.08	IX 526	
96	Aethylbenzol	$C^6H^5 \cdot C^2H^5$	106.08	V 351	0.876
97	Aethylbenzyläther	$C^2H^5 \cdot O \cdot CH^2 \cdot C^6H^5$	136.10	VI 431	
98	Aethylbenzylanilin	$C^6H^5N \left\langle \begin{array}{c} C^2H^5 \\ CH^2 \cdot C^6H^5 \end{array} \right\rangle$	211.15	XIII 1026	1.034
99	Aethylbromid	$C^2H^5Br$	108.96	I 88	1.431
100	Aethylbutyläther (n)	$C^2H^5O \cdot C^4H^9$	102.11	I 369	0.769
101	Aethylchlorid	$C^2H^5Cl$	64.50	I 82	0.921
102	Aethylcyanid, Propionitril	$C^2H^5CN$	55.05	II 245	0.781
103	Aethyldiphenylamin	$C^6H^5N(C^6H^5) \cdot C^6H^5$	197.13	XII 181	
104	Aethyldisulfid	$(C^2H^5 \cdot S)_2$	122.22	I 347	0.993
105	Aethylen	$CH^2:CH^2$	28.03	I 180	
106	Aethylenbenzoat	$(CH^2 \cdot O \cdot CO \cdot C^6H^5)_2$	270.11	IX 129	
107	Aethylenbromid	$CH^2Br \cdot CH^2Br$	187.87	I 90	2.178
108	Aethylenchlorid	$CH^2Cl \cdot CH^2Cl$	98.95	I 84	1.261

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
354	dest.	○	—; s.	w.		72
fl.	52	50—33	+	+	→ 74 od. p-Nitroph.-hydraz.	73
13	141	∞			→ 329 od. 935	74
fl.	102					75
						76
151	265/100	1.44; +	s.	0.63;—	× Essigester V	77
100	zers.	s.	s.	8.4;—	→ 98	78
fl.	253				Spaltung	79
> 270		○; +	—; s.	s. w.	+ FeCl <sub>3</sub> Grünfärbg.	80
160*		0.15;—	—; 4.15	○	→ 80 + 1278 *aq.-frei	81
—172	—93	w.	0.008			82
134		w	—; +	w.		83
fl.	206				Amid F. 81°	84
fl.	205	∞	∞		Spaltung	85
—130	18				+ HgCl <sub>2</sub> -Lsg., dann HCl → 1580	86
—117	35	7.51	∞	∞	+ HJ → 140	87
						88
—114	78	∞	∞	∞	→ 2041 od. 1749	89
fl.	66				verd. H <sup>2</sup> SO <sub>4</sub> → 196	90
—81	+ 17	∞	∞	∞	→ 94	91
—64	205				p-Toluolsulf. F. 87°	92
					× A.	
60		○	+		Pikrat F. 120°	93
68	298	—; +			× W.	94
68	259	w.	+	+	Amid F. 151°	95
—94	136	○	∞	∞	Trinitroder. F. 87°	96
fl.	185		+		× A.	
< 0	285	○	22; ∞	∞	dampflich	97
—119	38	0.914	∞	∞	Pikrat F. 116°	98
fl.	92				→ 167	99
—139	13	s. w.	∞	∞		100
—104	98	z.			Spaltung	101
fl.	296		+			102
	154	s. w.			→ 142	103
—169	—102	w.	+		→ 105	104
73	> 360	○		+	IV. Spaltung	105
8	131	○	+		über 1266 → 104 od. → 110	106
—35	84	0.87	+		→ 112	107
						108

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
109	Aethylencyanhydrin	$\text{CH}^2\text{OH}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CN}$	71.05	III 298	1.059
110	Aethylencyanid	$\text{NC}\cdot\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CN}$	80.05	II 615	1.023 /45°
111	Aethylendiamin	$\text{H}^2\text{N}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\cdot\text{NH}^2$ (+H <sup>2</sup> O)	60.08	IV 230	0.902
112	Aethylendiphenyl- diamin	$(\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}\cdot\text{CH}^2\text{—})^2$	212.14	XII 543	
113	Aethylendisulfosäure	$\text{CH}^2\cdot\text{SO}^2\text{H}$ $\text{CH}^2\cdot\text{SO}^2\text{H}$	190.19	IV 11	
114	Aethylenharnstoff	$\text{CH}^2\cdot\text{NH}$ $\text{CH}^2\cdot\text{NH}$ > CO	86.06	XXIV 2	
115	Aethylenjodid	$\text{CH}^2\text{J}\cdot\text{CH}^2\text{J}$	281.87	I 99	2.132
116	Aethylenmercaptan	$\text{CH}^2\text{SH}\cdot\text{CH}^2\text{SH}$	94.19	I 471	1.123
117	Aethylennitrat	$\text{C}^2\text{H}^4(\text{NO}^2)^2$	152.05	I 469	1.491
118	Aethylenoxyd	$\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2$ \ O /	44.03	XVII 4	0.896
119	Aethylendiphenyläther	$(\text{C}^6\text{H}^5\text{O})^2\text{C}^2\text{H}^4$	214.11	VI 146	
120	Aethylendiphenyldi- sulfon	$(\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^2)^2\text{C}^2\text{H}^4$	310.25	VI 302	
121	Aethylenrhodanid	$\text{C}^2\text{H}^4(\text{SCN})^2$	144.19	III 178	
122	Aethylfluorid	$\text{C}^2\text{H}^4\text{F}$	48.04	I 82	
123	Aethylharnstoff	$\text{NH}^2\text{CONHC}^2\text{H}^4$	88.08	IV 115	1.213
124	Aethylhydrazin	$\text{C}^2\text{H}^4\text{NHNH}^2$	60.08	IV 550	
125	Aethylhydroperoxyd	$\text{C}^2\text{H}^4\text{OOH}$	62.05	I 323	
126	Aethylhydroxylamin α	$\text{NH}^2\text{OC}^2\text{H}^4$	61.06	I 336	0.883
127	Aethylidenaceton	$\text{CH}^2\text{CH}:\text{CHCOCH}^3$	84.06	I 732	0.861
128	Aethylidenbromid	$\text{CH}^2\text{CHBr}^2$	187.87	I 90	2.055
129	Aethylidenchlorid	$\text{CH}^2\text{CHCl}^2$	98.95	I 83	1.175
130	Aethylidendiacetat	$\text{CH}^2\text{CH}(\text{OCOCH}^3)^2$	146.08	II 152	1.061
131	Aethylidendimethyl- äther	$\text{CH}^2\cdot\text{CH}(\text{OCH}^3)^2$	90.08	I 603	0.852
132	Aethylendidiurethan	$\text{CH}^2\cdot\text{CH}(\text{NHCO}^2\text{C}^2\text{H}^4)^2$	204.14	III 24	
133	Aethylidenharnstoff	$\text{CH}^2\text{CH}$ < NH > CO NH	86.06		
134	Aethylidenjodid	$\text{CH}^2\cdot\text{CHJ}^2$	281.87	I 99	2.84
135	Aethylisoamyläther	$\text{C}^2\text{H}^4\text{OC}^3\text{H}^{11}$	116.13	I 401	0.764
136	Aethylisobutyläther	$\text{C}^2\text{H}^4\text{OC}^4\text{H}^9$	102.11	I 376	0.751
137	Aethylisocyanat	$\text{C}^2\text{H}^4\text{N}:\text{CO}$	71.05	IV 122	0.898
138	Aethylisocyanid	$\text{C}^2\text{H}^4\text{N}:\text{C}$	55.05	V 107	0.741
139	Aethylisopropyläther	$\text{C}^2\text{H}^4\text{OC}^3\text{H}^7$	88.10	I 362	0.745

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl.	221	∞	∞	2·3;—	verd. Ss. → 74 + 134 <sup>b</sup>	109
55	266	s	s.	w.	Spaltung	110
8	117	l.		0·33	Acetyl. F. 172°	111
64		○	+	+	Bromid × A. F. 248/50°	112
104		∞	l.		× Eg. (+ etw. 1182) Chlorid F. 91° × Ae.	113
131		s.	—; +	○	Dinitroder. F. 210 × A.	114
81	zers.		+	×		115
fl.	146		+		+ HNO <sup>3</sup> → 111 od. + Brom → Di- aethylen-tetra-sul- fid. F. 152°	116
fl.	zers.		+		+ alkoh. KOH → KNO <sup>3</sup> + CH <sup>2</sup> OH· CO <sup>2</sup> K	117
fl.	13·5	∞	∞	s.	+ kalt. conc. HCl → 1272	118
98		○	w.; s.	s.	× A.	119
180		○	×		s. lösl. Eg.	120
90	zers.	w.; +	+	+	+ HNO <sup>3</sup> → 111. × W. od. A. od. Ae.	121
	—32	0·0043	s.			122
92	zers.	s.	s.; s.	○	× A. + Ae.	123
fl.	100	s.	s.	s.	+ 2088 → Der F. 109°	124
fl.	ca. 95	∞	∞	∞		125
fl.	68	∞	∞	∞	Chlorid F. 128°	126
fl.	122	+			+ 2 Mol. 1634 → Der. F. 126°. × A.	127
fl.	109				→ 5	128
—97	57	0·55				129
fl.	169°				Spaltung	130
fl.	63				Spaltung	131
125	zers.	s. w.; l.	l.	l.		132
154	160°	○	w.	○		133
fl.	177—179					134
fl.	112°					135
fl.	79°					136
fl.	60°	*			+ 826 → 153; * → 894 + CO <sup>2</sup>	137
<—66	78	w.			Spaltung	138
fl.	54				mit 1% iger H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> bei 150° → 89 + 1454	139

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
140	Aethyljodid	$C^2H^5J$	155.96	I 96	1.934
141	Aethylmalonsäure	$C^3H^5CH(CO^2H)^2$	132.06	II 643	
142	Aethylmercaptan	$C^2H^5SH$	62.12	I 340	0.839
143	Aethylnaphthalin $\alpha$	$C^{10}H^7 \cdot C^2H^5$	156.10	V 569	1.018
144	„ $\beta$	$C^{10}H^7 \cdot C^2H^5$	156.10	V 569	1.001
145	Aethylnaphthylamin $\alpha$	$C^{10}H^7NHC^2H^5$	171.11	XII 1222	
146	„ $\beta$	$C^{10}H^7NHC^2H^5$	171.11	XII 1274	
147	Aethylnitrat	$C^2H^5ONO^2$	91.05	I 329	1.110
148	Aethylnitrit	$C^2H^5ONO$	75.05	I 329	0.900
149	Aethylnitrolsäure	$CH^3 \cdot C \begin{cases} \searrow NO^2 \\ \searrow NOH \end{cases}$	104.05	II 189	
150	Aethylphenol o	$C^6H^4 \begin{cases} \searrow C^2H^5 \\ \searrow OH \end{cases}$	122.08	VI 470	1.087
151	„ p	$C^6H^4 \begin{cases} \searrow C^2H^5 \\ \searrow OH \end{cases}$	122.08	VI 472	
152	Aethylphenylcarbinol	$C^2H^5 \cdot CHOH \cdot C^6H^5$	136.10	VI 502	0.994
153	Aethylphenylharnstoff	$C^2H^5NHCONH \cdot C^6H^5$	164.11	XII 348	
154	Aethylphenylhydrazin as.	$C^6H^5 \begin{cases} \searrow \\ \searrow \end{cases} N \cdot NH^2$	136.11	XV 119	1.018
155	„ sym.	$C^2H^5NH \cdot NH \cdot C^6H^5$	136.11	XV 120	1.004
156	Aethylphenylketon	$C^2H^5CO \cdot C^6H^5$	134.08	VII 300	1.012
157	Aethylphenylsulfon	$C^2H^5 \cdot SO^2 \cdot C^6H^5$	170.15	VI 297	
158	Aethylphosphin	$C^2H^5PH^2$	90.13	IV 581	<
159	Aethylpropyläther (n)	$C^2H^5OC^3H^7$	88.10	I 354	0.747
160	Aethylpropylcarbinol (n)	$C^2H^5 \cdot CHOH \cdot C^3H^7$	102.11	I 408	0.818
161	Aethylpropylketon (n)	$C^2H^5 \cdot CO \cdot C^3H^7$	100.10	I 690	0.813
162	Aethylrhodanid	$C^2H^5SCN$	87.12	III 175	1.010
163	Aethylschwefelsäure	$C^2H^5O \cdot SO^2H$	126.12	I 325	1.316
164	Aethylselenid	$(C^2H^5)^2Se$	137.3	I 349	> 1
165	Aethylsenfö	$C^2H^5N:CS$	87.12	IV 123	1.997
166	Aethylsilicat ortho	$Si(OC^2H^5)^4$	208.5	I 334	0.933
167	Aethylsulfat	$SO^2(OC^2H^5)^2$	154.15	I 327	1.184
168	Aethylsulfid	$S(C^2H^5)^2$	90.15	I 344	0.837
169	Aethylsulfinsäure	$C^2H^5 \cdot SO^2H$	94.12	IV 1	
170	Aethylsulfitt	$SO(OC^2H^5)^2$	138.15	I 325	1.077
171	Aethylsulfochlorid	$C^2H^5SO^2Cl$	128.57	IV 6	1.357
172	Aethylsulfon	$(C^2H^5)^2SO^2$	122.15	I 346	
173	Aethylsulfonsäure	$C^2H^5 \cdot SO^2H$	110.12	IV 5	
174	Aethylsulfoxyd	$(C^2H^5)^2SO$	106.15	I 346	
175	Aethyltellurid	$(C^2H^5)^2Te$	185.6	I 350	
176	Alanin	$CH^3 \cdot CH(NH^2) \cdot CO^2H$	89.06	IV 387	
177	Aldehydammoniak	$CH^3 \cdot CH(OH) \cdot NH^2$	61.06		

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
—111	72	0.40	+	+	→ 1014	140
111	zers.160	s.	l.	l.	× W → 623	141
—144	37	s. w.	+		Hg-Salz. F. 76° × A. (s. 2231)	142
<—14	258	○			Pikrat F. 98°	143
—19	252				Pikrat F. 71°	144
	808				Chlorid F. 193°	145
<—15	305				Chlorid F. 235°.	146
—112	88	+	+		× W. + NaOC <sup>2</sup> H <sup>5</sup> + H <sup>3</sup> NOH → Na <sup>2</sup> N <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	147
	17	○	+		Spaltung	148
81		+	+	l.	IV × W. od. Ae.; rote Alkalisalze	149
<—18	197	s. w.	l.		Ph.-urethan F. 140°	150
47	218	z.	l.	l.		151
	212		+	+	→ 156	152
99			×			153
fl.	237				Chlorid F. 137°. × Chlf. + Bzl.	154
fl.	237—240	w.	+	+	Chlorid F. 164°. × A. + Ae.	155
21	218				Semicarb. F. 179° × A.	156
42	>300	w.; +	l.	l.	V	157
fl.	25	zers.			→ Aethylphosphins. F. 44°	158
	64					159
	135		+		+ CrO <sup>3</sup> → 161 + 2152	160
fl.	123				Semicarb. F. 118°	161
fl.	142	○	∞	∞	→ 173	162
	*	s.			Spaltung. * bei Dest. → 167	163
fl.	108	○				164
—6	133	○	+	+	+ 326 → Der. F. 100°	165
fl.	165	zers.			Spaltung	166
—24	208	○	—; zers.		Spaltung od. → 140	167
—102	92	0.31;—			→ 172	168
*					* Syrup. — Na-Salz + 99 → 172	169
fl.	158		+		Spaltung	170
fl.	177	wenig, zers.			→ Amid F. 58° × Ae.	171
70	248	15.6 zerfl.	+		rhomb. Amid F. 58° × Ae.	172
5	89/15	s.			→ 172	173
fl.	138	○			rotgelb	174
295*	*	20;—	0.2	○	IV. × W. * >200° subl.	175
70—80	100	+		w.	Spaltung	176
						177

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
178	Aldehydcollidin	$(\text{CH}^3)(\text{C}^2\text{H}^5)\text{C}^6\text{H}^4\text{N}$ [2·5]	121·10	XX 248	0·918
179	Aldehydobenzoësäure o	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{cases}$	150·05	X666	1·404
180	„ m		„	X671	
181	Aldehydobenzoësäure p	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{CO}^3\text{H} \end{cases}$	150·05	X671	
182	Aldol	$\text{CH}^2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CHO}$	88·06	I 824	1·109
183	Allizarin	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO} \\ \text{CO} \end{cases} \text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^2$ [1·2]	240·06	VIII	439
184	Allcarincarbonsäure	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO} \\ \text{CO} \end{cases} \text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^2$ [1·2]   $\text{CO}^3\text{H}$	284·06	X 1035	
185	Allzarinsulfosäure 1·2·7	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO} \\ \text{CO} \end{cases} \text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^2$   $\text{SO}^3\text{H}$	320·18	XI 356	
186	Alkannin	$\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^3$	288·14		
187	Allantoin	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\   \\ \text{NH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \\   \\ \text{NH} \end{array}$	158·08		
188	Allen	$\text{CH}^2 = \text{C} = \text{CH}^2$	40·03	I 248	
189	Allophansäureester	$\text{NH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}^2 \text{C}^2\text{H}^5$	132·08	III 69	
190	Alloxan	$\text{CO} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{cases} \text{CO}$	142·03		
191	Alloxansäure	$\text{CO} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}^2\text{H} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{cases}$	160·05	III 772	
192	Alloxanthin	$\text{CO} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{cases} \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{OH}) \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{cases} \text{CO}$	286·08		
193	Allozimtsäure	$\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{C}^2\text{H}^5 \\    \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \end{array}$ cis	148·06	IX 591	
194	Allylacetone	$\text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^3$ :CH <sup>3</sup>	98·08	I 784	0·848
195	Allylaether	$(\text{CH}^2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}^2) \cdot \text{O}$	98·08	I 438	0·805
196	Allylalkohol	$\text{CH}^2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{OH}$	58·05	I 436	0·855
197	Allylamin	$\text{CH}^2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{NH}^2$	57·06	IV 205	0·763
198	Allylbenzol	$\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}^2$	118·08	V 484	0·893
199	Allylbromid	$\text{C}^6\text{H}^5 \text{Br}$	120·96	I 201	1·398
200	Allylchlorid	$\text{C}^6\text{H}^5 \text{Cl}$	76·50	I 198	0·938
201	Allylcyanid, Crotonnitril	$\text{C}^6\text{H}^5 \text{CN}$	67·05	II 412	0·826
202	Allylen	$\text{CH}^2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}$	40·03	I 246	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl.	173	s. w.	s.	s.	Pikrat F. 164° × W.	178
98		s.	s.	s.	V. Oxim F. 120°	179
165					Oxim × W. F. 100°	180
ca. 285	subl.	w.	s.	w.	Oxim F. 209°	181
	77/16	∞	∞	+	→ 829	182
289	430	O; 0,034	+	+	IV R. Acetyl. F. 182°	183
805	subl.	s. w.	+	w.	R. × Nitrobenzol	184
		+	+	○	Or.	185
*		○	w.		R. + Alkali blau. * erweicht < 100°	186
281		0.6; 3.3	+	○	Bzoyl. × Methanol [F. 174°]	187
-146	-32				Tetrabromid F. 10° Sp. 170°/80	188
193	zers.	s. w.; z. l.	+	s. w.	× W.	189
zers.		+	+		IV. + Ba(OH) <sup>2</sup> → 191	190
zers.		l.	20	w.	VI. + conc. HJ → 1842	191
zers. 170		s. w.	s. w.	s. w.	IV. m. Ba(OH) <sup>2</sup> violettblauer Nd.; Oxydat. → 190	192
68	95/*	0.7; -			V. → Zimtsäure dibromid F. 197° * Kathod.-Vacuum Semicarb. F. 100°	193
fl.	130	○				194
fl.	94	○	+			195
-129	97	∞	+		über Dibromid → 985	196
fl.	58	∞	+		p-Toluolsulf. F. 64°	197
fl.	157		+		Sd. + alkoh. KOH → 2158	198
fl.	71	○			→ 2499	199
-136	45	○	+		+ alkoh. KOH → 90	200
fl.	118		+		+ HBr → β-Brombutyramid F. 92° × Chlf.	201
-110°	-28.5°	+	s.	0.25	+ conc. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> → 19 bezw. 1555	202

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
203	Allylessigsäure	$\text{CH}^2\text{:CH}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2$ $\text{CO}^2\text{H}$	100.06	II 425	0.984
204	Allyljodid	$\text{C}^2\text{H}^2\text{J}$	167.96	I 202	1.850
205	Allylmalonsäure	$\text{C}^2\text{H}^2\cdot\text{CH}(\text{CO}^2\text{H})^2$	144.06	II 776	
206	Allylmercaptan	$\text{C}^2\text{H}^2\cdot\text{SH}$	74.12	I 440	
207	Allylphenol o	$\text{C}^6\text{H}^5\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}^2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}^2 \\ \text{OH} \end{array}\right.$	134.08	*VI 282	1.026
208	„ p (Chavicol)	$\text{C}^6\text{H}^5\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}^2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}^2 \\ \text{OH} \end{array}\right.$	134.08	VI 571	1.033
209	Allylphenyläther	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{O}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}^2$	134.08	VI 144	0.982
210	Allylphenylharnstoff sym.	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot$ $\cdot\text{C}^2\text{H}^2$	176.11	XII 350	
211	Allylpyridin $\alpha^*$	$\text{C}^5\text{H}^4\text{N}\cdot\text{C}^2\text{H}^2$	119.08	XX 256	0.960
212	Allylrhodanid	$\text{C}^2\text{H}^2\cdot\text{SCN}$	99.12	III 177	1.056
213	Allylsenfö	$\text{C}^2\text{H}^2\text{N}\cdot\text{CS}$	99.12	IV 214	1.006
214	Allylsulfid	$(\text{C}^2\text{H}^2)^2\text{S}$	114.15	I 440	0.888
215	Allylthioharnstoff (Thiosinamin)	$\text{CS}\left\langle\begin{array}{l} \text{NH}\cdot\text{C}^2\text{H}^2 \\ \text{NH}^2 \end{array}\right.$	116.15	IV 211	1.219
216	Allyltrisulfid	$(\text{C}^2\text{H}^2)^2\text{S}^2$	178.29	I 441	1.085
217	Alain	$\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{O}^{7.1}\cdot\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$	343.15		
218	Aluminiumaethyl	$\text{Al}(\text{C}^2\text{H}^2)$	114.2	IV 643	
219	Aluminiummethyl	$\text{Al}(\text{CH}^3)$	72.2	IV 643	
220	Amarin (Triphenyl- imidazolin)	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}\text{—}\text{NH}\left\langle\begin{array}{l} \text{C}\cdot\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{N} \end{array}\right.$ $\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}\text{—}\text{N}\left\langle\begin{array}{l} \text{C}\cdot\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{N} \end{array}\right.$	298.16	XXIII 304	
221	Amelsensäure	$\text{H}\cdot\text{COOH}$	46.02	II 8	1.220
222	Amelsensaures Blei	$\text{Pb}(\text{HCO}^2)^2$	297.2	II 17	4.56
223	„ Calcium	$\text{Ca}(\text{HCO}^2)^2$	130.09	II 15	2.015
224	„ Kupfer	$\text{Cu}(\text{HCO}^2)^2(+4\text{H}^2\text{O})$	153.59*	II 15	
225	„ Natrium	$\text{HCO}^2\text{Na}$	68.01	II 14	
226	„ Aethyl	$\text{H}\cdot\text{CO}^2\cdot\text{C}^2\text{H}^2$	74.05	II 19	0.923
227	„ Allyl	$\text{H}\cdot\text{CO}^2\cdot\text{C}^2\text{H}^2$	86.05	II 23	0.948
228	„ Amyl(iso)	$\text{HCO}^2\cdot\text{C}^4\text{H}^{11}$	116.10	II 22	0.871
229	„ Isobutyl	$\text{HCO}^2\cdot\text{C}^4\text{H}^9$	102.08	II 21	0.885
230	„ Methyl	$\text{HCO}^2\cdot\text{CH}^3$	60.03	II 18	0.975
231	Aminoäthylbenzol o	$\text{C}^6\text{H}^5\left\langle\begin{array}{l} \text{NH}^2 \\ \text{C}^2\text{H}^2 \end{array}\right.$	121.10	XII 1089	0.983
232	„ p	$\text{C}^6\text{H}^5\left\langle\begin{array}{l} \text{NH}^2 \\ \text{C}^2\text{H}^2 \end{array}\right.$	121.10	XII 1090	0.975
233	Aminoanthrachinon 1	$\text{C}^6\text{H}^4\left\langle\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}\right\rangle\text{C}^6\text{H}^2\cdot\text{NH}^2$	223.08	XIV 177	
234	Aminoanthrachinon 2	$\text{C}^6\text{H}^4\left\langle\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}\right\rangle\text{C}^6\text{H}^2\cdot\text{NH}^2$	223.08	XIV 191	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	M. Nr.
		W.	A.	Ae.		
<—18	188	w.	l.	l.	Amid F. 94°	203
fl.	102	○			→Dimethylallylphenylammoniumjodid F. 86°	204
103	ca. 180	s.	s.	s.	VI. × Ae. l. lösl. heiß Bz. * → 203	205
fl.	90				HgCl-Der. × A. bei 100° zers.	206
<—6	220				Ph.-urethan F. 106°	207
<—25	287	+	∞	∞		208
fl.	191*	○			* bei längerem Sd. → 207	209
115					× Bzl.	210
fl.	189	w.			Chloraurat F. 135°, * wahrscheinlich Propenylpyridin	211
fl.	161*	w.	l.	l.	* bei Dest. → 213	212
ca. —80	148	0·2;—	∞	∞	+ NH <sup>2</sup> → 215	213
fl.	140	+			+ 140 + 1394 → Verb. F. 98°	214
74		w.; 2	+	w.	V (od. IV)	215
fl. [ca. 120/16		○	○	∞	+ Zn.-Staub → 214	216
zers. 100		w.; —	w.; —		G. lösl. KOH	217
<—18°	194	zers.				218
fl.	130					219
113		○	+	+	VI	220
133						
8	101	∞	+	+	Chininsalz F. 110 bis 115°	221
		1·6; 19	○		IV	222
		16; 18·9	○	○	IV	223
		1·73; zers.			V * aq.-frei	224
		80; 160	+		V	225
259	54	9·4	+	+	Spaltung	226
—81	82		+		Spaltung	227
fl.	124	0·31; —			Spaltung	228
fl.	98	1·01; —			Spaltung	229
—100	32	30·4			Spaltung	230
—43	210				Bzoyl. F. 147°	231
—5	213				Sulfat F. 239°	232
243	subl.	○	+	+	R. Acetyl. F. 215°	233
302	subl.	○	+	○	R. Acetyl. F. 257°	234

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
235	Aminoazobenzol p	$C^6H^5N:N \cdot C^6H^5 \cdot NH^2$	197.11	XVI307	
236	Aminoazonaphthalin $\alpha$	$C^{10}H^7N:N \cdot C^{10}H^6 \cdot NH^2$	297.14	XVI365	
237	„ „ $\beta$	$C^{10}H^7N:N \cdot C^{10}H^6 \cdot NH^2$	297.14	XVI366	
238	Aminoazotoluol $CH^3$ , N:N, $CH^3$ , $NH^2 =$ 1.2.5.1.2	$CH^3 \cdot C^6H^4 \cdot N:N \cdot$ $\cdot C^6H^5 < \begin{matrix} CH^3 \\ NH^2 \end{matrix}$	225.14	XVI344	
239	Aminoazotoluol $CH^3$ , N:N, $CH^3$ , $NH^2 =$ 1.3.5.1.2	$CH^3 \cdot C^6H^4 \cdot N:N \cdot$ $\cdot C^6H^5 < \begin{matrix} CH^3 \\ NH^2 \end{matrix}$	225.14	XVI345	
240	Aminoazotoluol $CH^3$ , N:N, $CH^3$ , $NH^2 =$ 1.4.5.1.2	$CH^3 \cdot C^6H^4 \cdot N:N \cdot$ $\cdot C^6H^5 < \begin{matrix} CH^3 \\ NH^2 \end{matrix}$	225.14	XVI345	
241	Aminoazotoluol $CH^3$ , N:N, $CH^3$ , $NH^2 =$ 1.4.6.1.3	$CH^3 \cdot C^6H^4 \cdot N:N \cdot$ $\cdot C^6H^5 < \begin{matrix} CH^3 \\ NH^2 \end{matrix}$	225.14	XVI348	
242	Aminobenzaldehyd o	$C^6H^5 < \begin{matrix} NH^2 \\ CHO \end{matrix}$	121.06	XIV 21	
243	„ m	$C^6H^5 < \begin{matrix} NH^2 \\ CHO \end{matrix}$	121.06	XIV 28	
244	„ p	$C^6H^5 < \begin{matrix} NH^2 \\ CHO \end{matrix}$	121.06	XIV 29	
245	Aminobenzoesäure m	$C^6H^5 < \begin{matrix} NH^2 \\ CO^2H \end{matrix}$	137.06	XIV383	1.511
246	„ p	$C^6H^5 < \begin{matrix} NH^2 \\ CO^2H \end{matrix}$	137.06	XIV 418	
246a	Aminobenzoes.-äthyl- ester p (Anästhesin)	$C^6H^5 < \begin{matrix} NH^2 \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}$	1 5.10	XIV 422	
247	Aminobenzolsulfosäure o	$C^6H^5 < \begin{matrix} NH^2 \\ SO^2H \end{matrix}$	173.18	XIV 681	
248	Aminobenzophenon o	$C^6H^5CO \cdot C^6H^5 \cdot NH^2$	197.10	XIV 76	
249	„ m	$C^6H^5CO \cdot C^6H^5 \cdot NH^2$	197.10	XIV 81	
250	„ p	$C^6H^5CO \cdot C^6H^5 \cdot NH^2$	197.10	XIV 81	
251	Aminobenzylalkohol o	$C^6H^5 < \begin{matrix} NH^2 \\ CH^2OH \end{matrix}$	123.08	XIII 615	
252	„ p	$C^6H^5 < \begin{matrix} NH^2 \\ CH^2OH \end{matrix}$	123.08	XIII 620	
253	Aminobuttersäure $\alpha$	$CH^3 \cdot CH^2 \cdot \begin{matrix}   \\ NH^2 \\   \end{matrix} \cdot CH \cdot CO^2H$	103.08	IV 408	
254	„ $\beta$	$CH^3 \cdot CH \cdot \begin{matrix}   \\ NH^2 \\   \end{matrix} \cdot CH^2 \cdot CO^2H$	103.08	IV 412	
255	Aminochinolin $\alpha$	$C^6H^4N(NH^2)$	144.08	XXII 443	
256	„ $\gamma$	$C^6H^4N(NH^2)$	144.08	XXII 444	
257	„ $\delta$	$C^6H^4N(NH^2)$	144.08	XXII 447	
258	Aminocrotonester	$CH^3 \cdot C = \begin{matrix}   \\ NH^2 \\   \end{matrix} \cdot CH \cdot CO^2C^2H^5$	129.10	III654	1.022
259	Aminodimethylanilin p	$C^6H^4 < \begin{matrix} NH^2 \\ N(CH^3)_2 \end{matrix}$	136.11	XIII 72	1.039
260	Aminodiphenyl o	$C^6H^5 \cdot C^6H^5 \cdot NH^2$	169.10	XII 1317	
261	„ p	$C^6H^5 \cdot C^6H^5 \cdot NH^2$	169.10	XII 1318	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.	
		W.	A.	Ae.			
127	225/120 dest. dest.	-; s. w.	-; +	+	V. G.	235	
175			w.	w.	R. × Xylol	236	
156			w.	w.	R.	237	
100			+		V. G.	238	
124			+		G. × Ligroin	239	
127			+		G. Tafeln	240	
127			+		G. Blättchen × Ligroin	241	
40		zers.	w.	s.	s.	Oxim F. 136°	242
70—72		+	+		gelb, amorph. Oxim	243	
					F. 87°		
					Oxim F. 124°	244	
174		0,6; +	3,4; +	2,5; +		245	
187		0,3; +	14; +	11,4; +	V	246	
91		313	○	+	+		246a
zers.		1,66; -	○	○	Diazot. u. → 745	247	
106			+	+	G. Bzoyl. F. 81°	248	
87			w.	+	+	Chlorid F. 187°	249
124			w.; +	+	+		250
82			160/10	z.	-; +	z.	× Bzl. Pikrat F. 110°
65		s.	+	+	× Bzl.	252	
285		28,3	-; 0,18	○	× 4 T. H <sup>2</sup> O + 1 T. A.	253	
184		100	○	○		254	
129	subl.	+; s	+	+	lösl. Ligroin × W. * + aq. F. 70°	255	
154°			w.; l.	+		+	256
114	dest.	w.	+	+	+ Ss. → NH <sup>3</sup> + 13	257	
88			101/13	○		l.	l.
41	257	+	+		Methylenblau-Rk.	259	
44	298	○	+		Acetyl. F. 117°	260	
49	302	w.; +	+	+	Sdp. 355° Acetyl. F. 171°	261	

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
262	Aminodiphenylamin p	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown NH \cdot C^6H^5 \end{matrix}$	184.11	XIII 76	
263	Aminodiphenylmethan o	$C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot C^6H^4 \cdot NH^2$	183.11	XII 1322	
264	Aminodiphenylmethan p]	$C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot C^6H^4 \cdot NH^2$	183.11	XII 1323	
265	Aminoessigsäure s. 1265				
266	Aminoguanidin	$C \begin{matrix} \diagup NH \cdot NH^2 \\ \diagdown NH^2 \end{matrix}$ $(CH^2)^2C \cdot CH^2 \cdot CO^2H$	74.08	III 117	
267	Aminoisovalerians. β	$(CH^2)^2C \cdot CH^2 \cdot CO^2H$   $NH^2$	117.10	IV 426	
268	„ α (Valin)	$(CH^2)^2C \cdot CH^2 \cdot CO^2H$   $NH^2$	117.10	IV 427	
269	Aminonaphthol 7.2	$C^{10}H^6 \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown OH \end{matrix}$	159.08	XIII 684	
270	„ 1.2	$C^{10}H^6 \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown OH \end{matrix}$	159.08	XIII 676	
271	„ 4.1	$C^{10}H^6 \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown OH \end{matrix}$	159.08	XIII 667	
272	„ 2.1	$C^{10}H^6 \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown OH \end{matrix}$	159.08	XII 665	
273	Aminophenol o	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown OH \end{matrix}$	109.06	XIII 354	
274	„ m	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown OH \end{matrix}$	109.06	XIII 401	
275	„ p	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown OH \end{matrix}$	109.06	XIII 427	
276	Aminopropionsäure β	$H^2N \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CO^2H$	89.06	IV 401	
277	„ α s. 176				
278	Aminopurin-(6), Adenin	$C^5H^5N^5$	135.08		
279	Aminopyridin α	$C^5H^4N(NH^2)$	94.06		
280	„ β	$C^5H^4N(NH^2)$	94.06		
281	„ γ	$C^5H^4N(NH^2)$	94.06		
282	Aminosalicylsäure 5.2.1	$C^6H^3 \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown OH [2] \\ \diagdown CO^2H [1] \end{matrix}$	153.06	XIV 579	
283	„ 3.2.1	$C^6H^3 \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown OH [2] \\ \diagdown CO^2H [1] \end{matrix}$	153.06	XIV 577	
284	„ 4.2.1	$C^6H^3 \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown OH [2] \\ \diagdown CO^2H [1] \end{matrix}$	153.06	XIV 579	
285	Aminothiazol 2	$\begin{matrix} CH \cdot N \\ \diagdown \ddot{C}H \cdot S \end{matrix} \rangle C \cdot NH^2$	100.12		
286	Aminothiofen α	$C^6H^3S \cdot NH^2$	99.12	XVII 248	
287	Aminothiofenol o	$HS \cdot C^6H^4 \cdot NH^2$	125.13	XIII 397	
288	Aminotriphenylmethan p	$(C^6H^5)^2CH \cdot C^6H^4 \cdot NH^2$	259.14	XII 1342	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
66	354	w.	l.	l.	× verd. A.	262
52	190/22		l.	l.	Acetyl. F. 135°	263
34			l.	l.	× Ligroin	264 265
		+	+	○	+ 5 → Der. F. 144°	266
217		s.	w.	○		267
298*		+	w.	○	V. * rac. × A.; aktiv F. 315°	268
200		w.	+	+	N-acetyl F. 220°	269
		—; s.w.		w.	N-acetyl F. 235° od. → 1682	270
		+			N-acetyl F. 187° od. m. FeCl <sup>3</sup> → 1681	271
		w.; —			(Di-)Acetyl. F. 128°	272
174	subl.	1·7; —	4·35	l.		273
123		21·7; z.	+	+	× Toluol	274
184	subl.	1·11; —	4·55; —			275
196	zers.	s.	w.	○		276 277
860		—; +				278
57	204	s.	s.	s	× Ligroin	279
64	251	l.				280
158		l.			lösl. Bzl.	281
280*	*zers.	—; w.	○		* → 275	282
285			○		Methylester F. 90°	283
220		s.	s.	w.		284
90		w.	w.	w.		285
fl.	62/1	s.	s.	○	Acetyl. F. 160°	286
26	234				Chlorid + 1182 → 1595	287
84	248/12			×	Acetyl. F. 168°	288



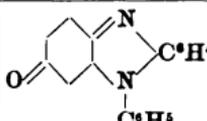
Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit.Nr.
		W.	A.	Ae.		
291	.	10,7; s.	w.	○	× W. od. A.	289
193		l.	w.	○		290
158	*	∞	w.	○	*→ W. + 2146	291
158		w.; +	+	+	G.	292
180		w.; +	s.	s.	G. Methylester F. 84°	293
175	zers.	w.; +	+	+	G. „ F. 128°	294
214—216		8; —	—; +	○		295
fl.	175	○				296
fl.	188	○			Ph.-urethan F. 46°	297
fl.	119	13·5			× Petrolae.	298
fl.	117		+		Ph.-urethan F. 48°	299
fl.	128				[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = -5·90°. Ph.-urethan F. 30°	300
-12	102	12·5	+		Ph.-urethan F. 42°	301
fl.	113					302
fl.	130	2·58	+	+	Ph.-urethan F. 55°	303
fl.	95	∞	+		Chloraurat F. 151°	304
fl.	255				+ 2088 → Der. F. 107° × A.	305
- 95	130		+			306
fl.	119	○	+			307
fl.	107		+			308
fl.	101	○	+			309
fl.	154	w.	+	+	Spaltung	310
-147	86	○	+	+		311
-134	87	○	+	+	in conc. Lsg. von 1192	312
fl.	21	○	+	+	→ 5 + 19	313
fl.	155		+			314
fl.	147		+		+ 2537 → C <sup>5</sup> H <sup>11</sup>	315
fl.	120				(CH <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> NJ <sup>3</sup> F. 80°	316
						317



Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl.	148					318
fl.	99	○	+	+	Spaltung	319
92	265	—; s. w.	+	+	× W. od. Petrolae.	320
fl.	216					321
64	220	—; +	+	+		322
22	235	○	∞	∞	Nitroschlorid F. 128°	323
45	185	w.; l.	+	l.	V bei 40-stündigem Sieden → 2434	324
			w.			325
—6	184	3, 6; —	∞	∞	→ 10	326
198	245	s. 5, 2; —	74 w.	○ ○		327 328
93		○	l.	l.	× A.	329
+2	248	0,2; —	∞	∞	Ph.-hydraz. F. 120°	330
25	259				→ 330 u. 335	331
5	218		+		Acetyl. F. 84°	332
57	240	×			Acetyl. F. 130°	333
—37	154	○	+	+		334
184	275-280	0-04; Z.	s.	s.		335
93	139/14	—; w.	+	+		336
217	851	○	w.; 0-83	w.	V → 343	337
245	subl.	○	+	w.	G. Amid F. 256°	338
ca. 280	subl.		w.		G. Amid F. 294°	339
206	*	○; w.	+		G.* → 337	340
106—108	313	○	l.	l.	V × A dampfflüchtig	341
170	446	○	s.	s.	subl.	342
286	381	○	0,05; 2,25	s. w.	subl. IV	343
293		○	—; w.	s. w.	× Eg. Methylester F. 189°	344
290		○	s. w.	○	× Eg. Methylester F. 147°	345

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
346	Anthrachryson 1·3·5·7	$(HO)C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown CO \\ \diagup CO \end{array} C^8H^4(OH)^2$	272·06	VIII 551	
347	Anthraflavin- säure 2·6	$HO \cdot C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown CO \\ \diagup CO \end{array} C^8H^4 \cdot OH$	240·06	VIII 443	
348	Anthragallol 1·2·8	$C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown CO \\ \diagup CO \end{array} C^8H(OH)^2$	256·06	VIII 505	
349	Anthramin $\alpha$	$C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown CH \\ \diagup CH \end{array} C^8H^4 \cdot NH^2$	193·10	XII 1335	
350	„ $\beta$	$C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown CH \\ \diagup CH \end{array} C^8H^4 \cdot NH^2$	193·10	XII 1335	
351	„ meso	$C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown C \\ \diagup CH \end{array} \begin{array}{c} NH^2 \\ C^8H^4 \end{array}$	193·10	VII 474	
352	Anthranil	$C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown CH \\ \diagup N \end{array} \begin{array}{c} O \\ \end{array}$	119·05		1·183
353	Anthranilsäure	$C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown COOH \\ \diagup NH^2 \end{array} [1·2]$	137·06	XIV 310	
354	Anthranol	$C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown C(OH) \\ \diagup CH \end{array} C^8H^4$	194·08	VI 703	
355	Anthrapur- purin 1·2·7	$HO \cdot C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown CO \\ \diagup CO \end{array} C^8H^4(OH)^2$	256·06	VIII 516	
356	Anthrapyridin $\beta$	$C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown CH \\ \diagup CH \end{array} C^8H^4 N$	179·08	XX 459	
358	Anthrarobin, Des- oxyallazarin	$C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown CO \\ \diagup CH^2 \end{array} C^8H^4(OH)^2$	226·08	VIII 330	
359	Anthrarufin 1·5	$HO \cdot C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown CO \\ \diagup CO \end{array} C^8H^4 \cdot OH$	240·06	VIII 453	
360	Anthrol 2	$C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown CH \\ \diagup CH \end{array} C^8H^4 \cdot OH$	194·08	VI 702	
361	Anthron	$C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown CO \\ \diagup CH^2 \end{array} C^8H^4$	194·08	VII 473	
362	Antimontriaethyl	$Sb(C^2H^5)^3$	207·3	IV 618	1·324
363	Antimontrimethyl	$Sb(CH^3)^3$	165·3	IV 617	1·529
364	Antipyrin (1·2·3 Phe- nyldimethyl-5-pyr- azolon)	$C^6H^4 \cdot N \cdot CO \cdot CH$ $CH^3 \cdot N \text{---} \ddot{C} \cdot CH^3$	188·11	XXIV 27	
365	Apigenin (1·3·4'-Tri- oxyflavon)	$(HO)C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown CO \cdot CH \\ \diagup O \end{array} \begin{array}{c} \parallel \\ C^8H^4 \\ \mid \\ OH \end{array}$	270·08	XVIII 181	
366	Apiol (aus Petersilie)	$CH^3 \begin{array}{c} \diagdown O \\ \diagup O \end{array} C^6H^2 \begin{array}{c} \diagdown CH^2 \cdot CH \cdot CH^2 \\ \diagup (OCH^3)^2 \end{array}$	222·11	XIX 87	1·015
367	Apochinin	$C^{17}H^{23}O \cdot N^2 + 2H^2O$	346·22	XXIII 504	
368	Apomorphin	$C^{17}H^{19}O \cdot N$	267·14		

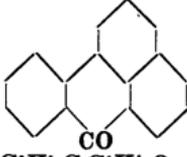
Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
> 360	subl.	○	w.	w.	× Eg. Acetyl. F. 258° × Eg.	346
> 330	subl.	○	1·4; -	○	G. × A. Acetyl. F. 228°	347
310	subl.	w.	+	+	rötlich Acetyl. F. 181°	348
ca. 180		○	w.	w.	G. Acetyl. F. 198°	349
297	subl.	○	w.	w.	G. „ F. 240°	350
145—150		s. w.	s.	s.	G. × verd. A.	351
<—18	100/15	—; w.	+		HgCl <sup>2</sup> -Verb. F. 178° × verd. A.	352
145		0,3; +	13,4; +	22; +	IV	353
166			+		G.	354
369	462	—; w.	×	w.	Or. Acetyl. F. 223° × Eg.	355
166		○	+	+	R.	356
208		w.	l.	l.	G. Dimethylaether F. 150°	358
280	subl.	○	w.	+	G. × Eg. Acetyl F. 244° × Eg.	359
200		○	s.	s.	G. lösl. Aceton	360
155		○	w.		tbl.	361
fl.	159	○	+	+		362
fl.	81	w.	○	+		363
118	319/174	s.	+	2	V × Toluol	364
347			w.		Acetyl. F. 181°	365
30	294	w.	+	+	→ Isoapiolpikrat F. 89°	366
210		—; + w.	+	s.	lösl. KOH Dibzoyl. F. 156 bis 158° × A.	367 368

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
369	Aposafranon		272.11		
370	Arabinose I	C <sup>5</sup> H <sup>8</sup> (OH)·CHO	150.08	I 860	
371	Arabit I	C <sup>5</sup> H <sup>7</sup> (OH) <sup>5</sup>	152.10	I 531	
372	Arabonsäure	CH <sup>2</sup> OH·(CHOH) <sup>3</sup> ·CO <sup>2</sup> H	166.08	III 473	
373	Arachinsäure	C <sup>18</sup> H <sup>36</sup> ·CO <sup>2</sup> H	312.32	II 389	
374	Arbutin	C <sup>12</sup> H <sup>14</sup> O <sup>7</sup> ·(H <sup>2</sup> O)	272.14		
375	Arsanilsäure	[1-4] C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> < NH <sup>2</sup> / AsO(OH) <sup>2</sup> · (+ 2H <sup>2</sup> O)	217.03*	XVI 1878	
376	Arsendiäthyl	(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> As·As(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup>	266.08	IV 616	> 1
377	Arsentriäthyl	As(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>3</sup>	162.08	IV 602	1.151
378	Arsentrimethyl	As(CH <sup>3</sup> ) <sup>3</sup>	120.03	IV 600	
379	Asaron	C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> < CH:CH·CH <sup>2</sup> [1] / (OCH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> [2-4-5]	208.13	VI 1129	1.165
380	Asparagin (I-)	C <sup>4</sup> H <sup>7</sup> (NH <sup>2</sup> )(CO <sup>2</sup> H)·CONH <sup>2</sup>	132.08	IV 476	1.519
381	Asparaginsäure I	CH(NH <sup>2</sup> )·CO <sup>2</sup> H CH <sup>2</sup> ·CO <sup>2</sup> H CO <sup>2</sup> H	133.06	IV 472	1.661
381a	Atophan (2-Phenyl- chinolin-4 carbons.)	C <sup>8</sup> H <sup>4</sup> < C:CH / N:C·C <sup>6</sup> H <sup>5</sup>	249.10	XXII 103	
382	Atrolactinsäure	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> > C(OH)·CO <sup>2</sup> H / CH <sup>3</sup> > + 1/2 H <sup>2</sup> O	175.09	X 259	
383	Atropasäure	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ·C < CO <sup>2</sup> H / CH <sup>3</sup>	148.06	IX 610	
384	Atropin	C <sup>17</sup> H <sup>23</sup> O <sup>3</sup> N	289.19	XXI 27	
385	Auramin	HN:C(C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> N[CH <sup>2</sup> ] <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	267.19	XIV 91	
386	Aurin	(p-HO-C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> :O	290.11	VIII 361	
387	Azelainsäure	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> (CO <sup>2</sup> H) <sup>2</sup>	188.13	II 707	1.029
388	Aziminobenzol	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> < NH / N >	119.06		
389	Aziminotoluol	CH <sup>3</sup> ·C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·N <sup>2</sup> H	133.08		
390	Azobenzoesäure o	N·C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> ·CO <sup>2</sup> H N·C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> ·CO <sup>2</sup> H	270.10	XVI 228	
391	„ m	N·C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> ·CO <sup>2</sup> H N·C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> ·CO <sup>2</sup> H	270.10	„ 233	
392	„ p	N·C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> ·CO <sup>2</sup> H N·C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> ·CO <sup>2</sup> H	270.10	„ 236	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
242		w.	+		R.	369
160		60; s.	0.42; -	○	rhomb. p-Bromph.-hydraz. F. 162	370
102	*	s.	2.18; s.		Strychninsalz F. 125 bis 130°. × A.	371
Syrup		s.			* → Lacton F. 97°. × Aceton	372
75	328		-; l.	l.		373
ca. 162		-; s.	w.	○		374
> 350		×	w.; s.	w.	* aq.-frei. Sd. + wäbr. HJ → 1470. Na-Salz „Atoxyl“ selbstentzündl.; m. HgO → Diäthylarsinsäure F. ca. 190°	375
fl.	185-190	○	+	+		376
fl.	140	○	∞	∞	→ Triäthylarsinsulfid F. 119°	377
fl.	ca. 70				→ Tetramethylarsoniumjodid zers. 170 bis 180°	378
61	296	-; w.	s.	s.	V × W. Pikrat F. 81°	379
226		2.1; 5.2.5	0; -	○	IV. Spaltung	380
270		0.6; 5.37	+	+	IV	381
212	*	○; s. w.	-; 5		* → 2044	381a
93*		s.			* aq.-frei IV	382
106	202/75	0.13; -			V	383
115		[0.13; 0.33	s.	2.2	IV Pikrat F. 175°	384
196		○	8,7; +	3,2; 2		385
> 220		○	+	+	R → 1512	386
106	237/15	0.24; ∞	s.	2.68; -	nicht dampfflüchtig	387
99		○	+		× Bzl. frbl.	388
88	323	-; l.	-; s.			389
287	zers.	w.	l.; s.		G.	390
840	zers.	w.	w.	w.	[F. 163° G. × Eg. Dimethylester	391
ca. 330*		w.	w.	w.	*zers. R Dimethylester F 242°	392

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
393	Azobenzol	$C^6H^5 \cdot N : N \cdot C^6H^5$	182·10	XVI 8	1·03
394	Azodicarbonamid	$H^2N \cdot CO \cdot N : N \cdot CONH^2$	116·06	III123	
395	Azodicarbonsäureester	$H^2C^2O^2C \cdot N : N \cdot CO^2C^2H^2$	174·10	III123	
396	Azonaphthalin $\alpha\alpha$	$C^{10}H^7N : N \cdot C^{10}H^7$	282·13	XVI 78	
397	„ $\beta\beta$	$C^{10}H^7N : N \cdot C^{10}H^7$ $CH^3 \cdot C^6H^4N : N$	282·13	XVI 80	
398	Azotoluol o	$CH^3 \cdot C^6H^4$ $CH^3 \cdot C^6H^4N : N$	210·13	XVI 61	
399	„ m	$CH^3 \cdot C^6H^4$ $CH^3 \cdot C^6H^4N : N$	210·13	XVI 64	
400	„ p	$CH^3 \cdot C^6H^4$ $CH^3 \cdot C^6H^4N : N$	210·13	XVI 66	
401	Azoxybenzoesäure o	$O = N \cdot C^6H^4 \cdot CO^2H$ $\parallel$ $N \cdot C^6H^4 \cdot CO^2H$	286·10	XVI644	
402	„ m	$O = N \cdot C^6H^4 \cdot CO^2H$ $\parallel$ $N \cdot C^6H^4 \cdot CO^2H$	286·10	XVI646	
403	Azoxybenzol	$C^6H^5 \cdot N : N \cdot C^6H^5$ $\ddot{O}$	198·10	XVI621	1·246
404	Azoxynaphthalin $\alpha\alpha$	$C^{10}H^7 \cdot N : N \cdot C^{10}H^7$ $\ddot{O}$	298·13	XVI632	
405	„ $\beta\beta$	$C^{10}H^7 \cdot N : N \cdot C^{10}H^7$ $\ddot{O}$	298·13	XVI633	
406	Barbitursäure	$CH^2 \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{array} \right\rangle CO$	128·05		
407	Behenolsäure	$CH^2(CH^2)^9C : C$ $\cdot (CH^2)^9CO^2H$	336·32	II 497	
408	Behensäure	$n \cdot C^{11}H^{22} \cdot CO^2H$	340·35	II 891	
409	Benzalaceton	$C^6H^5 \cdot CH : CH \cdot CO$ $\dot{C}H^3$	146·08	VII 864	1·035
410	Benzalacetophenon (Chalkon)	$C^6H^5 \cdot CH$ $\dot{C}H \cdot CO \cdot C^6H^5$ $CH^3 \cdot CO \cdot C : CH \cdot C^6H^5$	208·10	VII 478	
411	Benzalacetessigester	$CO^2C^2H^2$ $C^6H^5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C^2H^2$	218·11	X 731	
412	Benzalaethylmethylketon $\alpha$	$C^6H^5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C^2H^2$	160·10	VII 373	
413	Benzalaethylmethylketon $\gamma$	$C^6H^5 \cdot CH : C \cdot CO \cdot CH^3$ $\mid$ $CH^3$	160·10	VII 373	
414	Benzalanilin	$C^6H^5 \cdot CH : N \cdot C^6H^5$	181·10	XII 195	1·07/50
415	Benzalazin	$C^6H^5 \cdot CH : N - N : CH$ $\dot{C}^6H^5$	208·11	VII 225	
416	Benzalbromid	$C^6H^5 \cdot CHBr^2$	2468·6	V 808	1·51
417	Benzalchlorid	$C^6H^5 \cdot CHCl^2$	160·97	V 297	1·245

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
68	296	○	9·3; +	+	Or. V	393
180	*	○; sw.	○		R. * bei 180–200° → NH <sup>3</sup> + Cyanurs.	394
fl.	106/13				Or. → 394	395
190	subl.	○	w.		R. × Eg.	396
204	subl.	○	s. w.	s. w.	R. × Bzl.	397
55	*	○	6; +	148; –	B. V * m. W.-dampf- flüchtig	398
55		○	s.	s.	Or. IV	399
144		○	w.; z.	+	Or. V	400
252	zers.	w.	w.; +	w.	VI Methylester F. 116°	401
> 320	zers.	○	w.	w.	Methylester F. 136°	402
86	zers. *	○	11; l.	+	G.IV * dampfflüchtig	403
127		○	×	○	G. IV	404
167			w.	w.	G.	405
		w.; –			IV	406
57		○	l.	l.	Amid F. 92°	407
84	265/16		0·10; –	1·92; –		408
42	262	○	l.	l.	II	409
58	347	○	w.	l.	IV × A.	410
59	181/17		×	×	IV	411
89	142/12	w.	l.	l.	× Petrolae. Dibrom- mid F. 109°. Oxim F. 86°	412
88	130/12				× Petrolae. Dibrom- mid F. 61°. Oxim F. 104°	413
48	800	○	+	+	G. × CS <sup>2</sup> ; mit Ss. → 326 + 418	414
93	zers.	○	–; s.	s.	G. Spaltung	415
fl.	130/20	zers. *			* → 418	416
–17	205				→ 418	417

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
418	Benzaldehyd	$C^6H^5CHO$	106.05	VII 174	1.046
419	Benzaldehyd-Phenylhydrazon	$C^6H^5CH:N \cdot NH \cdot C^6H^5$	196.11	XV 134	
420	Benzaldehydsulfosäure	$C^6H^5 \begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown SO^3H \end{matrix}$	186.12	XI 323	
421	Benzaldoxim ( $\alpha$ ) anti	$C^6H^5 \cdot CH:NOH$	121.06	VII 218	1.111
422	„ ( $\beta$ ) syn	$C^6H^5 \cdot CH:NOH$	121.06	VII 221	
423	Benzalhydrazon	$C^6H^5 \cdot CH:N \cdot NH^2$	120.08	VII 325	
424	Benzalmalonsäure	$C^6H^5 \cdot CH:C(CO^2H)^2$	192.06	IX 891	
425	Benzalphthalid	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagdown CO \\ \diagup O \end{matrix} \begin{matrix} \\ C^6H^5 \end{matrix}$	222.08	XVII 376	
426	Benzamaron	$C^6H^5CH \begin{matrix} \diagdown CH \cdot CO \cdot C^6H^5 \\ \diagup CH \cdot CO \cdot C^6H^5 \end{matrix} \begin{matrix} \\ C^6H^5 \end{matrix}$	480.22	VII 849	
427	Benzamid	$C^6H^5CONH^2$	121.06	IX 195	1.841
428	Benzamidin	$C^6H^5C \begin{matrix} \diagdown NH \\ \diagup NH^2 \end{matrix}$	120.08	IX 280	
429	Benzaldoxim	$C^6H^5 \cdot C \begin{matrix} \diagdown NOH \\ \diagup NH^2 \end{matrix}$	136.08	IX 304	
430	Benzanilid	$C^6H^5CONH \cdot C^6H^5$	197.10	XII 262	1.81
431	Benzanthron		230.08	VII 518	
432	Benzaurin	$C^6H^5 \cdot C \cdot C^6H^4 \cdot O \begin{matrix} (+ H^2O) \\   \\ C^6H^4OH \text{ p} \end{matrix}$	274.11	VI 1145	
433	Benzhydrazid s. 505				
434	Benzhydrol	$C^6H^5 \cdot CHOH \cdot C^6H^5$	184.10	VI 678	
435	Benzhydrolaether	$[(C^6H^5)^2CH]^2O$	350.18	VI 679	
436	Benzhydroxamsäure	$C^6H^5 \cdot C \begin{matrix} \diagdown NOH \\ \diagup OH \end{matrix}$	137.06	IX 301	
437	Benzhydrilamin	$(C^6H^5)^2CH \cdot NH^2$	183.11	XIII 1323	1.064
438	Benzidin	$H^2N \cdot C^6H^4 \cdot C^6H^4 \cdot NH^2$	184.11	XIII 214	
439	Benzidindisulfosäure	$(C^6H^5 \begin{matrix} \diagdown NH^2 \\ \diagup SO^2H \end{matrix})^2$	344.25	XIV 794	
440	Benzidinsulfon	$H^2N \cdot C^6H^4 \cdot C^6H^4 \cdot NH^2 \begin{matrix} \\ SO^2 \end{matrix}$	246.17	XVIII 591	
441	Benzil	$C^6H^5 \cdot CO \cdot CO \cdot C^6H^5$	210.08	VII 747	1.23
442	Benzilosazon (anti)	$C^6H^5 \cdot C:N \cdot NH \cdot C^6H^5$	390.21	XV 174	
443	Benziloxim ( $\alpha$ )	$C^6H^5CO \cdot C:NOH$	225.10	VII 757	
444	„ ( $\beta$ )	$C^6H^5CO \cdot C:NOH$	225.10	VII 758	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
—26 156	179 dest.	< 0.33	+ —; +	∞ w.	→ 419 od. 415 V. Spaltung	418 419
						420
34	124/14	+				
126		w.	+	l.	Bzl. l. lösl.	421
16	140/14	w.; 2	s.	s.	Bzl. w. lösl.	422
195*		w.; s.	+	+	× Ae + CS <sub>2</sub> * dabel → 2679	423 424
99		—; 0	w.; s.		V × A.	425
219*		—; 0.63	w.		* iso F. 180°	426
128	290	1.35; —	21; —	—; w.	V. Spaltung	427
80	zers.	z.	s.	w.	→ 429	428
79	*	w.; +	+	+	* dest. i. Vac.	429
162	118/10	○	4; +	w.	Spaltung	430
170		○	w.		G. Lsg. in conc. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> G.-R.	431
		w.	+	+	R.	432
69	298	0.05; —	s.	s.	× Ligroin	433
110	267/15		w.		V × Bzl.	434 435
124—181	zers.	2.24; l.	s.	w.	IV FeCl <sup>3</sup> -Rk.	436
34	300				Chlorid F. 270°	437
128	401	w.; 1,1	+	2,2		438
>170*		w.	w.	w.	über Tetrazoverb. → 1136	439
zers.		○	○	○	G. über Tetrazoverb. → 1138	440
>360		○	○	○	G. IV	441
95	347	○	×	l.		442
225	zers.	○	w.	w.		443
187	zers.*	w.	s.	s.	} * → 451 + 485	444
114	zers.*	w.	s.	s.		

L. N.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
445	Benzildioxim ( $\alpha$ )	$C^6H^5 \cdot C = NOH$	240.11	VII 760	
446	„ ( $\beta$ )	$C^6H^5 \cdot \dot{C} = NOH$ $C^6H^5 \cdot C = NOH$	240.11	VII 761	
447	„ ( $\gamma$ )	$C^6H^5 \cdot \dot{C} = NOH$ $C^6H^5 \cdot C = NOH$	240.11	VII 763	
448	Benzilsäure	$(C^6H^5)_2C(OH) \cdot CO^2H$	228.10	X 342	
449	Benzimidazol	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} N \\ NH \end{array} \right\rangle CH$	118.06	XXIII 131	
450	Benzimidazolon	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ NH \end{array} \right\rangle CO$	134.06	XXIV 116	
451	Benzoessäure	$C^6H^5 \cdot CO^2H$	122.05	IX 92	1.266
452	Benzoessäureanhydrid	$(C^6H^5 \cdot CO)^2O$	226.08	IX 164	1.23
453	Benzoesaures Natrium	$C^6H^5 \cdot CO^2Na (+ H^2O)$	144.04	IX 107	
454	„ Calcium	$(C^6H^5 \cdot CO^2)^2Ca$ (+ 3 H <sup>2</sup> O)	282.15	IX 107	
455	„ Aethyl	$C^6H^5 \cdot CO^2C^2H^5$	150.08	IX 110	1.047
456	„ Methyl	$C^6H^5 \cdot CO^2 \cdot CH^3$	136.06	IX 109	1.088
457	Benzoin	$C^6H^5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot C^6H^5$ $C^6H^5 \cdot CH \cdot O \cdot C^6H^5$	212.10	VIII 167	
458	Benzoinaethyläther	$\dot{C}O \cdot C^6H^5$	240.18	VIII 174	
459	Benzol	$C^6H^6$	78.05	V 179	0.879
460	Benzoldiazocyanid	$C^6H^5 \cdot N^2CN + HCN$	158.08	XVI 23	
461	Benzoldiazoniumchlorid	$C^6H^5 \cdot N^2Cl$	140.52	XVI 431	
462	Benzoldiazonium- nitrat	$C^6H^5 \cdot N^2 \cdot NO^2$	167.06	XVI 432	1.37
463	Benzoldisulfosäure m	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} SO^2H \\ SO^2H \end{array} \right\rangle (+ 2^{1/2} H^2O)$	238.19	XI 199	
464	Benzoldisulfosäure p	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} SO^2H \\ SO^2H \end{array} \right\rangle$	238.19	XI 202	
465	Benzolhexachlorid $\alpha$	$C^6H^2Cl^4$	290.81	V 23	1.87
466	„ $\beta$	$C^6H^2Cl^4$	290.81	V 23	
467	„ $\gamma$	$C^6H^2Cl^4$	290.81		
468	Benzolpentacarbon- säure	$C^6H(CO^2H)^5$	298.05	IX 1006	
469	Benzolsulfamid	$C^6H^5 \cdot SO^2NH^2$	157.13	XI 39	
470	Benzolsulfinsäure	$C^6H^5 \cdot SO^2H$	142.12	XI 2	
471	Benzolsulfochlorid	$C^6H^5 \cdot SO^2Cl$	176.57	XI 37	1.378
472	Benzolsulfonsäure	$C^6H^5 \cdot SO^2H + H^2O$	176.13	XI 26	
473	Benzolsulfoxyd	$(C^6H^5)^2SO$	218.15	VI 300	
474	Benzoltrisulfosäure sym.	$C^6H^3(SO^2H)^3 (+ 3H^2O)$	318.26	XI 227	
475	Benzonitril	$C^6H^5 \cdot CN$	103.05	IX 275	1.005
476	Benzophenon	$C^6H^5 \cdot CO \cdot C^6H^5$	182.08	VII 410	1.087/50
477	Benzophenondicarbon- säure o-o'	$CO(C^6H^4 \cdot CO^2H)^2$	270.08	X 881	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
287		○	0,05;—	w.		445
206		—; w.	15,3; +	+	Acetyl F. 125°	446
165°		○	s.	s.	Acetyl F. 114° * → 446	447
150		w.; s.	+	+	V. in conc. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> rot lösl.	448
170	> 360	w.; +	s.	w.	ziegelrotes Cu <sup>''</sup> -Salz unlösl. in NH <sup>3</sup>	449
805	subl.	w.	+			450
121	249*	0·27; l	58·4; —	46·7	V. * subl. ab 100°	451
42	360	○	+	+	IV.	452
*		56·2	7·7; —		* verwittert	453
*		8·6; 10·2			* verwittert	454
—84	212	—; w.	+	+	Spaltung	455
—18	199	○			Spaltung	456
194	844	○; w.	×	w.	V.	457
62			s.	s.	× Ligroin	458
6	80	○	∞	∞	IV. → 1058 (od. 10)	459
69		w.			G.	460
*		l.	s.	○	* explod.	461
*		s.	w.	○	* explod.	462
		zerfl.			Amid F. 229°	463
		zerfl.			Amid F. 288°	464
157	288	○			V	465
810	subl.	○	w.		I	466
112		○			× A. od. × 80 % ig. Eg.	467
238	*	—; s.	+	w.	* → 2215	468
156		0,43; —	—; s.	+		469
83	100*	w.; l.	+	+	* zers.	470
14	247	○	+	+	→ 469	471
44	136/*	s.	s.	○	→ 469* Kathod:Volum	472
70	210/15	zerfl.	l.	l.	× Ligroin → 2308	473
		zerfl.			Amid F. 310—315°	474
—13	191	—; 1	∞	∞	Spiltg. od. + conc. HJ — Der. F. 135—140° (gelb)	475
48°	306	○	+	+	IV Ph.-hydraz. F. 134° × A. * V F. 26°	476
150—155°	*	w.	+	+	* bei 200° → Anhydrid F. 212° × A.	477



Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
140		○	+	s.	× A. Spaltung	478
186*			—; 2:56	l.	* → 486 + 484	479
fl.	230	○		+	Pikrat F. 168—170° × A	480
fl.	270	○	○	w.		481
128		○	+	+		482
—8	214			+	→ 452	483
30	183	○		+	m. W. erhitzt → Formylaminophenol F. 129°	484
fl.	zers.	○			Anil F. 140°	485
fl.	169/11				Cu-Salz × Bzl. F. 224°	486
60	261	w.; +	s.	s.		487
80		w.; +	+	+	lös. in Alkali oder KCN-Lösung	488
65	dest.*	s.	+	+	× CCl <sup>4</sup> Ph.-hydraz. F. 161° Anil F. 151° * zers.	489
180		○	s.	s.	Spaltung	490
32	explod.	○	+	s.	× Aceton	491
127*	**	—; +			VI. × Chlf. + Petrolae. * + aq. F. 85—87°. ** bei 110° aq.-frei	492
161		w.; +	s.	s.		493
194	subl.	w.; +	s.	s.	V	494
0	218		zers.		Spaltung od. → 439	495
86	119/11	—; s.	s.	s.	× Ae.	496
—1	198	zers.	zers.		Spaltung od. → 439	497
34	208	zers.				498
128	zers.	○	—; w.	—; w.	× CS <sup>2</sup>	499
104	*	w.; +	+	+	* → 29	500
< 0°	149/12	fast ○			dampflich; Cu-Salz × Bzl. F. 180°	501
fl.	152/15				Cu-Salz F. 200°	502
ca. 215	zers.	w.; +	+	+	Spaltung	503
112		—; +	1; 4:15	○		504
112	123/20	+	+	w.		505
3		zers.	zers.			506
112		0:25; +	s.	s.	Spaltung	507
116	z. T. zers.	w.; +	+	+	lös. Bzl.	508
103		○	w; —	×	lös. Bzl. IV	509



Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
169		w.	+	○		510
142		—; w.	+		Spaltung × Essigester + Aceton	511
158	232		4·2; +	+	Spaltung	512
42	explod.	w.				513
fl.	258				Oxim F. 91—93°	514
<—10	239				Oxim F. 90—92°	515
61	> 300	○	s.	s.	Spaltung × Petrolae.	516 517
fl.	284				+ 2063 → Pyrazolon-der. F. 186°	518
fl.	296					519
fl.	205	4.; —	+	+	Ph.-urethan F. 78°	520
fl.	185	∞	∞	∞	→ 517	521
37	306		+	+	V. × Methanol Bzoyl. F. 104°	522
fl.	74/11	○	∞	∞	dampf- u. ätherflüchtig	523
21	323		+		Spaltung	524
114	subl.	w.	+	+	lös. Chlf.	525
154	subl.	w.	s.	s.	lös. Chlf. × W.	526
—4	199					527
—39	179	○	+	+	+ 1019 → Der. F. 110°	528
—24	284	○	+		→ 2055	529
87		○	w.; l.	l.		530
71			w.; l.	l.		531
147	200*	1.; +	s.	0·05; —	* zers.	532
26	103/41	∞	∞	∞	Benzal-derivat Fp. 65°	533
fl.	123/50	+			Chlorid + KCNO → Der. F. 138°	534
57		+			× Ligroin	535
24	zers.		+	+	w. lös. CS <sup>2</sup> . + 1019 → Der. F. 165°	536
56	212/11				Pikrat F. 182°	537
fl.	195				lös. CS <sup>2</sup> . → 531	538
58	850		1·6; 8·83	50; —	Pikrat F. 100°	539
36	850		2·27; s.		V Pikrat Fp. 93	540
57			+	+	× A.	541
84	825		+	+		542
fl.	276	○	s.	s.	Pikrat F. 140°. Chloroplatinat F. 188°	543

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
544	Benzylpyridin $\beta$	$C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot C^6H^4N$	169-10	XX 426	
545	„ $\gamma$	$C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot C^6H^4N$	169-10	XX 426	1-061
546	Benzylrhodanid	$C^6H^5CH^2 \cdot S \cdot CN$	149-13	VI 460	
547	Benzylsenföhl	$C^6H^5 \cdot CH^2N \cdot CS$	149-13	XVII 1059	1-125
548	Benzylsulfid	$(C^6H^5 \cdot CH^2)^2S$	214-18	VI 455	1-07/80
549	Benzylsulfon	$(C^6H^5 \cdot CH^2)^2SO^2$	246-18	VI 456	
550	Benzylsulfoxyd	$(C^6H^5 \cdot CH^2)^2SO$	230-18		
551	Benzylthioharnstoff	$C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH^2$	166-17	XII 1051	
552	Berberin	$C^{30}H^{18}O \cdot N \cdot OH^*$	353-16		
553	Berberonsäure, Pyridintricarbon. 2-4-5	$C^5H^3N(CO^2H)^3 + H^2O$	229-06		
554	Bernsteinsäure	$CH^2 \cdot CO^2H$ $CH^2 \cdot CO^2H$	118-05	II 601	1-565
555	„ -aldehyd	$C^2H^4(CHO)^2$	86-05	I 767	1-069
556	Bernsteinsäure -anhydrid	$CH^2 \cdot CO \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ $CH^2 \cdot CO \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$	100-03	XVII 407	1-104
557	„ -amid usw. s. 2304/06				
558	„ -nitril s. 110				
559	Bernsteinsaures Aethyl	$C^4H^4O^4(C^2H^5)^2$	174-11	II 609	1-042
560	„ Methyl	$C^4H^4O^4(CH^3)^2$ $CH^2 \cdot N(CH^3)^2 *$	146-08	II 609	1-115
561	Betain	$CO \cdot O$	117-10*	IV 346	
562	Betulin	$C^{30}H^{60}O^2$	540-48		
563	Bluret	$NH(CONH^2)^2$	103-06	III 70	
564	Blausäure	$HCN$	27-02	II 29	0-697
565	Bleitetraaethyl	$Pb(C^2H^5)^4$	323-4	IV 639	1-62
566	Bleitetramethyl	$Pb(CH^3)^4$	267-8	IV 639	2-034
567	Bleitriaethyl	$(C^2H^5)^3Pb \cdot Pb(C^2H^5)^3$ $CH^2 \cdot CH \text{---} CH^2$	588-6		1-471
568	Borneol (d-)	$\begin{matrix}   \\ C(CH^3)^2 \\   \end{matrix}$ $CH^2 \text{---} \dot{C}(CH^3) \text{---} CHOH$	154-14	VI 73	1-011
569	Bornylamin	$C^{10}H^{17} \cdot NH^2$	153-16	XII 45	
570	Bornylchlorid	$C^{10}H^{17}Cl$ $CH^2 \cdot CH \text{---} CH$	172-60	V 94	
571	Bornylen	$\begin{matrix}   \\ \dot{C}(CH^3)^2 \\    \end{matrix}$ $CH^2 \cdot \dot{C}(CH^3) \text{---} CH$	136-13	V 155	
572	Borsäuretriaethylester	$B(OC^2H^5)^3$	146-02	I 335	0-867
573	Bortriaethyl	$B(C^2H^5)^3$	98-02	IV 641	0-691
574	Brasilin	$C^{16}H^{18}O^2$	284-10	XVIII 194	
575	Brasilin	$C^{16}H^{14}O^2 (+ 1/2 H^2O)$	286-11	XVII 194	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
84	287	○	s.	s.	Pikrat F. 126°.	544
fl.	287				Chloroplatinat F. 200—202°	
					Pikrat F. 136—138°.	545
41	233*	○	w.; l.	s.	Chloroplatinat F. 207°	
fl.	243	○			* bei Dest. → 547	546
49		○	+	+	+ 326 → Der. F. 152°	547
150		○	w.; l.		× Ae. IV → 550.	548
130	zers.	○; +	s.	s.	lös. Bzl.	549
164		×	1·66; —			550
145**		+		+**	G.* in wässr. Lsg. bekannt, sonst in Salzen	552
					** als Pseudobase	
235		w.; +	—; w.	○	VI	553
183	235*	6·8; 60·4	7; —	1·25; —	V * → 556	554
fl.	170	+	+	+	Ph.-hydraz. F. 125°	555
120	261	w.	+	s. w.	IV × Chlf.	556
						557
—21	218	○			Spaltung	558
18	195				Spaltung	559
					× abs. A. Chlorid F. 227° * krystallisiert auch + 1 H <sup>2</sup> O	560
293		162; —	l.	s. w.		561
251	subl.		0·67; 4·27	0·89; 3·08		562
190		1·5; 45	×			563
—18	26	∞	∞	+	→ Berlinerblau	564
fl.	91/19	○		∞		565
fl.	110	○	l.	l.		566
fl.	zers.	○				567
204	212	○	+	+	I subl.	568
163	subl.	○	s.	s.		569
131	208	○	83	+		570
113	146	○	+		× Methylalkohol (40°)	571
fl.	117	zers.			Spaltung	572
fl.	95	s. w.	+	+		573
		s. w.; +			IV lös. Alkali. B. Triacetyl-der. F. 205—207°	574
> 180		+	+	+	IV lös. Alkali. B. Acetyl. F. 150°	575
zers.						

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dicht
576	Brassylsäure	$(\text{CH}^2)(\text{CO}^2\text{H})^2$	216-16	II 781	
577	Brenzcatechin	$\text{C}^2\text{H}^4(\text{OH})^2$ (o)	110-05	VI 759	1-87
578	Brenzschleimsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{CH}^2\cdot\text{O}\cdot\text{C}^2\cdot\text{CO}^2\text{H} \end{array}$	112-03	XVIII 272	
579	Brenztraubensäure	$\text{CH}^2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}^2\text{H}$	88-03	III 608	1-267
580	Brenztraubensäure- amid	$\text{CH}^2\cdot\text{CO}\cdot\text{CONH}^2$	87-05	III 620	
581	Brenztraubensäurenitril	s. 46			
582	Brenzweinsäure (Methylbernsteinsäure)	$\begin{array}{c} \text{CH}^2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}^2\cdot\text{CO}^2\text{H} \end{array}$	132-06	II 636	1-410
583	Brenzweinsäure- anhydrid	$\begin{array}{c} \text{CH}^2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO} \\ \text{CH}^2\cdot\text{CO} \end{array} \text{O}$	114-05	XVII 414	1-280
584	Bromacetophenon o	$\text{C}^2\text{H}^4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}^2\text{Br}$	198-98	VII 283	
585	Bromal	$\text{CBr}^2\cdot\text{CHO}$	280-77	I 626	3-34
586	Bromanil s. 2336				
587	Bromanilin o	$\text{Br}\cdot\text{C}^2\text{H}^4\cdot\text{NH}^2$	171-98	XII 631	
588	„ m	$\text{Br}\cdot\text{C}^2\text{H}^4\cdot\text{NH}^2$	171-98	XII 633	1-580
589	„ p	$\text{Br}\cdot\text{C}^2\text{H}^4\cdot\text{NH}^2$	171-98	XII 636	1-790
590	Bromanisol p	$\text{CH}^2\text{O}\cdot\text{C}^2\text{H}^4\cdot\text{Br}$	187-01	VI 199	1-494
591	Bromanthrachinon $\alpha$	$\text{C}^2\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}^2\text{H}^4\text{Br}$	286-98	VII 789	
592	„ $\beta$	$\text{C}^2\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}^2\text{H}^4\text{Br}$	286-98	VII 789	
593	Brombenzoesäure o	$\text{Br}\cdot\text{C}^2\text{H}^4\cdot\text{CO}^2\text{H}$	200-96	IX 347	
594	„ m	$\text{Br}\cdot\text{C}^2\text{H}^4\cdot\text{CO}^2\text{H}$	200-96	IX 349	1-845
595	„ p	$\text{Br}\cdot\text{C}^2\text{H}^4\cdot\text{CO}^2\text{H}$	200-96	IX 351	1-894
596	Brombenzol	$\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}$	156-96	V 206	1-495
597	Bromcampher $\alpha$	$\text{C}^2\text{H}^4\text{OBr}$	231-04	VII 120	1-437
598	Bromcyan	$\text{BrCN}$	105-92	III 89	2-015
599	Bromdinitrobenzol 1-2-4	$\text{Br}\cdot\text{C}^2\text{H}^4(\text{NO}^2)^2$	246-96	V 266	
600	Bromessigsäure	$\text{BrCH}^2\cdot\text{CO}^2\text{H}$	138-94	II 213	1-934 bei 50
601	Bromnaphthalin $\alpha$	$\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}$	206-98	V 547	1-485
602	„ $\beta$	$\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}$	206-98	V 548	1-605
603	Bromnitrobenzol o	$\text{Br}\cdot\text{C}^2\text{H}^4\cdot\text{NO}^2$	201-96	V 247	
604	„ m	$\text{Br}\cdot\text{C}^2\text{H}^4\cdot\text{NO}^2$	201-96	V 248	1-704
605	„ p	$\text{Br}\cdot\text{C}^2\text{H}^4\cdot\text{NO}^2$	201-96	V 248	
606	Bromoform	$\text{CHBr}^3$	252-77	I 68	2-890
607	Bromphenol o	$\text{Br}\cdot\text{C}^2\text{H}^4\cdot\text{OH}$	172-96	VI 197	1-661
608	„ m	$\text{Br}\cdot\text{C}^2\text{H}^4\cdot\text{OH}$	172-96	VI 198	
609	„ p	$\text{Br}\cdot\text{C}^2\text{H}^4\cdot\text{OH}$	172-96	VI 198	1-840

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
112		0·004; w.	l.	l.	w. lösl. Bzl. × Essigester od. verd. A.	576
105	245	45; —	+	+	V × W. od. Bzl. dampflüchtig	577
184	232	3·8; 25	s.	s.	V	578
ca. 13	61/12	∞	∞	∞	Ph.-hydraz.	579
124		l.	+		F. 192° × W. od. A. × A. Bzl. w.; l. lösl., lösl. Chlf. Spaltung	580 581
112	> 200*	66·5; —	l.	l.	VI* → 583	582
87	247	w.	+		× Chlf.	583
50 fl.	174	*	s.	s.	lösl. Chlf. × A. * → Hydrat F. 53° × W.; Alkalien → 221 + 606	584 585
81	229	○	s.		Acetyl. F. 99° × A.	586
18	251		+		Acetyl. F. 87° × verd. A.	587
66	zers.	○	s.	s.	Acetyl. F. 167°	588
9	228					589
188	subl.		+		G. × Bzl.	590
205	subl.		w.		G. × Amylalkohol	591
150	subl.	w.; +	s.	s.	× W.	592
155	> 280	w.	s.	s.	V	593
251		—; s. w.	s.	s.	V × W. od. Ae.	594
—81	156		+		→ 599	595
76	274		12; s.		lösl. Bzl., CS <sup>2</sup> . V. × A.	596
52	61·6	+	+			597
72		○	—; s.	+	× A.; + KOH → 1076	598 599
49	196	s. l.	s. l.		IIIa × Ligroin	600
+3	280		∞	∞	→ Nitroder. (1·4) F. 85°	601
59	282		6; —	s.	lösl. Bzl.	602
41	261	○	×			603
56	257	w.	l.			604
125	256		1·75; —		IV	605
9	151	s. w.	s.	s.	VI	606
6	195	○	+			607
82	237	○	+		lösl. Chlf., Bzoyl. F. 86°	608
68	238	1·4; —	s.	s.	II × Chlf., Bzoyl. F. 104°	609



Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
25	205				Amid. F. 123° × A. oder Bzl.	610 611
62		s.	s.	s.		612
-7	220				Dibromid F. 38°	613
fl.	187/14				+ W. bei 180° → 29	614
-29	182		+		→ 593	615
-40	184		+		→ 594	616
+28	184		+		IV. → 595	617
130		s. w.	∞	w.		618
{ 135		s.w.; w.	s.			619
{ 159		—; s. w.	w.; —	s.		620
178		0.06; —		O	s. lösl. Chlf. V × verd. A.	620
	-5				Tetrabromide F. 118° u. 38°	621
-135	+1	○	0.581			622
-8	162	∞	∞	∞	Chininsalz F. 77°	623
fl.	198					624
-93	121	0.5	+	+	Spaltung	625
fl.	179	w.	s.	s.	Spaltung	626
fl.	102		+		Spaltung	627
fl.	141					628
-80	117	7.86; —			Ph.-urethan F. 61°	629
						630
-89	100	12.5			l. lösl. verd. Ss. → 1580	631
25	83	∞			IV. Ph.-urethan F. 136°	632
-46	77	∞	+		Pikrat F. 147°	633
<-72	63	∞			Chloroplatinat F. 228°	634
fl.	100					635
fl.	165	*	* *		* → 637 * * → Alcoholat × W. rhomb.	636
78	zers.*	—; z.	s.		* → 636 + W.	637
fl.	78				+ 5 Vol. W. bei 100°	638
fl.	52				→ 633	639
fl.	140				Spaltung	640
15	106				Spaltung	641
	-5				+ HJ → 649	642
	+1				unlösl. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> . Nitro- sit F. 133°	643

Lf. Nr	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
644	Butylenglykol 1-3	$\text{CH}^2\text{-CHOH}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\text{OH}$	90-08	I 477	1-026
645	„ 1-2	$\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CHOH}\cdot\text{CH}^2\text{OH}$	90-08	I 477	1-006
646	„ 2-3	$\text{CH}^2\text{-CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}^2$	90-08	I 479	1-048
647	Butylenbromid ( $\beta$ ) 2-3	$\text{CH}^2\text{-CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}^2$	115-90	I 120	1-821
648	Butyljodid norm.	$\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{J}$	183-99	I 123	1-612
649	„ sek.	$\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CHJ}\cdot\text{CH}^2$	183-99	I 123	1-595
650	„ tert.	$(\text{CH}^2)^3\text{CJ}$	183-99	I 129	1-536
651	Butylsenföl norm.	$\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{N}\cdot\text{CS}$	115-15	IV 158	0-946
652	„ sek.	$\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}\cdot\text{CH}^2\text{N}\cdot\text{CS}$	115-15	IV 162	0-944
653	„ tert.	$(\text{CH}^2)^3\text{C}\cdot\text{N}\cdot\text{CS}$	11-15	IV 175	0-919
654	Butylsulfid norm.	$(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{S}$	146-21	I 370	0-889
655	Butyraldehyd n	$\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CHO}$	72-06	I 662	0-817
656	Butyramid norm.	$\text{C}^2\text{H}^5\text{CONH}^2$ $\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\cdot\text{OH}^2$	87-08	II 275	1-032
657	Butyrolakton	$\text{CO}\text{---}\text{O}$ $\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}\cdot\text{C}^2\text{H}^5$	86-05	XVII 234	1-129
658	Butyron (Dipropylketon)	$\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}\cdot\text{C}^2\text{H}^5$	114-11	I 699	0-820
659	Butyrylchlorid norm.	$\text{C}^2\text{H}^5\cdot\text{COCl}$	106-52	II 274	1-028
660	Camphen	$\text{C}^{10}\text{H}^{16}$	204-19	V 459	0-921
661	Caffein (Thein) 1-3-7-Trimethylxanthin	$\text{CH}^2\text{-N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}^2$ $\text{CO}\cdot\text{N}\cdot\text{C}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}$ $\text{CH}^2$	194-11		1-23
662	Camphan	$\text{CH}^2\text{-CH}\text{---}\text{CH}^2$ $\text{C}(\text{CH}^2)^3$	138-14	V 93	
663	Camphen	$\text{CH}^2\cdot\text{C}(\text{CH}^2)^3\text{-CH}^2$ $\text{CH}^2\text{-CH}\cdot\text{C}(\text{CH}^2)^3$ $\text{CH}^2$	136-13	V 156	0-879
664	Campher d	$\text{CH}^2\text{-CH}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}^2$ $\text{CH}^2\text{-CH}\text{---}\text{CH}^2$ $\text{C}(\text{CH}^2)^3$	152-13	VII 101	0-811
665	Campherchinon	$\text{CH}^2\cdot\text{C}(\text{CH}^2)^3\cdot\text{CO}$ $\text{CH}^2\text{-CH}\text{---}\text{CO}$ $\text{C}(\text{CH}^2)^3$	166-11	VII 501	
666	Campheroxim	$\text{CH}^2\text{-C}(\text{CH}^2)^3\text{-CO}$ $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\cdot\text{NOH}$	167-14	VII 112	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr
		W.	A.	Ae.		
fl.	204	s.	+	○	Ph.-urethan F. 122°	644
fl.	192	s.	∞		+ verd. HNO <sup>3</sup> → 1274 u. 1286	645
fl.	184	∞	+	∞	Ph.-urethane F. 175° bzw. 201°	646
fl.	158					647
fl.	130					648
fl.	119					649
fl.	99	*			* → HJ + 633	650
fl.	167				+ NH <sup>3</sup> → Der. F. 79°	651
fl.	160				+ NH <sup>3</sup> → Der. F. 133°	652
10	140				+ NH <sup>3</sup> → Der. F. 165°	653
fl.	182	○			Sulfon F. 43°	654
fl.	75	3·7			p-Nitroph.-hydraz. F. 91°	655
115	216	s.	+	+	IV × Bzl.	656
— 42	204	∞	+	+	+ Ph.-hydrazin → Der. F. 94°	657
fl.	143	○			Semicarb. F. 133°	658
fl.	102				Spaltung	659
fl.	274	○	+		Dichlorhydrat F. 117°. × Essig- ester	660
236*	subl.	2·13;—	2·3;—		* subl. ab 180°; 0·06 lösl. CS <sup>2</sup>	661
154	ca. 160		+	l.	III × Methylalkohol	662
51	160	○	s.	s.	× A. Dibromid F. 91°	663
180	209		+	s.	III subl. → 666	664
198	subl.	w. +	l.	l.	G. dampfflüchtig	665
120	250		s.	s.	× Ligroin V	666

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
667	Camphersäure d	$\text{CH}^3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}^3\text{H}$   $\text{C}(\text{CH}^3)^3$	200.18	IX745	1.193
668	Camphersäure- anhydrid d	$\text{CH}^3 \cdot \text{C}(\text{CH}^3) \cdot \text{CO}^3\text{H}$ $\text{C}^6\text{H}^{14} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{O}$	182.11	XVII 455	1.194
669	Campholsäure d	$\text{C}^6\text{H}^{14}(\text{CH}^3) \cdot \text{CO}^3\text{H}$	170.14	IX 84	
670	Camphoronsäure l	$(\text{CH}^3)^2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}^3) \cdot \text{CH}^3$ $\text{HO}^3\text{C} \cdot \text{C}^6\text{H}^8 \cdot \text{CO}^3\text{H}$	218.11	II 837	
671	Camphylamin	$\text{C}^6\text{H}^{14} \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{NH}^3$	158.16	XII40	0.874
672	Cantharidin	$\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^4$	196.10		
673	Caprinsäure	$\text{C}^6\text{H}^{12} \cdot \text{CO}^3\text{H}$	172.16	II 355	0.895 bei 30'
674	„ -aethylester	$\text{C}^6\text{H}^{12} \cdot \text{CO}^3\text{C}^2\text{H}^5$	200.19	II 356	0.862
675	Capronaldehyd	$(\text{CH}^3)^2\text{CH} \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3$   $\text{CHO}$	100.10	I 688	0.834
676	Capronitril	$\text{C}^6\text{H}^{12} \cdot \text{CN}$	97.10	II 324	0.809
677	Capronsäure norm.	$\text{C}^6\text{H}^{12} \cdot \text{CO}^3\text{H}$	116.10	II 321	0.929
678	„ -aethylester	$\text{C}^6\text{H}^{12} \cdot \text{CO}^3\text{C}^2\text{H}^5$	144.13	II 323	0.873
679	Caprylsäure (norm.)	$\text{C}^7\text{H}^{14}\text{CO}^3\text{H}$	144.13	II 347	0.910
680	„ -aethylester	$\text{C}^7\text{H}^{14} \cdot \text{CO}^3\text{C}^2\text{H}^5$	172.16	II 348	0.873
681	Carbanilid s. 1142				
682	Carbazid	$\text{N}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}^2$	112.05	III190	
683	Carbazol	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{NH} \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{smallmatrix}$	167.08		
684	Carbohydrazid	$\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{NH}^3)^2$	90.08	III121	
685	Carbostyrl	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH} \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$	145.06	XXI 77	
686	Carminsäure	$\text{C}^{13}\text{H}^{13}\text{O}^{11}$	494.18		
687	Carvacrol	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}^3 \diagdown \\ \text{CH}(\text{CH}^3) \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ <span style="float:right">1 4 2</span>	150.11	VI527	0.978
688	Carvenon (Carveol)	$\text{CH}^3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3 \diagdown \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{smallmatrix} \text{C}$   $(\text{CH}^3) \cdot \text{CH}$	152.13	VII 78	0.927
689	Carvon d-	$\text{CH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH}^3 \diagdown \\ \text{CO} \cdot \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}^3 \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$   $\text{CH}^3$	150.11	VII 153	0.943
690	Carvo- menthen	$\text{CH}^3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH}^3 \diagdown \\ \text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}^3)^2$	138.14	V 84	0.821
691	Carvomenthol	$\text{CH}^3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3 \diagdown \\ \text{CHOH} \cdot \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}^3)^2$	156.16	VI 26	0.904
692	Caryophyllin	$\text{C}^{20}\text{H}^{32}\text{O}^3$	328.26		
693	Catechin	$(\text{HO})\text{C}^6\text{H}^3 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}^3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \diagdown \\ \text{O} \text{---} \text{CH} \cdot \text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})^3 \end{smallmatrix}$	290.11	XVII 209	
694	Cellulose	$\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 \cdot \text{x}$	x. 162.08		1.525

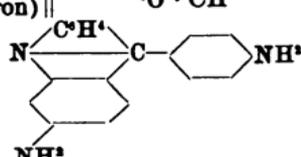
Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
187	zers.*	0.76; 3.1	+	91.4	V* im CO <sup>2</sup> -Strom fast unzersetzt dest.	667
221	270	w.	0,8; +	1,4	IV × Bzl.	668
106	255	s. w.; w.	65; —	+	V	669
158	205/12	12.5; —	75.8; —	7.4; —	× W. unlösl. Bzl., CS <sup>2</sup>	670
fl.	194—196	○	0.08; —	0.11	Bloxalat F. 194° × W.	671
218		○	0.08; —	0.11	IV	672
31	268—270	s. w.; w.	l.	l.	Amid F. 108° × Ae.	673
fl.	245				Spaltung	674
fl.	128	w.	+		Oxim F. 51°	675
fl.	162	○	l.	l.	Spaltung	676
—2	205	○			Amid F. 98°	677
fl.	167	○	+	+	Spaltung	678
16	237	○; 0.25	∞	∞	Amid F. 110°	679
—48	207				Spaltung	680
explod.		s.	s.	s.	× Ae.	681
238	355	○	—; +	—; +	subl.	682
152		+	+	○	× A.	683
199	subl.	w.; +	s.	s.	× A.	684
		s.	+	w.	B.	685
0	238	○	l.	l.	Bzl.-sulfon. F. 55°	686
fl.	232	○			Oxim F. 91°	687
fl.	230		+		Semicarb. F. 160° bis 162°. Oxim F. 72°; rac. F. 93°	688
fl.	175		+		Nitroschlorid F. 95°	689
fl.	222		+	+	Ph.-urethan rac. F. 74° act. 105°	690
	280*	○	w.	l.	* subl.; Acetyl F. 184°	691
175 *	zers.	w.; s.	+	0.83	* w.-frei	692
					lösl. Cu(NH <sup>2</sup> )(OH) <sup>2</sup>	693

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
695	Cerotinsäure	$C^{26}H^{52}.CO^2H$	410.48	II 394	0.836
696	Cerylalkohol	$C^{26}H^{51}.CH^2OH$	382.48	I 482	
697	Cetylalkohol	$C^{18}H^{37}.CH^2OH$	242.27	I 429	0.818 bei 50
698	Chalkon s. 410				
699	Chavibetol	$C^6H^5 \begin{cases} CH^3 \cdot CH : CH^3 & 1 \\ OH & 3 \\ OCH^3 & 4 \end{cases}$	164.10	VI 963	1.067
700	Chelldonsäure, Pyron- $\alpha$ -dicarbonsäure	$CO-CH-CO^2H$ $CH \begin{cases} C-O \\ CO^2H \end{cases} (+ H^2O)$	184.03	XVIII 490	
701	Chinaldin	$C^9H^9NCH^3$ (1)	148.08	XX 387	1.059
702	Chinaldinsäure	$C^9H^9N \cdot CO^2H$ (2) (+ 2 H <sup>2</sup> O)	178.06	XXII 71	
703	Chinalizarin 1.2.5.8	$(HO)^2C^6H^2 \begin{matrix} < CO > \\ < CO > \end{matrix} C^6H^2(OH)^2$	272.06	VIII 549	
704	Chinazolin	$C^6H^4 \begin{cases} CH : N \\ N : CH \end{cases}$	130.06	XXIII 175	
705	Chinasäure d-(1.2.3.4.1 Tetraoxyzyklohexan- carbonsäure)	$C^6H^7(OH)^4CO^2H$	192.10	X 535	1.637
706	Chinhydron	$C^6H^4O^3 \dots C^6H^4(OH)^2$	218.08	VII 617	1.401
707	Chinicin (Chinotoxin)	$C^9H^8O^2N^2$	324.21		
708	Chinin	$C^20H^24O^2N^2 (+ 3 H^2O)$	324.21	XXIII 511	
709	Chininsäure	$C^9H^8N \begin{cases} OCH^3 & [6] \\ CO^2H & [4] \end{cases}$	208.08		
710	Chinit trans (Zyklo- hexandiol)	$C^6H^{10}(OH)^2$ 1.4	116.10	VI 741	
711	Chinit cis (Zyklo- hexandiol)	$C^6H^{10}(OH)^2$ 1.4	116.10	VI 741	
712	Chinizarin 1.4	$C^6H^4 \begin{matrix} < CO > \\ < CO > \end{matrix} C^6H^2(OH)^2$	240.06	VIII 450	
713	Chinolin	$C^6H^4 \begin{cases} CH : CH \\ N : CH \end{cases}$	129.06	XX 339	1.095
714	Chinolin-carbonsäure* $\beta$	$C^9H^9N \cdot CO^2H$	178.06	XXII 74	
715	Chinolin-dicarbon- säure** $\alpha, \gamma$	$C^9H^9N(CO^2H)^2$	217.06	XXII 169	
716	Chinollinsäure (Pyridin 2.3-dicarbonsäure)	$C^8H^8N(CO^2H)^2$	167.05	XXII 150	
717	Chinon	$C^6H^4O^2$	108.03	VII 609	1.31
718	Chinonchlorimid	$C^6H^4 \begin{matrix} O \\ : \\ NCl \end{matrix}$	141.50	VII 619	
719	Chinondichloridimid	$C^6H^4 \begin{matrix} NCl \\ : \\ NCl \end{matrix}$	174.97	VII 621	
720	Chinondioxim	$C^6H^4(NO^2H)^2$	188.06	VII 627	
721	Chinoxalin (Chinazin)	$C^6H^4 \begin{cases} N : CH \\ N : CH \end{cases}$	180.06	XXIII 176	1.13/45

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
78	zers.	○	w.; l.	z.; 16	× Ae. od. Eg. Amid [F. 106°]	695
79	zers.	○	+	+		696
50	190/15	○	+	+		× A.
						698
8.5	255		+		Acetyl.Kp. 275—277°	699
262	*	1; 3.84	0.4; —		V * → 2217	700
— 2	247				Pikrat F. 194°	701
156		+; l.			× W. Bzl. —; lösl.	702
> 275	subl.		s. w.		IV. × Nitrobrzl. Acetyl F. 201° × Ohlf.	703
48	243	s.	s.	s.	Pikrat F. 189°	704
162	zers.		w.		V	705
171	subl.	w.; s.	s.	s.	Gr.	706
60		w.	+		lösl. Chlf. Isonitroso- verb. F. 168 bis 170°	707
57*		0.06;	s.	+	lösl. Chlf., Bzl., CS <sup>2</sup> . * aq.-frei F. 177°	708
ca. 280		w.	w.	w.	G.	709
139	dest.	s.	s.	s. w.	× Aceton	710
102	dest.	l.	l.	s. w.	× Aceton	711
194	subl.		+	+	B. × A. od. Pyridin Acetyl F. 200°	712
—15	288	w; z	∞	∞	Bichromat F. 164 bis 167°. Pikrat F. 203°	713
275		w.; +	+		* vgl. 702 und 803	714
246	*	—; +	w.	w.	* → CO <sup>2</sup> + 803. ** vgl. 71	715
190	*	0.55; —	w.	s. w.	* → 1714 + CO <sup>2</sup>	716
116	subl.	—; s.	+	+	G. × Petrolae.	717
85	zers.	w.; l.	—; s.	s.	G. s. lösl. Chlf.	718
124		O; w.	—; +		s. lösl. Bzl.	719
240		×		×		720
30	229	∞	∞	∞	Oxalat F. 169°	721

M. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
722	Chloracetanilid o	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup NH \cdot C^2H^3O \\   Cl \\ \diagdown \end{matrix}$	169.53	XII 699	
723	„ m	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup NH \cdot C^2H^3O \\   Cl \\ \diagdown \end{matrix}$	169.53	XII 604	
724	„ p	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup NH \cdot C^2H^3O \\   Cl \\ \diagdown \end{matrix}$	169.53	XII 611	
725	Chloraceton (mono)	$CH^3 \cdot CO \cdot CH^2Cl$	92.50	I 653	1.162
726	Chloracetylchlorid	$ClCH^2 \cdot COCl$	112.94	II 199	1.495
727	Chloracrylsäure $\alpha$	$CH^2 \cdot CCl \cdot CO^2H$	106.48	II 401	
728	„ $\beta$	$CHCl \cdot CH \cdot CO^2H$	106.48	II 400	
729	Chloral	$CCl^2 \cdot CHO$	147.89	I 616	1.512
730	„ -Hydrat	$CCl^2 \cdot CH(OH)^2$	165.40	I 619	1.908
731	„ -Alkoholat	$CCl^2 \cdot CH(OH)OC^2H^5$	193.44	I 621	1.48/40
732	Chloranil	$C_2Cl^2O^2$	245.84	VII 636	
733	Chloranilin o	$ClC^6H^4 \cdot NH^2$	127.52	XII 597	1.213
734	„ m	$ClC^6H^4 \cdot NH^2$	127.52	XII 602	1.215
735	„ p	$ClC^6H^4 \cdot NH^2$	127.52	XII 607	1.43
736	Chloranthrachinon 1	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagdown CO \\   CO \\ \diagup \end{matrix} C^6H^2Cl$	242.52	VII 787	
737	„ 2	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagdown CO \\   CO \\ \diagup \end{matrix} C^6H^2Cl$	242.52	VII 787	
738	Chlorbenzaldehyd o	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot CHO$	140.50	VII 233	1.29
739	„ m	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot CHO$	140.50	VII 234	1.257
740	„ p	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot CHO$	140.50	VII 235	
741	Chlorbenzoesäure o	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot CO^2H$	156.50	<b>IX334</b>	1.547
742	„ m	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot CO^2H$	156.50	<b>IX337</b>	
743	„ p	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot CO^2H$	156.50	<b>IX340</b>	1.541
744	Chlorbenzol	$C^6H^5Cl$	112.50	V 199	1.106
745	Chlorbenzolsulfamid o	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot SO^2NH^2$	191.59	XI 54	
746	„ m	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot SO^2NH^2$	191.59	XI 54	
747	„ p	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot SO^2NH^2$	191.59	XI 55	
748	Chlorcampher $\alpha$	$C^{10}H^{16}Cl^2$	207.05	VII 117	
749	Chlorcrotonsäure $\alpha$	$CH^2 \cdot CH \cdot CCl \cdot CO^2H$	120.50	II 414	
750	Chloreyan (monomer)	$Cl \cdot CN$	61.47	III 38	1.186
750a	Chlordinitrobenzol s. 1060—1064				
751	Chloressigsäure	$CH^2Cl \cdot CO^2H$	94.48	II 194	1.858/ 75
752	„ Aethylester	$CH^2Cl \cdot CO^2C^2H^5$	122.52	II 197	1.159
753	Chlorhydrin (mono) $\alpha$	$CH^2Cl \cdot CHOH \cdot CH^2OH$	110.52	I 473	1.838
754	„ „ $\beta$	$CH^2OH \cdot CHCl \cdot CH^2OH$	110.52	I 476	1.828
755	Chlorkohlensäure- aethylester	$C^2H^4O^2OCCl$	108.50	III 10	1.187
756	Chlormethyläther	$CH^3 \cdot O \cdot CH^2Cl$	80.50	I 580	1.070
757	Chlormethyläthyläther	$C^2H^5 \cdot O \cdot CH^2Cl$	94.52	I 581	1.013

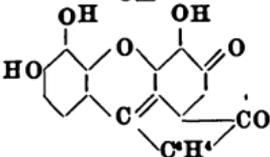
Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
87			+		× verd. Eg. Spaltung	722
72			l.		× 50%lg. Eg. Spaltung	723
172			s.	s.	× Aceton od. verd. Eg. Spaltung	724
fl.	119	+	l.	l.	+ 2407 → 2-Amino-4-methylthiazol F. 42°, Acetyl F. 134°	725
fl.	106	zers.	zers.		Spaltung	726
65	176-181	∞	∞	∞	+ HCl → 987	727
84						728
-58	98	*	**		* + W. → 730** → 731	729
47	zers.	474; -	l.		V. lösl. CS <sup>2</sup> : 2-2; 25; + KOH → 221 + 768	780
46	115-117	+	+		desgl.	731
290	subl.	○	-; w.	+	G. V → 2347	732
-4	211				→ 722	733
-10	230				→ 723	734
70	232		s.	s.	IV. → 724	735
162			w.		G. Eg. heiß l.	786
210			×		lösl. × Toluol	
11	208				× Eg	737
17	213				Ph.-hydraz. F. 86°	738
47	213				Ph.-hydraz. F. 134°	739
140	subl.	-; +	l.	l.		740
158	subl.	0-23; s.	+	+	V	741
243	subl.	0-045; s.	+	+		742
-45	132	0-009; -	s.	s.	VI	743
188			+		→ 1062	744
148			×			745
143		w.; l.	+	+		746
93	245	-; +	+	+		747
99	212	-; w.	+	s.		748
-6	13-8	2-12; -	s.	s.		749
		w.	l.	+	+ HCl → 859	750
						750a
68	185-187	s. l.			IV	751
fl.	144	○	∞	+	Spaltung	752
fl.	139/18	∞			+ 2537 → Addit.-Prod. Chloraurat F. 155°	753
fl.	146/18	+	+	+		754
fl.	92				→ 2041	755
fl.	60	*			* → 1228; + 2208	756
					→ zerfl. Der Chloroplatinat F. 189°; × W.	
fl.	83	*			* → 1228; + 2208 Der. zerfl. Chloroplatinat F. 182°	757

L. N.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
758	Chlornaphthalin $\alpha$	$C^{10}H^7Cl$	162.52	V 541	1.194
759	„ $\beta$	$C^{10}H^7Cl$	162.52	V 541	1.266
760	Chlornitrobenzol o	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot NO^2$	157.50	V 241	1.868
761	„ m	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot NO^2$	157.50	V 243	1.534
762	„ p	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot NO^2$	157.50	V 243	1.880
763	Chlornitronaphthalin 1.4	$C^{10}H^6Cl(NO^2)$	207.52	V 555	
764	Chlornitrophenol OH · Cl · NO = 1.2.6	$C^6H^3Cl(NO^2)OH$	173.50	VI 239	
765	„ = 1.5.2	$C^6H^3Cl(NO^2)OH$	173.50	VI 238	
766	„ = 1.4.2	$C^6H^3Cl(NO^2)OH$	173.50	VI 238	
767	„ = 1.2.4	$C^6H^3Cl(NO^2)OH$	173.50	VI 240	
768	Chloroform	$CHCl^3$	119.39	I 61	1.488
769	Chlorphenol o	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot OH$	128.50	VI 182	1.241
770	„ m	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot OH$	128.50	VI 185	
771	„ p	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot OH$	128.50	VI 186	1.806
772	Chlorphthalsäure 4.1.2	$Cl \cdot C^6H^3(CO^2H)^2$	200.50	IX 816	
773	„ 3.1.2	$Cl \cdot C^6H^3(CO^2H)^2$	200.50		
774	Chlorphthalsäureanhydrid 4.1.2	$Cl \cdot C^6H^2 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle O$	182.48	XVII 483	
775	Chlorphthalsäureanhydrid 3.1.2	$Cl \cdot C^6H^2 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle O$	182.48	XVII 482	
776	Chlorpikrin	$CCl^2NO^2$	164.39	I 76	1.651
777	Chlorpropionsäure $\alpha$	$CH^2 \cdot CHCl \cdot CO^2H$	108.50	II 248	1.28
778	„ $\beta$	$CH^2Cl \cdot CH^2 \cdot CO^2H$	108.50	II 249	
779	Chlorpyridin $\alpha$	$C^5H^4NCl$	113.50	XX 230	1.205
780	„ $\beta$	$C^5H^4NCl$	113.50	XX 230	
781	„ $\gamma$	$C^5H^4NOl$	113.50	XX 231	
782	Chlorstyrol $\omega$	$C^6H^5 \cdot CH : CHCl$	138.52	V 476	1.112
783	Chlortoluol o	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot CH^3$	126.52	V 290	1.081
784	„ m	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot CH^3$	126.52	V 291	1.072
785	„ p	$Cl \cdot C^6H^4 \cdot CH^3$	126.52	V 292	1.069
786	Chlornitrobenzol 1.2.4.6 s. 2133.				
787	Cholesterin	$C^{27}H^{46}OH$ $CH^2OH$	386.37		1.067
788	Cholin	$\dot{C}H^2 \cdot N(CH^2)^3OH$	121.13	IV 277	
789	Cholsäure	$C^{24}H^{40}O^5 + H^2O$	426.34		
790	Chromon (Benzo- $\gamma$ -pyron)	$C^8H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO \cdot CH \\ O \cdot \dot{C}H \end{array} \right\rangle$	146.05	XVII 327	
791	Chrysanilin		285.13	XXII 491	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	L. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl.	259		+		Pikrat F. 187°	758
60	264-266		l.	l.	× A.	759
88	243	○	+			760
44	286	○○	l.	l.	s. lösl. Bzl. IV	761
83	284	○○	w.; l.	l.	V	762
85		○	+	+	G. × A	763
70		w.			G. dampfflüchtig	764
39		×	l.	l.		765
86		s. w.	+	l.	V G. dampfflüchtig	766
110		×	s.	s.		767
-68	61	0.82; -	s.	s.		768
7	175		+		m-Nitrobzoyl. F. 98° od. Pikrat F. 81°	769
28	214		+		Bzoyl. F. 71°	770
37	217	s. w.	s.	s.	Bzoyl. F. 87°	771
150		s.	s.		× A.	772
184		2, 2; -	+	+	× W.	773
98	297		l.	l.	VI	774
122	313					775
-69	112	fast ○	370		+ Fe+Essigsäure → 1585	776
fl.	186	∞	∞	∞	Amid F. 80°	777
*	204	s.	s.		× W. + Alkali → 74 * zwischen 80° u. 61° angegeben	778
fl.	166	○	∞	∞	+ Hydrazinhydrat → Pyridylhydrazin F. 46°	779
fl.	148	z.			Pikrat F. 135°	780
fl.	148	z.			Chloroplatinat F. 202°	781
fl.	199					782
-84	159				→ 731	783
-48	162				→ 732	784
+ 7	162				→ 733	785
						786
148	ca. 360	○	-; +	+	V × A. Bzoyl. F. 150°.	787
Syrup		s.	s.	○	Chloroplatinat F. 233°	788
180		s. w.	-; 4.8	1.96; -	IV	789
59		○	+	+	× Petrolae.	790
266	dest.	s. w.	w.		G × Bzl.	791

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
792	Chrysarobin (Dioxy-methylantranol)	$C^{15}H^{10}O^3$	240·10	VIII 335	
793	Chryszazin 1·8	$HO \cdot C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C^6H^4 \cdot OH$	240·06	VIII 458	
794	Chryszazol 1·8	$HO \cdot C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown CH \end{matrix} C^6H^4 \cdot OH$	210·08	VI 1033	
795	Chrysen	$\begin{matrix} C^6H^4 - CH \\ \dot{C}^{10}H^6 - \dot{C}H \\ C^6H^4 \cdot CO \\ \dot{C}^{10}H^6 \cdot \dot{C}O \end{matrix}$	228·10	V 718	
796	Chrysochinon	$\begin{matrix} C^6H^4 \cdot N \cdot N \cdot C^6H^4 (NH^2)^2 \\ \dot{C}^{10}H^6 \cdot \dot{C}O \end{matrix}$	258·08	VII 827	
797	Chryzoldin 2·4	$C^6H^4 \cdot N \cdot N \cdot C^6H^4 (NH^2)^2$	212·18	XVI 1383	
798	Chrysin (5·7-Dioxyflavon)	$(HO)^2 \cdot C^6H^4 \begin{matrix} \diagup O \cdot C^6H^4 \\ \diagdown CO \cdot \dot{C}H \end{matrix}$	254·08	XVIII 124	
799	Chryzophansäure	$C^{14}H^8O^4(OH)^2CH^2$	254·08	VIII 470	
800	Cinchomeronsäure (3·4)	$C^8H^8N(CO^2H)^2$	187·06	XXII 155	
801	Cinchonidin	$C^{19}H^{22}ON^2$	294·19	XXIII 419	
802	Cinchonin	$C^{19}H^{21}ON^2$	294·19	XXIII 424	
803	Cinchoninsäure (4)	$C^9H^9N \cdot CO^2H$ (+1 od. 2 H <sup>2</sup> O)	178·06	XXIII 74	
804	Cineol	$CH^2 \cdot C \begin{matrix} \diagup CH^2 \cdot CH^2 \\ \diagdown CH^2 \cdot CH^2 \end{matrix} CH - C(CH^3)^2$ O	154·14	XVII 24	0·927
805	Cineolsäure	$C^{10}H^{16}O^4$	216·18	XVIII 322	
806	Cinamon s. 921				
807	Cinnamethylmethylketon s. 409.				
808	Citraconsäure	$CH^2 \cdot C \cdot CO^2H$ $\dot{C}H \cdot CO^2H$	130·05	II 768	1·616
809	Citraconsäureanhydrid	$CH^2 \cdot C \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CH \cdot CO \end{matrix} O$	112·08	XVII 440	1·250
810	„ äthylester	$C^2H^4(CO^2C^2H^4)^2$	186·11	II 771	1·061
811	Citral (Geranial)	$(CH^2)^2C \cdot CH \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot C \cdot CH \cdot CHO$ $\dot{C}H^2$	152·18	I 755	0·887
812	Citramalsäure	$CH^2 \cdot C(OH) \cdot CO^2H$ $\dot{C}H^2 \cdot CO^2H$	148·06	III 444	
813	Citronellal d-	$CH^2 \cdot C(CH^2) \cdot (CH^2)^2 \cdot CH \cdot CH^2 \cdot CHO$ $\dot{C}H^2$	154·14	I 745	0·856
814	Citronellol d-	$C^{10}H^{20}O$	156·16	I 451	0·857
815	Citronensäure	$C^2H^4(OH)(CO^2H)^2$ + H <sup>2</sup> O	210·08	III 556	1·542
816	Citronensaures Ammonium	$C^2H^4O^2(NH^4)^2 \cdot H^2O$	261·18	III 563	
817	„ Natrium	$C^2H^4O^2Na^2$ (+ 5 od. 5½ H <sup>2</sup> O)	258·04	III 563	1·857

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
205—210		○	w.; +		G. × Essigester Acetyl. F. 193°	792
191			×		R. × Eg. Acetyl. F. ca 230°	793
225		○	+	+	G. × A. + Ae.	794
250	448	○	[0·10; 0·17	s. w; —	IV × Bzl.	795
285	subl.	○	—; w.	s. w.	Or. × Eg.	796
117		—; w.	+	+	G. lösl. Chlf.	797
275	subl.	○	0·56; 2	w.	G. Acetyl. F. 185°	798
196	subl.	s. w.	—; 4·15	w.	G. × A. Acetyl. F. 208°	799
266		—; w.	w.	s. w.	× HCl	800
206		s. w.	6·1; —	0·53; —		801
268	subl.	0·013; —	0·71; —	0·29; —	V. × A.	802
253		×	s. w.	○	Cu-Salz	803
+ 1	176	0,2; —	∞	∞	Hydrobromid F. 56° od. → 805	804
204		1·4; 6·7	—; 1	1		805 806 807
81—91*	*	288; —			× Ae - Ligroin; (als Anhydrid) dampfflüchtig * → 809	808
7	214					809
fl.	280				Spaltung + alkal. Cyanessigs. → Der. F. 122°.	810
fl.	228	○	+		× Bzl.	811
119	*	s.	s.	s.	× Essigester. Unlösl. Bzl. * → 810	812
fl.	205—208				Semicarb. F. 82°	813
fl.	117/17 zers.	○	+			814
153		207·7; zers.	62·2; —	1·06	IV → 1978 a	815
*					* bei 105° → Diammoniumcitrat IV	816 817

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
818	Citronensaures Aethyl	$C^5H^8O(CO^2C^2H^5)^2$ $CH^3 \cdot CH - CH \cdot CO^2 \cdot CH^3$	276·16	III 568	1·137
819	Cocain	$N(CH^3)CH \cdot OCO \cdot C^2H^5$ $CH^3 \cdot CH - CH^3$	303·18	XXII 198	
820	Codein	$C^{17}H^{17}ON \begin{matrix} \diagup OCH^3 \\ \diagdown OH \end{matrix} + H^2O$	317·19		1·81
821	Coerulein		346·08	XVIII 234	
822	Collidin*, Trimethyl- pyridin 2·4·6	$C^5H^3N(CH^3)^3$	121·10	XX 250	0·929
824	„ Trimethyl- pyridin 2·8·4	$C^5H^3N(CH^3)^3$	121·10	XX 250	0·966
825	Coniferin	$C^{16}H^{22}O^2 + 2H^2O$	378·21		
826	Conferylalkohol	$C^{16}H^{22}O^2$	180·10	VI 1131	
827	Conlin d- ( $\alpha$ -Propyl- piperidin)	$C^8H^{11}N$	127·14	XX 110	0·844
828	Cotarnin	$C^{12}H^{16}O^4N$	237·18		
829	Crotonaldehyd	$CH^3 \cdot CH : CH \cdot CHO$	70·05	I 728	0·856
830	Crotonsäure	$CH^3 \cdot CH : CH \cdot CO^2H$	86·05	II 408	1·018
831	„ -Aethyl- ester	$CH^3 \cdot CH : CH \cdot CO^2C^2H^5$	114·08	II 411	0·920
832	Crotonylen	$CH^3 \cdot C : C \cdot CH^3$	54·05	I 249	
833	Crotylalkohol	$CH^3 \cdot CH : CH \cdot CH^2OH$	72·06	I 442	0·873
834	Cubebin	$C^{16}H^{16}O^2$	178·08		
835	Cumalin ( $\alpha$ -Pyron)	$CH \begin{matrix} \diagup CH : CH \\ \diagdown CH \cdot CO \end{matrix} O$	96·03	XVII 271	1·200
836	Cumalinsäure	$CO \begin{matrix} \diagup CH : CH \\ \diagdown O \cdot CH \end{matrix} C \cdot CO^2H$	140·03	XVIII 405	
837	Cumaran	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2 \\ \diagdown O \end{matrix} CH^2$	120·06	XVII 50	1·057
838	Cumarin	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH : CH \\ \diagdown O \cdot CO \end{matrix}$	146·05	XVII 328	0·935
839	Cumaron	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown O \end{matrix} CH$	118·05	XVII 54	1·073
840	Cumarsäure o	$HO \cdot C^6H^4 \cdot CH : CH \cdot CO^2H$	164·06	X 288	
841	„ m	$HO \cdot C^6H^4 \cdot CH : CH \cdot CO^2H$	164·06	X 294	
842	„ p	$HO \cdot C^6H^4 \cdot CH : CH \cdot CO^2H$	164·06	X 297	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl.	294				bitter; Spaltung	818
98		0.028;—	s.	11,6	V. × A.	819
155*		0.88;—	s.		l. Chlf. IV × Ae. * aq.-frei	820
		s. w.	s. w.	s. w.	blauschwarz	821
fl.	172	+; w.	s.	s.	Pikrat F. 155°. * s. s. 178	822
fl.	195	w.	l.	s. l.	Pikrat F. 149°.	824
185		—; +	w.	○		825
73		○; w.	+	s.		826
—8	167	1.11	∞	s.	Chlorid F. 220°	827
133		w.	s.	s.		828
—74	102	z.			→ 830	829
71	189	8.33;—			× W. V lösl. in Ligroin s. w.; z. Dibromid F. 87°	830
fl.	138				Spaltung	831
fl.	28	○			Tetrabromid F. 230°	832
<—80	117	14.5;—				833
125		s. w.	1.31;—	3.75		834
5	120/80	∞	+	+	m. K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> aus W. aussalzbar	835
205—210	ca. 218/ 120*	w.;—	s.	w.	× Methanol * subl.	836
fl.	189	○	+	+		837
67	291	○; l.	s.	+	× Ae. IV	838
<—18	174	○			Pikrat F. 102°. Dibromid F. 88°	839
207	subl.	w.; +	s.	s. w.		840
191		w.; s.	s.	s.		841
206—210		w.; +	—; s.	—; s.	× W.	842

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
843	Cumidin 1·2·4·5 s. Pseudocumidin 2190.				
844	„ (Aminoisopropylbenzol) p	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH(CH^3)^2 \\ \diagdown NH^2 \end{matrix}$	135·11	XIII 147	0·953
845	Cuminaldehyd (Cuminal)	$(CH^3)^2CH \cdot C^6H^4 \cdot CHO$ p	148·10	VII 318	0·978
846	Cuminalkohol p	$(CH^3)^2CH \cdot C^6H^4 \cdot CH^3OH$	150·11	VI 543	0·978
847	Cuminsäure	$(CH^3)^2CH \cdot C^6H^4 \cdot CO^2H$ p	164·10	IX 546	1·1
848	Cumol (Isopropylbenzol)	$C^6H^5 \cdot CH(CH^3)^2$	120·10	V 393	0·864
849	Cumylsäure (Durylsäure) 1·2·4·5	$C^6H^3(CH^3)^2CO^2H$	164·10	IX 554	
850	Curcumin	$C^{21}H^{30}O^6$	368·16		
851	Cyanacetamid	$CH^2 \begin{matrix} \diagup CONH^2 \\ \diagdown CN \end{matrix}$	84·05	II 589	
852	Cyanamid	$NC \cdot NH^2$	42·03	III 74	1·083
853	Cyananilin o	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown NH^2 \end{matrix}$	118·06	XIV 322	
854	Cyanessigsäure	$CN \cdot CH^2 \cdot CO^2H$	85·03	II 588	
855	Cyanessigsäures Äthyl	$CH^2 \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CO^2C^2H^5 \end{matrix}$	118·06	II 585	1·056
856	Cyankohlensäures Äthyl	$CN \cdot CO^2C^2H^5$	99·05	II 547	1·003
857	Cyanpropionsäure α	$CH^2 \cdot CH(CN) \cdot CO^2H$	99·05	II 630	
858	Cyanuramid (Melamin)	$C^3N^3(NH^2)^3$	126·10		
859	Cyanurchlorid	$C^3N^3Cl^3$	184·40		1·4
860	Cyanursäure	$(HO)C:N \text{---} C(OH)N:C(OH)N(+2H^2O)$	129·05		
861	Cyanursäures Methyl	$C^3N^3(OCH^3)^3$	171·10		
862	Cymol (Methylisopropylbenzol) o	$CH^3 \cdot C^6H^4 \cdot CH(CH^3)^2$	134·11	V 419	0·858
863	„ (Methylisopropylbenzol) m	$CH^3 \cdot C^6H^4 \cdot CH(CH^3)^2$	134·11	V 419	0·863
864	„ (Methylisopropylbenzol) p	$CH^3 \cdot C^6H^4 \cdot CH(CH^3)^2$	134·11	V 420	0·865
865	Dambose	$C^6H^{12}O^6$	180·10		1·752
866	Daphnetin (7·8-Dioxycumarin)	$C^9H^6O^4$	178·05	XVIII 100	
867	Dehydracetsäure	$CO \text{---} O \text{---} C \cdot CH^3$ $CH^3 \cdot CO \cdot \dot{C}H \cdot CO \cdot \dot{C}H$	168·06	XVII 559	
868	Dehydrothiolumidin	$CH^2 \cdot C^6H^4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} \cdot C \cdot C^6H^4 \cdot NH^2$	240·18		
869	Dekahydrochinolin	$C^{10}H^{17}N$	139·14	XX 156	
870	Dekahydronaphthalin, Dekalin	$C^{10}H^{18}$	138·14	V 92	0·877
871	Dekan n.	$C^{10}H^{22}$	142·18	I 168	0·745
872	Dekatylalkohol (n-Decylalkohol)	$C^9H^{19} \cdot CH^2OH$	158·18	I 425	0·830

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
						843
<—20	220	w.	+	+	Acetyl. F. 102° × W.	844
fl.	237	○	+	+	Semicarb. F. 210° Oxim F. 55—57° Ph.-hydraz. F. 127 bis 129°	845
fl.	247	w.	∞	∞		846
117	subl.	s. w.; +	s.	s.	VI × A.	847
fl.	153	○	+	+	→ Amid d. p-Sulfon- säure F. 109°	848
149	*	—; s. w	s.	s.	× Bzl. * dampf- flüchtig	849
177			w.	s. w.	G. lösl. Alkali	850
118	zers.	15·4; —	1·8; —			851
44	*	zerfl.	s.	s.	* dampfflüchtig, w. lösl. CS <sup>2</sup>	852
50	267	w.	+	+	→ 353	853
70	165*	+			* → 25 + CO <sup>2</sup>	854
—23	206				+ NH <sup>3</sup> → 851	855
fl.	116	zers.	+	+	+ 326 bei 100° → 2085	856
fl.	*	+	+		* → 102 + CO <sup>2</sup>	857
subl.		—; +	—; s. w.	○		858
146	190			—; +		859
*		0·5; —	w; —		V × W. od. verd. A. * → Cyansäure	860
135	265	—; +	+			861
fl.	157	○	+		→ 1033 + 1880	862
<—25	175	○	+		→ 1934 od. 2459	863
—74	175	○	+	+	→ 1935 od. 2460	864
224	819/15	1·75; —	○	○	III	865
256	subl.	—; +	—; s.	s. w.	G. Acetyl. F. 129°	866
108	270	1; +	w.; s.	+	IV	867
191	431	○	+	w.	G.	868
48	207	—; +	s.		Pikrat F. 158°.	869
—125	188				+ HMnO <sup>4</sup> → 2116	870
—80	174					871
7	231		+		→ 673	872

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
873	Desoxalsäure	CHOH·CO <sup>2</sup> H C(OH):(CO <sup>2</sup> H) <sup>2</sup>	194·05	III 586	
874	Desoxyalizarin s. 358				
875	Desoxybenzoin	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ·CO·CH <sup>2</sup> ·C <sup>6</sup> H <sup>5</sup>	196·10	VII 431	
876	Dextrin	(C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>5</sup> ) <sub>x</sub>	162·08 ·x		1·038
877	Dextrose s. 2471				
878	Diacetamid	(CH <sup>3</sup> ·CO) <sup>2</sup> NH	101·06	II 181	
879	Diacetanilid	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> N(CO·CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	177·10	XII 250	
880	Diacetessigester	(CH <sup>3</sup> ·CO) <sup>2</sup> CH·CO <sup>2</sup> · ·C <sup>2</sup> H <sup>5</sup>	172·10	III 751	1·101
881	Diacethydrochinon	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> (O·C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> O) <sup>2</sup> 1·4	194·08	VI 846	
882	Diacetin	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> (OH)(OC <sup>2</sup> H <sup>5</sup> O) <sup>2</sup>	176·10	II 147	1·177
882a	Diacetonglucose	C <sup>12</sup> H <sup>20</sup> O <sup>6</sup>	280·16		
883	Diacetyl	CH <sup>3</sup> ·CO·CO·CH <sup>3</sup>	86·05	I 769	0·979
884	Diaethoxalsäure	(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> C(OH)·CO <sup>2</sup> H	132·10	III 388	
885	Diaethylamin	(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> NH	73·10	IV 95	0·712
886	Diaethylamino- azobenzol p	(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> N·C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> ·N·N·C <sup>6</sup> H <sup>5</sup>	253·18	XVI 314	
887	Diaethylaminophenol m	(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> N·C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> ·OH	165·18	XIII 408	
888	Diaethylanilin	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> N(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup>	149·13	XII 164	0·984
889	Diaethylbarbitur- säure (Veronal)	CO < NH·CO > C(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> NH·CO	184·11		
890	Diaethylbenzol p	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> (C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup>	184·11	V 426	0·864
891	Diaethylcyanamid	(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> N·CN	98·10	IV 121	0·854
892	Diaethylelessigsäure	(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> CH·CO <sup>2</sup> H	116·10	II 933	0·920
893	Diaethylharnstoff	(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> N·CO·NH <sup>2</sup>	116·11	IV 120	
894	„ asym. syn.	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ·NH·CO·NH· ·C <sup>2</sup> H <sup>5</sup>	116·11	IV 115	1·042
895	Diaethylendisulfid	S < CH <sup>2</sup> ·CH <sup>2</sup> > S CH <sup>2</sup> ·CH <sup>2</sup>	120·20	XIX 3	
896	Diaethylenglykol	CH <sup>2</sup> OH·CH <sup>2</sup> ·O·CH <sup>2</sup> CH <sup>2</sup> OH	106·08	I 468	1·132
897	Diaethylketon	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> COC <sup>2</sup> H <sup>5</sup>	86·08	I 679	0·816
898	Diaethylperoxyd	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> O·OC <sup>2</sup> H <sup>5</sup>	90·08	I 324	0·827
899	Diaethylphosphin	(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> PH	90·18	IV 582	<1
900	Diallyl	(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	82·08	I 253	0·688
901	Dialursäure (Tartro- nylharnstoff)	< CO·NH > CHOH CO < CO·NH >	144·05		
902	Diaminoan- thracinon 1·4	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> < CO > C <sup>6</sup> H(NH <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> CO	238·10	XIV 197	
903	„ 1·5	H <sup>2</sup> N·C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> < CO > C <sup>6</sup> H <sup>2</sup> NH <sup>2</sup> CO	288·10	XIV 203	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
	zers.	zerfl.	s.		m. W. über 45° erhitzt → CO <sup>2</sup> + 2623	873
60	820	—; w. s.	s. O	s.	× A. Semicarb. F. 148°.	874 875 876
78	223	s.		+	× Ae. Spaltung	877
97	142/11	w.; —			Spaltung × Ligroin	878
fl.	103/16	w.			Cu-Salz aq.-frei F. 149°	879
					× A. Spaltung	880
123		—; w.	w; l.	s.		881
109		+	+	s.	× Petrolae. Spaltung	882
fl.	175/40	s.	s.	+	G. Bisph.-hydraz.	882a
fl.	88	25; —	∞	∞	F. 242°	883
80	subl.	35; —	s.	s.	VI + CrO <sup>3</sup> → CO <sup>2</sup> . + 897	884
—89	56	s.	+		Bzl.-sulfon. F. 42°	885
98		O	+	w.	G. bis Or. × Ae. od. A. Chlorid F. 182° × A. abs.	886
78	276—281				IV × CS <sub>2</sub> + Ligroin	887
—88	216	O	+	+	→ 1813 od. 886	888
191	*	0.69; —			lösli. NaOH. * subl. in vac.	889
—85	183	O	+	+	Sulfonsäureamid F. 97°	890
fl.	186				Spaltung	891
<—15	196	w.			Amid F. 105°	892
70		zerfl.	s.	2.6; —	× Ae.	893
112	263	l.	l.	l.	× Ligroin od. A.	894
111	200*	w.	+	+	V × CS <sub>2</sub> . * subl.	895
fl.	250	+	+	+	mit HI → 115	896
fl.	101	4.16; —			Semicarb. F. 189°	897
fl.	65	w.	∞	∞		898
fl.	85				+ S in Ae. → Der. F. 105°	899
fl.	60	O			Tetrabromide F. 64° und 53°	900
		w.			Spaltung	901
268			×		violett. Acetyl. F. 271°	902
319		s. w.	s. w.	s. w.	B. × Eg. Acetyl. F. 817°	903

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
904	Diaminoanthracinon 1-8	$\text{H}^2\text{N}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}^6\text{H}^4\text{NH}^2$	238-10	XIV	212
905	Diaminobenzoessäure	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{NH}^2)\text{CO}^2\text{H}$	152-08	XIV	447
906	„	$\text{CO}^2\text{H}\cdot\text{NH}^2\cdot\text{NH}^2$ : 1-2-3 1-2-4	152-08	XIV	448
907	„	1-3-4	152-08	XIV	450
908	„	1-3-5	152-08	XIV	453
909	„	1-2-5	152-08	XIV	448
910	Diaminobenzophenon	$\text{CO}(\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{NH}^2)^2$	212-11	XIV	88
911	„	3-3'	212-11	XIV	88
912	Diaminodiphenylamin	$\text{NH}(\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{NH}^2)^2$	199-18	XIII	110
913	Diaminodiphenylmethan p-p'	$\text{CH}^2(\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{NH}^2)^2$	198-18	XIII	238
914	Diaminotriphenylmethan p-p'	$\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{NH}^2)^2$	274-16	XIII	274
915	Dianisidin	$\text{O}^2\text{H}^3(\text{OCH}^3)^2(\text{NH}^2)^2$	244-14	XIII	807
916	Diazoaminobenzol	$\text{C}^6\text{H}^4\text{N}^2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}^6\text{H}^5$	197-11	XV	1687
917	Diazobenzolimid	$\text{C}^6\text{H}^4\text{N}^3$	119-06	V	276 1-088
918	Diazobenzolsulfons. p	$\text{C}^6\text{H}^4\langle\begin{smallmatrix} \text{N}^2 \\ \text{SO}^2 \end{smallmatrix}\rangle$	184-18	XVI	561
919	Diazoessigester	$\text{N}^2:\text{CH}\cdot\text{CO}^2\text{C}^6\text{H}^5$	114-06	*III	210 1-083
920	Diazomethan	$\text{N}^2:\text{CH}^3$	42-08	* I	318
921	Dibenzalaceton	$\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}$	284-11	VII	500
922	Dibenzhydroxamsäure	$\text{O}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}:\text{CH}$ $\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{O}$ $\text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}^5$	241-10	<del>IX</del>	303
923	Dibenzyl	$\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\cdot\text{C}^6\text{H}^5$	182-11	V	598 0-995
924	Dibenzylamin	$(\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2)^2\text{NH}$	197-18	XII	1035 1-026
925	Dibenzylanilin	$\text{C}^6\text{H}^5\text{N}(\text{CH}^2\cdot\text{C}^6\text{H}^5)^2$	273-16	XII	1037
926	Dibenzylketon	$\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{C}^6\text{H}^5$	210-11	VII	445
927	Dibromanthracen 9-10	$\text{C}^6\text{H}^4\langle\begin{smallmatrix} \text{CBr} \\ \text{CBr} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}^6\text{H}^4$	335-90	V	665
928	Dibrombenzol o	$\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^2$	285-87	V	210 1-977
929	„ m	$\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^2$	285-87	V	211 1-955
930	„ p	$\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^2$	285-87	V	211 1-840/
931	Dibrombernsteinsäure	$\text{CHBrCO}^2\text{H}$ $\text{CHBr}\cdot\text{CO}^2\text{H}$	275-87	II	623 95
932	Dibromnitrobenzol				
933	„	1-2-4	280-87	V	250 2-854
934	„	1-3-4	280-87	V	250 2-856
934	„	1-4-2	280-87	V	250 2-868
935	Dibrompropionsäure	$\text{CH}^2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}^2\text{H}$	281-87	II	258
936	Dichloracetal	$\alpha, \beta$ $\text{CHCl}^2\cdot\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$	187-02	I	614 1-138

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
262			+	w.	× Eg. od. Pyridin. Acetyl. F. 284°	904
190	*	w.			* → CO <sup>2</sup> + 2050	905
140	*	—; l.	s.		s. lösl. Eg. * → CO <sup>2</sup> + 2051	906
211	*	w.; s.			* → CO <sup>2</sup> + 2050	907
228—286	*	l, l; +	s.	s.	* → CO <sup>2</sup> + 2051	908
*	*	s. w.	s. w.	s. w.	* → CO <sup>2</sup> + 2052	909
172		—; +	+	+	× A.	910
287		○; w.	s.	+	× A.	911
158	zers.	×				912
87	250/15	×	s.	s.	Chlorid F. 288°	913
189		s. w.	s.	×	s. lösl. Chlf.	914
131			s.	s.		915
98	zers.	○	w.; +	s.	G. × A.	916
fl.	59/14	○	w.	w.	explod.; + H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> → 275	917
zers.		+*	○		* bei 60° ×, höher zers.; → 747	918
—22	45/12	w.	∞	∞	G. mit Ss. → N <sup>2</sup> ; → Amid F. 114°	919
—145	—23			+	G. explod. bei 200°	920
112	zers.		s. w.; Z.	×	G. V × Essigester	921
159	*	fast ○	w; +	s. w.	IV * → 451 + 2066	922
52	284		z.	+	V lösl. CS <sup>2</sup>	923
fl.	800	○	l.	l.	Bzoyl. F. 112°	924
67	> 300*	○	w; s.	s.	Pikrat F. 131°* zers.	925
84	329	○		×	Petrolae. Semicarb. F. 146° × A.	926
221	subl.		s. w.	s. w.	Bzl. —; + G.	927
6	224		+		→ 932	928
—7	219		+	+	→ 933	929
87	219		+		V × A. od. Aceton	930
255*		2·04; l.	l.	l.	* im geschlossenen Rohr [flüchtig	931
58	296		l.		V l. lösl. Eg. dampf- VI × A. G. dampf- flüchtig	932
62	dest. i. Vac.		w.; l.		VI × A + Ae. od. Aceton	933
85						934
64	ca. 227	1945;—	l.	304;—	V. lösl. Bzl., CS <sup>2</sup>	935
fl.	184				+ konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> → 987	936

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
937	Dichloracetaldehyd	$\text{CHCl}^2\text{-CHO}$	112.94	I 613	
938	Dichloracetamid	$\text{CHCl}^2\text{-CONH}^2$	127.95	II 205	
939	Dichloraceton asym.	$\text{CH}^2\text{COCHCl}^2$	126.95	I 654	1.236
940	„ sym.	$\text{ClCH}^2\text{-CO-CH}^2\text{Cl}$	126.95	I 655	1.383 bei 46°
941	Dichloracetylchlorid	$\text{CHCl}^2\text{-COCl}$	147.89	II 204	
942	Dichloraether	$\text{CH}^2\text{Cl-CHCl}^2\text{-O-C}^2\text{H}^5$	142.98	I 612	1.174
943	Dichloräthylen asym.	$\text{CH}^2\text{:CCl}^2$	96.94	I 186	1.250
944	„ sym.* cis	$\text{CHCl:CHCl}$	96.94	I 187	1.265
945	„ „ trans	$\text{CHCl:CHCl}$	96.94	I 187	1.291
946	Dichloranilin 2.4.1	$\text{C}^2\text{H-Cl}^2\text{NH}^2$	161.97	XII 621	1.567
947	„ 2.5.1	$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2\text{NH}^2$	161.97	XII 625	
948	Dichloranthracen 9.10	$\text{C}^2\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CCl} \\ \text{CCl} \end{matrix} \text{C}^2\text{H}^4$	246.98	V 664	
949	„ 2.3	$\text{C}^2\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{matrix} \text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$	246.98	V 664	
950	Dichloranthrachinon 1.3	$\text{C}^2\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$	276.97	VII 787	
951	„ 1.4	$\text{C}^2\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$	276.97	VII 787	
952	„ 2.3	$\text{C}^2\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$	276.97	VII 788	
953	Dichlorbenzoesäure 2.4.1	$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2\text{CO}^2\text{H}$	190.95	IX 342	
954	„ 2.5.1	$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2\text{CO}^2\text{H}$	190.95	IX 342	
955	„ 2.6.1	$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2\text{CO}^2\text{H}$	190.95	IX 343	
956	„ 3.4.1	$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2\text{CO}^2\text{H}$	190.95	IX 343	
957	„ 3.5.1	$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2\text{CO}^2\text{H}$	190.95	IX 344	
958	Dichlorbenzol o	$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$	146.95	V 201	1.328
959	„ m	$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$	146.95	V 202	1.282
960	„ p	$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$	146.95	V 203	1.458
961	Dichlorbenzidin 3.3,	$\text{H}^2\text{N} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix} \text{C}^2\text{H}^2\text{-C}^2\text{H}^2 \begin{matrix} \text{NH}^2 \\ \text{Cl} \end{matrix}$	225.00	XIII 234	
962	Dichlorchinon 2.6	$\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^2\text{Cl}^2$	176.94	VII 633	
962a	Dichlordiaethylsulfid (Senfgas)	$\text{S}(\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{Cl})^2$	159.05	I 349	1.26
963	Dichloressigsäure	$\text{CHCl}^2\text{-CO}^2\text{H}$	128.94	II 202	1.552
964	„ -äthylester	$\text{CHCl}^2\text{-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$	156.97	II 203	1.282
965	Dichlorhydrin $\alpha$	$\text{CH}^2\text{Cl-CHOH-CH}^2\text{Cl}$	128.97	I 364	1.346
966	„ $\beta$	$\text{CH}^2\text{Cl-CHCl-CH}^2\text{OH}$	128.97	I 365	1.355
967	Dichlorhydrochinon 2.5	$\text{Cl}^2\text{C}^2\text{H}^2(\text{OH})^2$	178.95	VI 850	1.824
968	Dichlornaphthalin 1.2	$\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Cl}^2$	196.97	V 542	
969	„ 1.3	$\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Cl}^2$	196.97	V 542	
970	„ 1.4	$\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Cl}^2$	196.97	V 542	
971	„ 1.5	$\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Cl}^2$	196.97	V 543	
972	„ 1.6	$\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Cl}^2$	196.97	V 543	
973	„ 1.7	$\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Cl}^2$	196.97	V 543	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl.	90	○*			* + W. → Hydrat F. 56° × Bzl.	937
98	234	—; s.	s.	s.	IV Spaltung dampf- flüchtig	938
fl.	120	w.			+ K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> -Lsg. → 74	939
45	173	+	l.	l.		940
fl.	108	zers.	zers.		Spaltung	941
fl.	140—145				+ 2407 u. W. 285	942
fl.	37					943
—50	48				*techn. s. 50	944
—80	60					945
69	245	w.	+	+	IV. Acetyl F. 144°	946
50	251	s. w.	+	+	× Ligroin Acetyl. F. 132°	947
209			w.	w.	lösl. Bzl. G.	948
255		○	+		farbl.	949
205			s. w.	○	× Eg.	950
187			w.	w.	× Eg. kalts. lösl. Pyri- din, Anilin, Nitrobzl.	951
261			kaum		× Eg.	952
158—164	subl.	—; +	l.	l.	× W.	953
153	301	0·088;—	+		× W.	954
182	subl.	—; +	×			955
201	subl.	w.; +	s.		× W.	956
182	subl.		s.			957
—18	179		+		→ 979	958
—24	173		+		→ 980	959
59	174	○	—; ∞	l.	l. lösl. Bzl. CS <sup>2</sup> × A. V → 981	960
133		○	+		× Bzl.	961
120	subl.	—; w.	w.; +		G. IV × Bzl.	962
13	215	0·07;—	+	+	Reizgas!	962a
10	192				→ Amid s. 938	963
fl.	158				Spaltung	964
fl.	174	11; 16		∞	→ 940	965
fl.	182				→ 987	966
172	subl.	w.; s.	s.	s.	× Aceton V. × Bal. IV.	967
84	280—282		+		V × A.	968
61	289		s.		× A. [Aceton	969
67	287		w.		× A. + Eg. s. lösl.	970
107	subl.		+		× A. od. Eg.	971
48	subl.		×		dampflich	972
62	286		+	+	× Eg.	973

Lat. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
974	Dichlornaphthalin 1·8	C <sup>10</sup> H <sup>6</sup> Cl <sup>2</sup>	196·97	V 544	
975	„ 2·8	C <sup>10</sup> H <sup>6</sup> Cl <sup>2</sup>	196·97	V 544	
976	„ 2·6	C <sup>10</sup> H <sup>6</sup> Cl <sup>2</sup>	196·97	V 544	
977	„ 2·7	C <sup>10</sup> H <sup>6</sup> Cl <sup>2</sup>	196·97	V 544	
978	Dichlornaphthol 2·4·1	C <sup>10</sup> H <sup>7</sup> Cl <sup>2</sup> ·OH	212·97	VI 612	
979	Dichlornitrobenzol 1·2·4	C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> Cl <sup>2</sup> NO <sup>2</sup>	191·95	V 246	
980	„ 1·3·4	C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> Cl <sup>2</sup> NO <sup>2</sup>	191·95	V 245	
981	„ 1·4·2	C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> Cl <sup>2</sup> NO <sup>2</sup>	191·95	V 245	1·669
982	Dichlorphenol 2·4·1	C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> Cl <sup>2</sup> OH	162·95	VI 189	
983	Dichlorphthalsäure 3·6	C <sup>8</sup> H <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> (CO <sup>2</sup> H) <sup>2</sup>	234·95	IX 817	
984	„ 4·5	C <sup>8</sup> H <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> (CO <sup>2</sup> H) <sup>2</sup>	234·95	IX 818	
985	„ -anhydrid 3·6	C <sup>8</sup> H <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> $\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$	216·94	XVII 483	
986	„ „ 4·5	C <sup>8</sup> H <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> $\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$	216·94	XVII 483	
987	Dichlorpropionsäure α,β	CH <sup>2</sup> Cl·CHCl·CO <sup>2</sup> H	142·95	II 252	
988	Dichlorstilben	C <sup>8</sup> H <sup>6</sup> ·CCl:CCl·C <sup>8</sup> H <sup>6</sup>	249·00	V 634	
989	Dicyandiamid	HN:C $\left\langle \begin{array}{c} \text{NH}^2 \\ \text{NH} \cdot \text{CN} \end{array} \right\rangle$	84·06	III 91	1·404
990	Dicyandiamidin	HN:C $\left\langle \begin{array}{c} \text{NH}^2 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}^2 \end{array} \right\rangle$	102·08	III 89	
991	Diglykolamidsäure	NH(CH <sup>2</sup> ·CO <sup>2</sup> H) <sup>2</sup>	133·06	IV 865	
992	Diglykolsäure	O(CH <sup>2</sup> ·CO <sup>2</sup> H) <sup>2</sup>	134·05	III 284	
993	Dihydroacridin	C <sup>8</sup> H <sup>6</sup> $\left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{CH}^2 \end{array} \right\rangle \text{C}^8\text{H}^6$	181·10	XX 443	
994	Dihydrobenzol (Δ 1·3)	CH:CH·CH   CH <sup>2</sup> ·CH <sup>2</sup> ·CH    CH:CH·CH <sup>2</sup>	80·06	V 118	0·838
995	„ (Δ 1·4)	 CH <sup>2</sup> ·CH:CH	80·06	V 113	0·847
996	Dihydrocarveol	C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O	154·14	VI 63	0·987
997	Dihydrocarvon	C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O	152·13	VII 83	0·928
998	Dihydrocollidindicarbonsäureester	H <sup>3</sup> C <sup>3</sup> O <sup>2</sup> C $\left\langle \begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle \text{CH}^2$ CH <sup>2</sup> —CH H <sup>3</sup> C <sup>3</sup> O <sup>2</sup> C $\left\langle \begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle \text{CH}^2$	267·18	XXII 147	
999	Dihydronaphthalin 1·2	C <sup>8</sup> H <sup>6</sup> $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \\ \text{CH} : \text{CH} \\ \text{CH}^2 \cdot \text{CH} \end{array} \right\rangle$	130·08	*V 249	0·996
1000	„ 1·4	C <sup>8</sup> H <sup>6</sup> $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}^2 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}^2 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}^2 \cdot \text{CH} \end{array} \right\rangle$	130·08	V 518	0·997
1001	Dihydrophenazin	C <sup>8</sup> H <sup>6</sup> $\left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C}^8\text{H}^6$	182·10	XXII 1 209	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
88			×		IIIa	974
120			w.; l.	l.		975
185	285		s. w.	l.	V × Ae., Bzl., A.	976
114			—; +			977
107			l.	l.	× Benzin Acetyl. F. 74—76° × A.	978
43	256		×			979
33	258		l.; s.	∞	× A.	980
54	266		w.; l.		VI dampfflüchtig	981
48	210	0.45; —	—; +	+	× Bzl.	982
ca. 160	*	—; s.	s.	s.	* → 985	983
ca. 200	*	—; +	+	+	* → 987	984
190	339	w.	+	+		985
186	313					986
50	210 *				* z. T. zers.; + Alkali → 754	987
158*	183/18				*β: F. 68° Sp. 178/18	988
205	zers.	2.26; —	1.26; —	0.01; —	IV	989
105		—; l.	w.; l.	○	lösl. Ss.; Innerkomplexsalze z. B. Ni	990
225		2.48; —	○	○	IV	991
150	zers.	s.	s.	+	IV	992
169	subl.	○	—; +	+	× A.	993
fl.	81				Tetrabromid F. 140°	994
fl.	85				Tetrabromid F. 188°	995
fl.	225				Ph.-urethan rac. F. 93°, akt. F. 87°	996
fl.	222				Semicarb. F. 189° bis 191°	997
181	zers.	s. w.	×	+	V. fluoresz.	998
—8	91/15				Dibromid F. 70°	999
—9	85/16				Dibromid F. 74°	1000
212		fast ○	s. w.; —			1001

M. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1002	Dihydroresorcin	$C^6H^6O^2$	112.06	VII 554	
1003	Diisobutylamin	$(C^4H^9)NH$	129.16	IV 166	0.746
1004	Diisobutylen	$(CH^3)_2C \cdot CH : C(OH^2)$	112.18	I 222	0.715
1005	Diisobutyketon, Valeron	$C^4H^8 \cdot CO \cdot C^4H^8$	142.14	I 710	
1006	Diisonitrosoaceton	$HON : CH \cdot CO \cdot CH : NOH$	116.05	I 806	
1007	Dijodbenzol o	$C^6H^4J^2$	329.87	V 225	
1008	„ m	$C^6H^4J^2$	329.87	V 225	
1009	„ p	$C^6H^4J^2$	329.87	V 227	
1010	Diisopropylketon	$C^3H^7CO \cdot C^3H^7$	114.11	I 703	0.806
1011	Diketoexamethylen	$CO \cdot CH^2 \cdot CH^2$	112.06	VII 536	
1011a	Diketopiperazin	$CH^2 \cdot CH^2 \cdot CO$ $CH^2 \cdot CO \cdot NH$ $NH \cdot CO \cdot CH^2$	114.03	XXIV	264
1012	Dimethylaethylen sym.	s. 643			
1013	Dimethylaethyleessig- säure	$(CH^3)_2 > C \cdot CO^2H$	116.10	II 835	
1014	Dimethylaethylphenyl- ammoniumjodid	$(CH^3)_2N(C^6H^5)(C^6H^5)J$	277.06	XII 163	
1015	Dimethylamin	$(CH^3)_2NH$	45.06	IV 89	0.680
1016	Dimethylamino- azobenzol p	$(CH^3)_2N \cdot C^6H^4 \cdot N : N \cdot C^6H^5$	225.14	XVI 312	
1017	Dimethylamino- benzaldehyd p	$(CH^3)_2N \cdot C^6H^4 \cdot CHO$	149.10	XIV 31	
1018	Dimethylamino- benzoesäure p	$(CH^3)_2N \cdot C^6H^4 \cdot CO^2H$	165.10	XIV 426	
1019	Dimethylanilin	$C^6H^5N(CH^3)_2$	121.10	XII 141	0.955
1020	Dimethyl- anthracen 2.6	$CH^3 \cdot C^6H^2 < \begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix} > C^6H^2 \cdot CH^3$	206.11	V 678	
1021	Dimethylfuran 2.5	$\begin{matrix} CH : C(OH^2) \\ \backslash \\ \dot{C}H : C(CH^3) \\ \backslash \\ CH^2 \cdot C \end{matrix} \begin{matrix} / \\ / \\ / \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \\ C \cdot OH^2 \end{matrix}$	96.06	XVII 41	0.908
1022	Dimethylglyoxim	$\begin{matrix} \parallel \\ NOH \\ \parallel \\ NOH \end{matrix}$	116.08	I 772	
1023	Dimethylketen	$(CH^3)_2C : CO$	70.05	I 781	
1024	Dimethylmalonsäure	$(CH^3)_2C(CO^2H)_2$	132.06	II 647	
1025	Dimethylnaphthalin 1.4	$C^{10}H^8(OH^2)_2$	156.10	V 570	1.016
1026	„ 2.6	$C^{10}H^8(CH^3)_2$	156.10	V 570	
1027	Dimethylnaphthylamin	$C^{10}H^7N(OH^2)$	171.11	XII 1221	1.042
1028	„ $\alpha$	$C^{10}H^7N(CH^3)_2$	171.11	XII 12731	0.45/40
1029	Dimethylnitrosamin	$(CH^3)_2N \cdot NO$	74.06	V 84	1.005
1030	Dimethylphenylendiamin p s. 259				

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae		
105		+	+	s. w.	× Bzl. od. Essigester Bzoyl. F. 65°	1002
-77	140	s. w.				1003
fl.	108					1004
fl.	166	○				Semicarb. F. 108° 1005
143		w.	l.	l.	× CH <sup>3</sup> OH; w. lösl. Bzl., Chlf., Ligroin V×Ligroin dampfflüchtig → Nitroder. F. 112°	1006
23·4	287	s. w.	w.; -			1007
34·2	285		+		IV × A. + Ae. → Nitroder. F. 168°	1008
129·4	285		l.	l.	IV × A. Semicarb. F. 150°	1009
fl.	124	fast O	∞	∞		1010
78	subl.	+		+	V Dioxim F. 192°	1011
311	subl.	s. w.; -	-; s. w.		→ 1265	1011 a
						1012
-14	187	○			Amid F. 103°	1013
186		s.	82; -		× A. + Ae.	1014
<-76	+ 8	l.	+		Bzoyl. F. 41° Sp. 256°	1015
117	*		×		G.Salze rot; * in kleinen Mengen dest.	1016
78	176/17	×	+	+	Ph.-hydraz. F. 148°	1017
235				w.	× A. Methylester F. 102°	1018
2	194		+		→ 1814	1019
243		○	w.	+		1020
fl.	94	○	+	+		1021
		○	l.	l.	× verd. A. Innerkomplexes Ni-Salz	1022
-98	84	*	**		G. * + W. → 1415 ** → 1416	1023
*	*	10; 85	l.	l.	V × Bzl. + Petrolae. * ab 120° subl., bei 186° → CO <sup>2</sup> + 1415	1024
<-18	268				Pikrat F. 139°	1025
110			×		dampffl. Pikrat F. 142°	1026
fl.	272	○	+	+	+ 2548 → Der. F. 106°	1027
46	805		-; w.		Chlorid F. 159°	1028
fl.	149				Gelblich; Spaltung → 1015	1029
						1030



Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
	25	O			selbstentzündlich; → 1032	1031
76	subl.	s.	s.	s.		1032
67	270	O; w.	+	l.		1033
15	155	s.	s.	s.	Pikrat F. 157°	1034
107	220	+	s.	s.	Pikrat F. 166°	1035
132	249	s.	s.	+		1035a
fl.	169	s. w.	s.	s.	+ Hydroxylamin → 28	1036
109	288					1037
300	subl.	O	+	s.	IV × A.	1038
218	subl.	O	+	s.	× A. od. Toluol	1039
154	> 360		×	z.	IIIa lösl. CS <sup>2</sup>	1040
105	250/19	O	w.; l.	s.		1041
171	471	O	—; w.		× Bzl.	1042
104	subl.		w.; l.	z.	× A.	1043
135	subl.		1-3; +	z.		1044
164			0-08; —	w.	s. lösl. Chlf.	1045
109	270/14		0-8; 6-65	s.		1046
92			l.		× A. lösl. Bzl.	1047
186		O; s. w.	0-76; —		G. V; Acetyl F. 120° × A.	1048
138		O	0-52; —		G. Acetyl. F. 197° × Eg.	1049
312		s. w.	s. w.	s. w.	G. × Essigs.-anhydrid	1050
280	subl.		w.	w.	G. × Eg.	1051
72	ca.	w.	s.	s.	G. × A.	1052
179	200/10 subl.	1-5; s.	s.		IV	1053
177		—; +	+	+	V	1054
202	zers. *	—; s.			* → 1058	1055
205	subl.	—; 1-9	s.	w.	V	1056
117	319	0-01; 0-88	3-8; 33		V × Bzl., Chlf., A. dampflich	1057
91	291	0-05; 0-32	3-8; s.		IV „	1058
172	299	0-01; 0-18	0-4; +		V „ × A.	1059
39*			×	+	* daneben 2 feste (F. 36 und 37°) und 1 fl. Modifikation	1060
87						1061
50*	15	O	w.; l	l.	* β-Form (labl) F. 43°	1062
55	*	l.	l.	l.	* dampflüchtig × A.	1063
60		O	l.	l.	× Ligroin	1064

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dict
1065	Dinitrodichlorbenzol 1-3-4-6	$\text{Cl}^2\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^2$	236-95	V 265	
1066	Dinitrodiphenyl p-p'	$\text{NO}^2\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{NO}^2$	244-08	V 584	
1067	„ o-p	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)^2$	244-08	V 584	
1068	Dinitrodiphenylamin	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)^2$	259-10	XII 751	
1069	„ o-p	$\text{NH}(\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{NO}^2)^2$	259-10	XII 716	
1070	Dinitro-p-kresol 4-2-6-1	$\text{CH}^3\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)^2\text{OH}$	198-06	VI 414	
1071	Dinitromethan	$\text{CH}^2(\text{NO}^2)^2$	106-03	I 77	
1072	Dinitronaphthalin 1-5	$\text{C}^{10}\text{H}^8(\text{NO}^2)^2$	218-06	V 558	
1073	„ 1-8	$\text{C}^{10}\text{H}^8(\text{NO}^2)^2$	218-06	V 559	
1074	Dinitronaphthol $\alpha$	$\text{C}^{10}\text{H}^7(\text{NO}^2)^2\text{OH}$	234-06	VI 617	
1075	„ $\beta$	$\text{C}^{10}\text{H}^7(\text{NO}^2)^2\text{OH}$	234-06	VI 655	
1076	Dinitrophenol 2-4-1	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)^2\text{OH}$	184-05	VI 251	
1077	„ 2-3-1	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)^2\text{OH}$	184-05	VI 251	
1077a	2-4-Dinitrophenyl- hydrazin	$(\text{O}^2\text{N})^2\text{C}^6\text{H}^3\text{NH}\cdot\text{NH}^2$	198-08	XV 489	
1078	Dinitroresorcin 2-4-1-3	$\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^2(\text{OH})^2$	200-05	VI 827	
1079	Dinitrosalicylsäure	$\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^2(\text{OH})\text{CO}^2\text{H}$ + $\text{H}^2\text{O}$	246-06	X 122	
1080	Dinitrotoluol 2-4-1	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)^2\text{CH}^3$	182-06	V 339 1-82/	
1081	„ 3-4-1	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)^2\text{CH}^3$	182-06	V 341	
1082	„ 1-3-5	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)^2\text{CH}^3$	182-06	V 341	
1083	Dinitro-m-Xylol	$\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)^2(\text{NO}^2)^2$	196-08	V 380	
1083a	Dioxan	$\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}^2\cdot\text{CH}^2 \\ \text{CH}^2\cdot\text{CH}^2 \end{array} \text{O}$	88-06	XIX 2 1-03	
1084	Dioxindol	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CHOH} \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$	149-06	XXI 578	
1085	Dioxyaceton	$\text{CH}^2\text{OH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}^2\text{OH}$	90-05	I 846	
1086	Dioxyanthracen 1-8 (Chrysazol) s. 794				
1087	Dioxyanthracen 1-5 (Rufol)	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array} \text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{OH}$	210-08	VI 1032	
1088	Dioxyanthra- chinon 1-6	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{OH}$	240-06	VIII 457	
1089	Dioxyanthra- chinon 1-7	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{OH}$	240-06	VIII 457	
1090	Dioxybenzaldehyd*	$(\text{HO})^2\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CHO}$	198-05	VIII 241	
1091	„ 2-4-1	$(\text{HO})^2\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CHO}$	198-05	VIII 241	
1092	Dioxybenzoesäure	$(\text{HO})^2\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CO}^2\text{H}$	154-05	X 375	
1093	„ 2-3-1	$(\text{HO})^2\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CO}^2\text{H}$	154-05	X 404	
1094	„ 3-5-1	$(\text{HO})^2\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CO}^2\text{H}$ (+ $1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ )	154-05	X 377	
1095	„ 2-4-1	$(\text{HO})^2\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CO}^2\text{H}$ (+ $3\text{H}^2\text{O}$ )	154-05	X 384	
1096	„ 2-5-1	$(\text{HO})^2\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CO}^2\text{H}$	154-05	X 384	
1096	„ 3-4-1	s. 2181.			
1097	Dioxybenzophenon o-o'	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{OH}$	214-08	VIII 313	

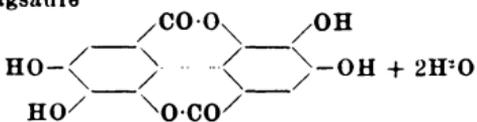
Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
103			×			1065
233			w.; +			1066
93			—; s.		V	1067
156			×		r.	1068
214		O	w.		G.	1069
81		w.	z.	l.	G.	1070
214	zers.				Dibromder. F. 6—10°	1071
170	subl.		w.		Eg., Bzl.	1072
138	zers.		w.		w. lösl. Bzl. IV × Py.	1073
		—; s. w.	w.	w.	G. × Chlf.	1074
195		—; s. w.	+	s.	G.	1075
114		0.5; 4.75	4; —	—; l.	IV	1076
144		w.	—; s.	s.	G. × W. od. A.	1077
197*		○	s. w.	○	Viol * zers.	1077a
142	subl.		+		G.	1078
173*	subl.	+; s.	+	+	* aq.-frei	1079
70		O	w	w.	V. × CS <sup>2</sup> l. lösl. Bzl.	1080
60		O	+		× CS <sup>2</sup>	1081
92	subl.	w.	z.; l	+	V × Eg. dampfflüchtig	1082
93			w.; z.		× viel A	1083
12	101	∞	∞	∞	Nd. m. HgCl <sup>2</sup> ; m. Ss. erhitzt → 5	1083a
180	195*	7.7; 16.6	6.6; 10	+	IV. * zers. lösl. Al- kali	1084
68—75		s.	—; +	w.	süß; Ph-osazon F. 132° × Bzl.	1085
						1086
265			+	+	G. × A.	1087
271		O	+		G. × Eg. Acetyl. F. 205° × Eg.	1088
292	subl.	O	+	+	G. × Eg. Acetyl. F. 199° × Eg.	1089
135	224/22	+	+	+	G. * s. auch 2186	1090
99		+	+	+	G. × Bzl.	1091
204	zers.*	—; +	+	+	× W. * → 577	109
233	*	z; s.	s.	ε	* → 346	109
ca. 213*	**	0.26; +	s.	+	* aq.-frei ** → 2236	109,
200	215*	—; +	+	+	* zers. → 1360	1095
						1096
59	330*	w.	s.	s.	G. * z. T. → 2639	1097

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1098	Dioxybenzophenon	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot$	214-08	VIII316	
1099	„	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot$ m·m' p·p'	214-08	VIII316	
1100	„	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot$ o·m'	214-08	VIII315	
1101	„	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot$ o·p'	214-08	VIII315	
1102	„	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot$ m·p'	214-08	VIII316	
1103	„	$\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}_3(\text{OH})^2$	214-08	VIII312	
1104	„	$\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}_3(\text{OH})^2$	214-08	VIII312	
1105	Dloxychinon 2-5	$\text{C}^6\text{H}_2\text{O}^2(\text{OH})^2$	140-03	VIII377	
1106	Dioxydiphenylmethan	$\text{CH}^2(\cdot\text{C}^6\text{H}_4\cdot\text{OH})^2$	200-10	VI995	
1107	Dioxynaphthalin	$\text{C}^{10}\text{H}^6(\text{OH})^2$	160-06	VI975	
1108	„	$\text{C}^{10}\text{H}^6(\text{OH})^2$	160-06	VI975	
1109	„	$\text{C}^{10}\text{H}^6(\text{OH})^2$	160-06	VI980	
1110	„	$\text{C}^{10}\text{H}^6(\text{OH})^2$	160-06	VI981	
1111	„	$\text{C}^{10}\text{H}^6(\text{OH})^2$	160-06	VI982	
1112	„	$\text{C}^{10}\text{H}^6(\text{OH})^2$	160-06	VI984	
1113	„	$\text{C}^{10}\text{H}^6(\text{OH})^2$	160-06	VI985	
1114	Dioxystearinsäure	$\text{C}^{17}\text{H}^{24}(\text{OH})^2\text{CO}^2\text{H}$	316-29	III406	
1115	Dioxyterephthalsäure 2-5	$\text{C}^8\text{H}^2(\text{OH})^2(\text{CO}^2\text{H})^2$ + H <sup>2</sup> O	216-06	X554	
1116	Dioxyweinsäure	$(\text{HO})^2\text{C}\cdot\text{CO}^2\text{H}$	182-05	III830	
1117	Dioxyxylo <sup>l</sup> * 1-3-4-6	$(\text{HO})^2\text{C}\cdot\text{CO}^2\text{H}$ $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^2)^2(\text{OH})^2$	138-08	VI912	
1118	Dipenten (d + l-Limonen)	$\text{C}^{10}\text{H}^{16}$	136-13	V 137	0-845
1119	„ bis-Hydrochlorid	$\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Cl}^2$	208-06	V 49	
1120	Diphenol	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{OH}$	186-08	VI980	
1121	„	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{OH}$	186-08	VI991	
1122	„	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{OH}$	186-08	VI991	
1123	„	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{OH}$	186-08	VI990	
1124	Diphensäure	$(\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CO}^2\text{H})^2$	242-08	IX 922	
1125	Diphenyl	$(\text{C}^6\text{H}_5\cdot)^2$	154-08	V 576	1-16
1126	Diphenylacetamidin	$\text{CH}^2\cdot\text{C}\begin{matrix} \swarrow \text{N}\cdot\text{C}^6\text{H}_5 \\ \searrow \text{NH}\cdot\text{C}^6\text{H}_5 \end{matrix}$	210-13	XII 248	
1127	Diphenylaethan asym.	$\text{CH}^2\cdot\text{CH}(\text{C}^6\text{H}_5)^2$	182-11	V 605	1-006
1128	Diphenyläther	$(\text{C}^6\text{H}_5\cdot)^2\text{O}$	170-08	VI 146	1-073
1129	Diphenylamin	$(\text{C}^6\text{H}_5\cdot)^2\text{NH}$	169-10	XII 174	1-158
1130	Diphenylanthron	$\text{C}^6\text{H}^4\begin{matrix} \swarrow \text{C}(\text{C}^6\text{H}_5)^2 \\ \text{CO} \\ \searrow \end{matrix}\text{C}^6\text{H}^4$	346-14	VII 547	
1131	Diphenylbenzol p	$\text{C}^6\text{H}^4(\text{C}^6\text{H}_5)^2$	230-11	V 695	
1132	Diphenylcarbonsäure p	$\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{C}^6\text{H}_4\cdot\text{CO}^2\text{H}$	198-08	IX 671	
1133	„	$\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{C}^6\text{H}_4\cdot\text{CO}^2\text{H}$	198-08	IX 669	
1134	Diphenylchinomethan (Fuchson)	$(\text{C}^6\text{H}_5\cdot)^2\text{C}\cdot\text{C}^6\text{H}_4\cdot\text{O}$	258-11	VII 520	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
170		+			Acetyl. F. 90°	1098
210	subl.	-; +	+	+		1099
126			+	+	× Ac. + Bzl.	1100
151		-; w.	- l.	+	G. Acetyl. F. 85°	1101
206		-; +	+	+		1102
125		-; +	+	+	G.	1103
144		O; +	+	+		1104
215—220	subl.	s. w.; -	s.	s. w.	G. × Essigester. → 2377	1105
158	subl.	×	l.	s.		1106
60		+			gelb lösl. Alkali, → 1682	1107
176		-; +	l.	l.		1108
ca. 250		w.	w.	+	× W.	1109
140		-; w.		+		1110
160		w.	+	+	IV	1111
215	subl.	w.; -	+	+		1112
190	subl.	-; +	s.	w.	lösl. Bzl.	1113
136			0.6; l.	0.2; -	× A.	1114
zers.		-; +	-; +	-; +	G. + Cl <sup>2</sup> → 732	1115
114		s.		×	Na-Salz s. w. lösl. W. → 2316	1116
125	279	s.	s.	s.	* s. auch 1366 und 1871	1117
fl.	178—180	O	+		→ 1119	1118
50*		O	l.	l.	* trans; cis F. ca. 25°	1119
109	110/10	s. w.	+	+	× Toluol	1120
123	326	O; z	l.	l.	lösl. Chlf.	1121
272	subl.	w.	+	+	× A.	1122
161	342	-; w.	s.	s.	V	1123
229	subl.	w.; +	s.	s.		1124
70	255	O	10; +	+	V dampfflüchtig × A od. Benzin	1125
131			w.; s.	s.		1126
fl.	270					1127
28	259	fast O	l.	∞		1128
54	302	O; s. w.	56; +	s.	V × Hexan → Tetra- bromder. F. 102° w.l.A.	1129
192		O	w.	w.	× Eg.	1130
212	250/45		-; w.	-; w.	heiß lösl. Bzl.	1131
218	subl.	O; s. w.	+	+		1132
110	344	-; s. w.	-; s.			1133
168		O	+	w.	lösl. Bzl. G.	1134

Lt. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1135	Diphenyldiacetylen	$C^6H^5 \cdot C : C : C : C \cdot C^6H^5$	202.08	V 693	
1136	Diphenyl-o-o'-disulfosaures Baryum	$C^6H^5(SO^2)^2Ba$ (+ $6\frac{1}{2}H^2O$ )	449.6	XI 219	
1137	Diphenylenoxyd	$C^6H^5 \cdot C^6H^5$ $\searrow$ O $\swarrow$	168.06	XVII 70	
1138	Diphenylensulfon	$C^6H^5 \cdot C^6H^5$ $\searrow$ SO <sup>2</sup> $\swarrow$	216.13	XVII 72	
1139	Diphenyllessigsäure	$(C^6H^5)_2CH \cdot CO^2H$	212.10	IX 673	
1140	Diphenylformamidin	$CH \left\langle \begin{array}{l} N \cdot C^6H^5 \\ NH \cdot C^6H^5 \end{array} \right.$	196.11	XII 236	
1141	Diphenylfulven	$CH : CH \rangle C : C(C^6H^5)$	230.11	V 696	
1142	Diphenylharnstoff	$NH^2 \cdot CO \cdot N(C^6H^5)^2$	212.11	XII 429	1.276
1143	„ asym. sym. (Carbanilid)	$C^6H^5NH \cdot CO \cdot NH$ $C^6H^5$	212.11	XII 352	1.24
1144	Diphenylhydrazin	$(C^6H^5)^2N \cdot NH^2$	184.11	XV 122	1.19
1145	Diphenylin o-p'	$H^2N \cdot C^6H^4 \cdot C^6H^4 \cdot NH^2$	184.11	XIII 211	
1146	Diphenylketen	$(C^6H^5)_2C : CO$	194.08	VII 471	
1147	Diphenylmethan	$(C^6H^5)_2CH^2$	168.10	V 588	1.001
1148	Diphenylnitrosamin	$(C^6H^5)^2N \cdot NO$	198.10	XII 586	
1149	Diphenylphosphin	$(C^6H^5)_2PH$	186.13	XV 175	1.07
1150	Diphenylthioharnstoff (Thiocarbanilid)	$CS(NH \cdot C^6H^5)^2$	228.18	XII 399	1.32
1151	Diphenyltolylmethan m	$(C^6H^5)^2CH \cdot C^6H^4 \cdot CH$	258.14	V 710	
1152	Dipropylketon s. 658				
1152a	Dipyridyl $\alpha$	$(C^5H^4N)^2$	156.08	XXIII 199	
1153	Dipyridyl $\gamma$	$(C^5H^4N)^2$	156.08	XXIII 200	
1154	Ditolyl o-o'	$(CH^3 \cdot C^6H^4)^2$	182.11	V 608	
1155	„ m-m'	$(CH^3 \cdot C^6H^4)^2$	182.11	V 609	0.999
1156	„ p-p'	$(CH^3 \cdot C^6H^4)^2$	182.11	V 610	
1157	„ o-m'	$(CH^3 \cdot C^6H^4)^2$	182.11	V 609	
1158	Ditolylamin p-p'	$(CH^2 \cdot C^6H^4)^2NH$	197.13	XII 907	
1159	Divinyl s. 621				
1160	Dodekan	$C^{12}H^{26}$	170.21	I 171	0.751
1161	Dulcitol	$C^6H^8(OH)^6$	182.11	I 544	1.466
1162	Durol (1.2.4.5)	$C^6H^2(CH^3)^4$	134.11	V 431	0.838; 81
1163	Durylsäure, 2.4.5-Tri- methyl-1-benzoës.	$(CH^3)^3C^6H^3CO^2H$	164.10	IX 554	
1164	Dypnon	$C^6H^5 \rangle C : CH \cdot CO \cdot C^6H^5$ $CH^2 \cdot CH - CH \cdot CO^2H$	222.11	VII 482	1.108
1165	Ecgonin	$N \cdot CH^3 \cdot CH \cdot OH$ $CH^2 \cdot CH - CH^2 + H^2O$	203.14	XXII 196	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
88		l.	s. w.	s.	Pikrat F. 108° → Anilid F. 157° × A.	1135 1136
86	288	O	z.	s.	× A. lösl. Bzl.	1137
230		O	—; l	l.	× A	1138
146	subl.	w.; +	+	+	× W.	1139
135	> 250	w.	+	l.	lösl. Bzl. × A.	1140
82		O	+	+	tiefrot × Petrolae.	1141
189	zers.	s. w.			IV	1142
235	260	s. w.	+; w.	+	IV. × A.	1143
34	220/50	w.	+	+	VI Benzalderivat F. 122°	1144
45	362	w.	+	+	Acetyl F. 202°	1145
fl.	146/12	O	+		G. lösl. Bzl., + 713 → Der. F. 121° + W. → 1139	1146
26	260	O	+	+	→ 2374	1147
66			w.; l.		V. × Ligroin → 1815	1148
fl.	280	O	l.	l.	lösl. conc. HCl. → Di- phenylphosphin- säure F. 190°	1149
153	zers.	s. w.	+	+	IV. × A. lösl. in Alkali	1150
60	354		w.; —	s.	lösl. Bzl.	1151
69	272	0.5; +	s.	s.	Rotfärbung m. F.	1152
114	305	w.; z.	s.	+		1152 <sub>a</sub> 1153
18	258		l.	l.	→ 1124	1154
5—7	286			+	→ 1452	1155
121	295			×	V	1156
fl.	270		+	+	+ CrO <sub>3</sub> → 1453	1157
79	331					1158
—10	215					1159
188	* zers.	2.9; 59	0.07; —	O	V * kleine Mengen sublimieren	1160 1161
79	194 *		l.	l.	w lösl. Eg. V. * subl.	1162
150	*	—; s. w.	s.	s.	× Bzl. * dampf- flüchtig	1163
fl.	225/22	O	+	+	Semicarb. F. 151° × Bzl	1164
198*		s.	+	O	* aq.-frei. F. 205°	1165

L. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dicht
1166	Eikosan	$C^{20}H^{42}$	282·34	I 174	
1167	Elaeostearin-säure $\alpha$	$CH^2 \cdot (CH^2)^7 \cdot (CH =$ $= CH)^2 \cdot (CH^2)^7 \cdot CO^2H$	278·24	II 497	
1168	Elaeostearin-säure $\beta$	$CH^2 \cdot (CH^2)^7 \cdot (CH =$ $= CH)^2 \cdot (CH^2)^7 \cdot CO^2H$	278·24	II 497	
1169	Elaidinsäure	$CH^2(CH^2)^7 \cdot CH : CH \cdot$ $(CH^2)^7 \cdot CO^2H$	282·27	II 469	0·851 7
1170	Elemicin	3·4·5-( $CH^2O$ ) $^3C^2H^3 \cdot CH^2$	208·13	VI 1131	1·063
1171	„ (Iso-)	3·4·5-( $CH^2O$ ) $^3C^2H^3 \cdot CH : CH$ $CH^2$	208·13	VI 1130	1·071
1172	Ellagsäure		338·08	XIX 281	1·667
1173	Emetin	$C^{32}H^{40}O^2N^2$	544·34		
1174	Emodin (Trioxymethylantrachinon)	$C^{14}H^8O^2(OH) \cdot CH^2$	270·08	VIII 520	
1175	Eosin	$C^{20}H^8O^5Br^4$ $CH^2$	647·74	XIX 228	
1176	Epichlorhydrin	$\begin{array}{c}   > O \\ CH \cdot CH^2Cl \\   \\ CH^2 \end{array}$	92·50	XVII 6	1·180
1177	Epijodhydrin	$\begin{array}{c}   > O \\ CH \cdot CH^2J \\   \\ CH^2 \end{array}$	183·96	XVII 10	2·08
1178	Erucasäure	$CH^2 \cdot (CH^2)^7 \cdot CH : CH \cdot$ $(CH^2)^7 \cdot CO^2H$	338·34	II 472	0·860 bei 5
1179	Erythrit	$C^4H^8(OH)^4$	122·08	I 525	1·457
1180	Eserin	$C^{16}H^{21}O^4N^3$	275·19		
1181	Essigsäure, Eisessig	$CH^2 \cdot CO^2H$	60·03	II 96	1·041
1182	Essigsäureanhydrid	$(CH^2 \cdot CO)^2O$	102·05	II 166	1·081
1183	Essigsäures Ammonium	$C^2H^3O^2NH^4 \cdot C^2H^3O^2$	137·10	II 107	
1184	„ Blei (Tetraacetat)	$(C^2H^3O^2)^4Pb$	443·3	II 117	2·22
1185	„ Blei (Bleizucker)	$(C^2H^3O^2)^3Pb( + 3H^2O)$	325·2	II 115	
1186	„ Cadmium	$(C^2H^3O^2)^3Cd( + 3H^2O)$	230·5	II 113	
1187	„ Calcium	$(C^2H^3O^2)^3Ca( + 2H^2O)$	158·12	II 111	
1188	„ Kalium	$C^2H^3O^2K$	98·12	II 108	
1189	„ Kobalt	$Co(C^2H^3O^2)^3 + 4H^2O$	249·08	II 123	1·70
1190	„ Kupfer	$(C^2H^3O^2)^3Cu( + H^2O)$	199·6	II 109	1·88
1191	„ Natrium	$C^2H^3O^2Na + 3H^2O$	136·06	II 107	1·52
1192	„ Quecksilber	$Hg(C^2H^3O^2)^2$	318·6	II 113	3·28

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
88	205/15					1166
48	285/12		+	s.	× A. s. lösl. CS <sup>2</sup>	1167
71			+	s.		1168
51	284/15		s.	l.	× A.	1169
fl.	145/10	O	+		lösl. Bzl. ; + alkoh. KOH → 1171	1170
fl.	154/10	O	+		Dibromid F. 89°	1171
zers. > 450°		— ; s. w.	s. w.	O	G. Acetyl. F. 343°	1172
68		0·1	+	+ ; —		1173
253	subl.	O	+	+	Or. V Acetyl. F. 193°	1174
		s. w.	+	O	lösl. Alkali Acetyl. F. 290°	1175
— 48	117	O	∞	∞		1176
fl.	167	O	+	+		1777
83	264/15	O	s.	s.	Amid F. 84° × A. oder Petrolae.	1178
120	330	s.	w. ; —	O	II	1179
106		w.	l.		lösl. Bzl.	1180
17	118	∞	∞	∞	Chininsalz F. 124° bis 126°	1181
fl.	140	11*	*	∞	* langsam zers. → 10	1182
66	*	zerfl.	z.		* i. Vac. dest. unzers.	1183
175		zers.	zers.		× Eg. V lösl. Chlf.	1184
75°		72·5; 200	6·3; +		* aq.-frel. F. 280°. V	1185
255		l.		O	V	1186
100		34·7; 29·6	O			1187
292		220*	33; 50	O	* zerfl.	1188
*		l.			V	1189
		7·7; 20	— ; 7		Gr. * bei 100° aq.- frel	1190
324		126; 170	2·1; —		V. * bei 100° aq.- frel	1191
		86·5 ; 100*	5·65*		* z. T. zers.	1192

U. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1193	Essigsaures Uranyl	$\text{UO}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$ (+ 2H <sup>2</sup> O)	388.3	II 120	2.89
1194	„ Zink	$\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2(+2\text{H}^2\text{O})$	183.42	II 112	1.840
1195	„ Aethyl	$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5$	88.06	II 125	0.901
1196	„ Allyl	$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \cdot \text{C}^3\text{H}^5$	100.06	II 136	0.928
1197	„ Amyl (iso)	$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \cdot \text{C}^5\text{H}^{11}$	130.11	II 132	0.874
1198	„ Benzyl	$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$	150.08	VI 435	1.040
1199	„ Hexyl	$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^{13}$	144.13	II 132	0.890
1200	„ Methyl	$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \cdot \text{C}^1\text{H}^3$	74.05	II 124	0.934
1201	„ Naphthyl s. 1687/88				
1202	„ Phenyl	$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$	136.06	VI 152	1.077
1202a	Exaltolid	$(\text{CH}^3)^4 \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix}$	240.26		0.945
1202b	Exalton s. 2706 a				
1203	Eugenol	$\text{C}^6\text{H}^5 \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OCH}^3 \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}^2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \\ \text{[1]} \\ \text{[2]} \\ \text{[4]} \end{matrix}$	164.10	VI 961	1.065
1204	Euxanthinsäure	$\text{C}^{19}\text{H}^{16}\text{O}^{10} + 3\text{H}^2\text{O}$	458.18		
1205	Euxanthon (1.7)	$\text{HO} \cdot \text{C}^6\text{H}^3 \begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} \text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{OH}$	228.06	XVIII 113	
1206	Euxanthonsäure (2.4.3'.6')	$\begin{matrix} (\text{HO})^2 \text{C}^6\text{H}^3 \\ (\text{HO})^2 \text{C}^6\text{H}^3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CO}$	246.08	VIII 497	
1207	Fenchon	$\text{C}^{10}\text{H}^{16}$	136.13	V 162	0.864
1208	Fenchon	$\begin{matrix} \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 - \text{C}(\text{CH}^3)^2 \\   \\ \text{CH}^2 \end{matrix}$	152.13	VII 96	0.947
1209	Fencholsäure d	$\begin{matrix} \text{CH}^2 \cdot \dot{\text{C}}(\text{CH}^3) - \text{CO} \\ \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$	170.14	IX 32	
1210	Ferulasäure	$\begin{matrix} \text{[4] HO} \\ \text{[3] CH}^2\text{O} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{[1]} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$	194.08	X 436	
1211	Filixsäure	$\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{O}^5 (?)$	262.11		
1212	Fisetin (Tetraoxyflavon)	$\begin{matrix} \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^3 \text{ [3.4]} \\ \text{[7] HO} \cdot \text{C}^6\text{H}^3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CO} \cdot \dot{\text{C}}(\text{OH})$	286.08	XVIII 221	
1213	Flavanilin, α-(p-Amino-phenyl-) Lepidin	$\text{C}^6\text{H}^5\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^3\text{NH}^2 \end{matrix} \begin{matrix} \text{[4]} \\ \text{[2]} \end{matrix}$	234.13	XXII 469	
1214	Flaveanwasserstoff	$\text{CN} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}^3$	86.10	II 564	
1215	Flavon	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \diagup \text{O} - \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{CO} \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \end{matrix}$	221.08	XVII 373	
1216	Flavonol	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \diagup \text{O} - \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{CO} \cdot \dot{\text{C}}(\text{OH}) \end{matrix}$	238.08	XVII 527	
1217	Flavopurpurin (1.2.6)	$\text{HO} \cdot \text{C}^6\text{H}^3 \begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix} \text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^2$	256.06	VIII 513	
1218	Fluoran	$\text{CO} \begin{matrix} \diagup \text{C}^6\text{H}^4 \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{C}^6\text{H}^4 \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^4 \end{matrix} \text{O}$	300.10	XIX 146	
1219	Fluoranthen	$\text{C}^{18}\text{H}^{18}$	190.08	V 685	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
275*		+	+		IV. G. * aq.-frei bei 100°	1193
241*		44.5; —	s.		V. * aq.-frei bei 100°	1194
—83	77	8.6; —	∞	∞	Spaltung	1195
fl.	105		+		Spaltung	1196
fl.	137—145	0.25; —	+	+	Spaltung	1197
fl.	216				Spaltung	1198
fl.	169				Spaltung	1199
—98	57	31.9	+	+	Spaltung	1200
					Spaltung	1201
fl.	197	s. w.	+	+	Spaltung	1202
31	176/15				Verseifung zur Oxy- säure vom F. 82°	1202a
						1202b
fl.	252	s. w.	l.	l.	→ 2608 u. 2610	1203
		—; +	—; +	s.	G.	1204
240	subl.	O	—; +	w.	G.; Acetyl. F. 185°	1205
200—202		—; +	+		G.; lösl. Alkali × W.	1206
fl.	158				Dibromid akt. F. 87° rac. F. 62°	1207
5	193		+		Semicarb.akt. F. 182° bis 184°, rac. F. 172°	1208
19	255	w; —	+		Amid F. 94° × Methylalkohol	1209
168	zers.	O; +	s.	w.	IV	1210
184		O	O	w.	lösl. CS <sup>2</sup>	1211
330		O	+	w.	Acetyl. F. 200°	1212
97	dest.	O	+		× Bzl.	1213
88		+	+	s.	G. × Chlf.	1214
97	dest.	O	+	+		1215
170					G.	1216
> 330	459	—; w.	+; —	w.	G. Acetyl. F. 202°	1217
180		O	+		Der. m. HFeCl <sub>4</sub> F. 200°	1218
109	251/60		w.; +	+	lösl. CS <sup>2</sup> , Eg. V	1219



Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
182 -41	* 85	w.; +	+	+	IV+W.*dampflich → p-Nitroder. F. 26° Sp. 205°	1220 1221
116	294		3·4; +	+	× A. lösl. CS <sup>2</sup> , Bzl.	1222
153		×	+	+	III lösl. Bzl.	1223
84	342		s.	s.	G. IV Oxim F. 192°	1224
315	zers.	s. w.	w.	w.	R. Acetyl. F. 200°	1225
59	213 20*	O w.	+ w.	 w.	lösl. Bzl., Eg. * bei 40 Atmo- sphären	1226 1227
-92	-21	+	+		p-Nitroph.-hydraz. F. 181°	1228
fl.	170	w.	∞	∞	Spaltung	1229
fl.	84	*			Spaltung. * heiß zers.	1230
-5	114/18	∞	∞	O	Spaltung	1231
114		l.	w.; +	w.	Spaltung. IV × Essigester od. A.	1232
50	271	-; +	+	+	V Spaltung. × 9 Vol. Ligroin + 1 Vol. Xylol	1233
73	190/13 210-220	O	+		IV Spaltung	1234
54			l.	l.	× A.	1235
226		O	-; +	-; +	G.	1236
95	*	l.	8·5; -	+	* zers. bei 170° × A. abs. → 1277 d. p-Ni- troph.-hydraz. F. 176°.	1237
		0·27; -	+	O	IV R. → 1511	1238 1239
145*		l.	l.	s. w.	× A. unlösl. Chlf., Bzl., Ligroin * explod.	1240
286*	zers.	0·44; -	5; -	w.	* im geschlossenen Rohr	1241
+ 0·5	153/92				Spaltung	1242
fl.	32	O	∞	∞		1243
fl.	170	∞	∞	∞	Diphenylcarbamid- säureester F. 98°	1244
117		O	+	+	Spaltung	1245
-31	162	9·1; +	s.	s.	Ph.-hydraz. F. 97°	1246
fl.	145	∞			→ Difurylharnstoff F. 128°	1247

L. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1248	Galaktose d-	$C^6H^{12}O^6 (+ 1 H^2O)$	180.10	I 909	
1249	Gallein	$C^9H^{12}O^7$	364.10	XIX 254	
1250	Gallussäure (3.4.5.1)	$C^6H^2(OH)^3CO^2H$	188.06	X 470	1.70
1251	„ -Aethyl- ester	$C^8H^3(OH)^3CO^2C^2H^5$	198.08	X 484	
1252	Gentianin, Gentinin	$C^{14}H^{10}O^8$	258.08		
1253	Gentisinaldehyd s. 1091.				
1254	Geraniol	$(CH^3)^2C:CH:CH^2:CH^2:C:CH^2$	154.14	I 457	0.889
1255	Geranylacetat	$\begin{matrix} HO-CH^2-CH \\ C^{10}H^{17}O:CO-CH^3 \\ CH^2:CH:CH:CO^2H \end{matrix}$	196.16	II 140	0.917
1256	Glutaconsäure	$\begin{matrix} CO^2H \\   \\ CH(NH^2):CO^2H \end{matrix}$	130.05	II 758	
1257	Glutaminsäure $\alpha$	$\begin{matrix} CH^2-CH^2:CO^2H \\   \\ CH^2 < \begin{matrix} CH^2:CO^2H \\ CH^2:CO^2H \end{matrix} \end{matrix}$	147.08	IV 488	1.538
1258	Glutarsäure		132.06	II 631	
1259	Glutarsäure-Diaethyl- ester	$C^8H^8O^4(C^2H^5)^2$	188.13	II 633	1.025
1260	Glycerin	$C^3H^5(OH)^3$	92.06	I 502	1.260
1261	Glycerinaldehyd	$CH^2OH:CHOH:CHO$	90.05	I 845	
1262	Glycerinsäure	$CH^2OH:CHOH$	106.05	III 395	
1263	„ -Aethylester	$\begin{matrix} CO^2H \\   \\ CH^2OH:CHOH \\   \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}$	134.08	III 397	1.191
1264	Glycid	$\begin{matrix} O < \begin{matrix} CH:CH^2OH \\   \\ CH^2 \end{matrix} \end{matrix}$	74.05	XVII 104	1.111
1265	Glykokoll	$H^2N:CH^2:CO^2H$	75.05	IV 333	1.60
1266	Glykol	$CH^2OH:CH^2OH$	62.05	I 465	1.109
1267	„ -Acetat (mono)	$CH^2COOCH^2:CH^2OH$	104.06	II 141	> 1
1268	„ -Aethyliden- diacetal	$\begin{matrix} CH^2:CH < \begin{matrix} O-CH^2 \\   \\ O-CH^2 \end{matrix} \end{matrix}$	88.06	XIX 7	1.002
1269	Glykolaldehyd	$CH^2OH:CHO$	60.03	I 817	
1270	Glykolamid	$CH^2OH:CONH^2$	75.05	III 240	
1271	Glykol-Diacetat	$CH^2O:C^2H^5O$	146.08	II 142	1.128
1272	„ -Chlorhydrin	$ClCH^2:CH^2OH$	80.50	I 337	1.199
1272a	Glykoldinitrat	$\begin{matrix} O^2N:O:CH^2:CH^2:O \\   \\ NO^2 \end{matrix}$	152.05	I 469	1.491
1273	Glykolid	$CH^2:O:CO$	116.03	XIX 153	
1274	Glykolsäure	$CO:O:CH^2$	76.03	III 228	
1275	Glykonsäure d-	$\begin{matrix} CH^2OH:CO^2H \\   \\ CH^2OH(CHOH)^4: \\   \\ CO^2H \end{matrix}$	196.10	III 542	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
166		—; l.	s. w.		IV × A. od. W. Methylphenylhydraz. F. 190° od. → 2275	1248
> 300		O; s. w.	+	w.	R.; lösl. Alkali. Tetra-Bzl.-Sulfon. F. 187°	1249
239	zers.	1·16; 33	28; —	2·5; —	VI	1250
158		w.; +	+	+	VI	1251
267	subl.	s. w.	—; w.	—; w.	G.	1252
< -15	121/17	O	∞	∞	Diphenylcarbammat F. 82°	1253 1254
fl.	128/16					1255
138		l.	l.	l.	× Ae.	1256
202		1; +	s. w.	O	IV	1257
97	302-304	83·3; —	s.	s.	V	1258
fl.	237	s. w.	s. l.		Spaltung	1259
19	290	∞	∞	O	IV Bzoyl. F. 76°	1260
138		z.	s. w.	w	Ph.-osazon F. 132° × Bzl.	1261
fl.		∞	∞	O	Pb.-Salz; → 1396	1262
fl.	121/14	+			Spaltung	1263
fl.	62/15	∞	∞	∞	+ W. → 1260	1264
192-236	zers.	23	0·2	O	V	1265
—12	197	∞	∞	1·1	Bzoyl. F. 73°	1266
fl.	182	∞	∞	+	Spaltung	1267
fl.	82	66·7	∞	∞	Spaltung	1268
95-97		l.	—; l.	w.	→ Ph.-osazon F. 170°	1269
120		+	w.		IV Spaltung	1270
fl.	187	16 1 —	∞	∞	Spaltung	1271
fl.	130	∞	+	+	p-Nitrobzoyl. F. 56°	1272
— 23	zers.					1272a
86		—; +	w.; +	w.		1273
79	zers.	∞	∞	∞	K-salz F. 117° w. l. A.	1274
Syrup	*	s.	O		Phenylhydrazid F. 200° * → Lacton F. 130-135°	1275

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1276	Glykosamin	$\text{CH}^2\text{OH}(\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HOH})^2 \cdot \text{CH}(\text{NH}^2) \cdot \text{CHO}$	179.11	IV 328	
1277	Glykosazon d-	$\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^4(\text{NNH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5)^2$	358.21	XV 225	
1278	Glykose s. 2471				
1279	d-Glykose-Phenyl- hydrazon	$(\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^5) \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$	270.16	XV 221	
1280	Glykosen	$\text{CH}^2\text{OH} \cdot (\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HOH})^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$	178.08	I 932	
1281	Glykoxim d-	$\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^5 \cdot \text{NOH}$	197.13	I 902	
1282	Glykuronsäure d-	$\text{CHO}(\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HOH})^2 \cdot \text{CO}^2\text{H}$	194.08	III 884	
1283	Glyoxal	$\text{CHO} \cdot \text{CHO}$	58.02	I 759	1.14
1284	Glyoxalin (Imidazol)	$\text{CH} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{CH} \end{array}$	68.05	XXIII 45	
1285	Glyoxim	$\text{CH} : \text{NOH}$	88.05	I 761	
1286	Glyoxylsäure	$\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} : \text{NOH}$ $\text{CHO} \cdot \text{CO}^2\text{H} \cdot \text{H}^2\text{O}$	92.03	III 594	
1287	Guajakol 1.2	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OCH}^2 \end{array}$	124.06	VI 768	1.128
1288	Guanidin	$\text{C} : \text{NH}(\text{NH}^2)^2$	59.06	III 82	
1289	Guanin (2-Amino-6-oxypurin)	$\text{C}^6\text{H}^4\text{ON}^5$	151.08		
1290	Haematein	$\text{C}^{16}\text{H}^3\text{O}^3(\text{OH})^3 ?$	300.10		
1291	Haematin	$\text{Fe}(\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^2\text{N}^2)^2 ?$	592.13		
1292	Haematoxylin	$\text{C}^{16}\text{H}^3\text{O}(\text{OH})^5 \cdot (+3\text{H}^2\text{O})$ $\text{NH} \cdot \text{CO}$ $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{NH} \begin{array}{l} \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$	302.11	XVII 219	
1293	Harnsäure	$\overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{NH} \begin{array}{l} \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$	168.06		1.855
1294	Harnstoff	$\text{CO}(\text{NH}^2)^2$	60.05	III 42	1.335
1295	Harnstoffchlorid, Carbamidchlorid	$\text{NH}^2 \cdot \text{COCI}$	79.48	III 31	
1296	Hemimellithol (1.2.3)	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^3$	120.10	V 399	
1297	Hemimellithsäure (1.2.3)	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})^3$	210.05	IX 976	
1298	Heptan norm.	$\text{CH}^3 \cdot (\text{CH}^2)^5 \cdot \text{CH}^3$	100.13	I 154	0.730
1299	„ (Triäthylmethan)	$\text{CH}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$	100.13	I 157	0.689
1300	Heptin	$\text{CH}^3 \cdot (\text{CH}^2)^4 \cdot \text{C} : \text{CH}$	96.10	I 256	0.738
1301	Heptylalkohol norm. prim.	$\text{C}^6\text{H}^{13} \cdot \text{CH}^2\text{OH}$	116.13	I 414	0.817
1302	„ sek. (Methyl-n-amylicarbinol)	$\text{CH}^3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}^6\text{H}^{11}$	116.13	I 415	0.819

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
(105—)110		s.	w.	O	× Methylalkohol + HNO <sup>3</sup> → Norisozuckersäure (Cinchoninsalz F. 208°)	1276
204		s. w.	w.		G.	1277 1278
159*		+	+		* α-Modifik. β-Mod. F. 140°	1279
*		+	—; +		→ 1277 * Syrup, amorph. erstarrend	1280
137 Syrup	*	s.	s. w.	O	× Methylalkohol	1281
		+	+		Cinchoninsalz F. 204°, * → Lacton F. 175°	1282
15	51	+	s.	s.	Ph.-hydraz. F. 170°	1283
88	255	+	s.	w.		1284
178 Syrup	subl. *	—; l.	l.	l.	IV × W.	1285
		+	+		V p-Nitroph.-hydraz. F. ca. 200°. * Aus conc. Lsg. dampf-flüchtig	1286
32	205	1.86, — zerfl.	l.	l.	III Bzoyl. F. 57°	1287
zers.		O	s. w.	s. w.	Pikrat zers. ca. 310°, Carbonat F. 197°	1288 1289
> 200		0.06; —	w.	w.	dunkelrot; lösl. Alkali	1290
		O	O	O	Br.; lösl. Alkali	1291
		w.; +	+	+	V. Acetyl. F. 165°.	1292
zers.		s. w.	O	O		1293
133	*	100 ∞	20	s. w.	II. * subl. i. Vac. × W. od A.	1294
ca. 50*	61	zers.	zers.		* gewöhnlich fl.	1295
<—15	176				Trinitroder. F. 209°	1296
190	zers.	3.2; s.		z.		1297
—91 fl.	+ 98 96		+	+		1298 1299
fl.	99				+ H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> → 1587	1300
—36	176	O	+	+	→ 1866	1301
fl.	157	O			→ 1587	1302

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1303	Heptylalkohol sek. (Dipropylcarbinol)	$\text{CH}^2(\text{CH}^2)^2 \text{CH}^2(\text{CH}^2)^2 \text{CHOH}$	116-18	I 415	0-820
1304	„ sek. (Diisopropylcarbinol)	$(\text{CH}^2)^2\text{CH}\cdot\text{CHOH}$ $\quad \quad \quad \text{CH}(\text{CH}^2)^2$	116-18	I 417	0-829
1305	„ tert. (Triäthylcarbinol)	$(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{COH}$	116-18	I 417	0-839
1306	„ „ (Pentamethyläthol)	$(\text{CH}^3)^2\text{C}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}^3)^2$	116-18	I 418	
1307	Heptylen norm.	$\text{C}^7\text{H}^{14}$	98-11	I 219	0-703
1308	Hesperitinsäure (Isoferulasäure 4-3-1)	$\text{C}^6\text{H}^8 \begin{cases} \text{OCH}^3 \\ \text{OH} \\ \text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}^2\text{H} \end{cases}$	194-08	X 437	
1309	Hesperidin	$\text{C}^{22}\text{H}^{36}\text{O}^{12}$ $\quad \quad \quad \text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}^8(\text{OH})^6$	482-21		
1310	Hesperitin[3] [4] $\text{CH}^2\text{O} \begin{matrix} \text{HO} \\ \diagup \end{matrix} \text{C}^6\text{H}^8\text{CH}:\text{CH}$	$\text{C}^6\text{H}^8\text{CH}:\text{CH}$ [2-4-6]	302-11	VIII 541	
1311	Hexaäthylbenzol	$\text{C}^6(\text{C}^2\text{H}^5)^6$	246-24	V 471	0-83
1312	Hexabrombenzol	$\text{C}^6\text{Br}^6$	551-52	V 215	[130]
1313	Hexachloraethan	$\text{CCl}^3\cdot\text{CCl}^3$	286-76	I 87	2-091
1314	Hexachlorbenzol	$\text{C}^6\text{Cl}^6$	284-76	V 205	1-569 bei 286°
1315	Hexadecan	$\text{C}^{16}\text{H}^{34}$	226-27	I 172	0-775
1316	Hexahydrobenzoesäure	$\text{C}^6\text{H}^{11}\cdot\text{CO}^2\text{H}$	128-10	IX 7	1-034
1317	Hexahydrobenzol s. 2697				
1318	Hexahydrocymol, Menthan	$\text{C}^8\text{H}^{16} \begin{cases} \text{CH}^3 [1] \\ \text{C}^2\text{H}^4 [4] \end{cases}$	140-16	V 47	0-793
1319	Hexahydrotoluol s. 1653				
1320	Hexahydro-m-xylol	$\text{C}^8\text{H}^{16}(\text{CH}^3)^2$	112-18	V 36	0-78
1321	Hexahydrosalicylsäure	$\text{C}^6\text{H}^{10} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{cases}$	144-10	X 5	
1322	Hexamethylbenzol	$\text{C}^6(\text{CH}^3)^6$	162-14	V 450	
1323	Hexamethylentetramin (Urotropin)	$(\text{CH}^2)^6\text{N}^4$	140-18		
1324	Hexan norm.	$\text{C}^6\text{H}^{14}$	86-11	I 142	0-860
1325	„ (Äthyl-iso-butyl)	$\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2$ $\quad \quad \quad \cdot\text{CH}(\text{CH}^3)^2$	86-11	I 148	0-658
1326	„ (Diisopropyl)	$(\text{CH}^2)^2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}^2)^2$	86-11	I 151	0-668
1327	Hexanitroäthan	$(\text{NO}^2)^2\text{C}\cdot\text{C}(\text{NO}^2)^2$	300-05	*I 33	
1328	Hexanitrodiphenylamin (Aurantia)	$\text{HN}[\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^2]^2$	439-10	XII 766	
1329	Hexanitrodiphenyläther 2-4-6-3'-4'-6'	$\text{O} \begin{cases} \text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^2 \\ \text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^2 \end{cases}$	440-08	VI 141	
1330	Hexaoxybenzol	$\text{C}^6(\text{OH})^6$	174-05	VI 1198	
1331	Hexin, Methylpropylacetylen	$\text{C}^2\text{H}^3:\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}^2$	82-08	I 253	0-738
1332	Hexylalkohol*, norm. prim.	$\text{C}^6\text{H}^{13}\cdot\text{CH}^2\text{OH}$	102-11	I 407	0-820

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl.	155		+	+	→ 658	1303
fl.	140	s. w.	+	+	→ 1007	1304
fl.	142	w.	+	+		1305
17	132	*	+	+	* + W. → Hydrat F. 83° × A + W.	1306
fl.	99		+			1307 1308
228		w.; +	s.	s.		
251		-; 0·02	w.	O	lösl. heiß. Eg.	1309
224		s. w.	+	z.		1310
129	298	O	w.; +	s.	V × A.	1311
ca. 315			-; w.	s. w.	× Toluol V	1312
1871	1851	O	l.	l	× A. od. Ae.; > 71° I, 71—43° VI, < 43° IV	1313
227	326	O	O; s. w.	w.; 2	V lösl. heiß. Bzl. × Bzl. + A.	1314
19	288		∞	∞		1315
31	233	0·2; w.	s.		Amid F. 184° × W.	1316 1317
fl.	169					1318 1319
fl.	119					1320
111		s.	s.	s.		1321
164	264		0·2; +		IV × A. lösl. heiß. Bzl.	1322
	*	l.	14·3; 7·15	O	III × A.; lösl. Ss. Chlorid F. 188°. * subl. in Vac.	1323
-94	69		+	+		1324
fl.	62		+	+		1325
fl.	58		+	+		1326
142	subl.	O	w.; -	+	farblos	1327
238		O	O	O	G. IV rot lösl. Al- kali × Eg.	1328
269		O	w.	w.	G. × HNO <sup>3</sup>	1329
		w.	w.	w.		1330
-20	84					1331
fl.	158	w.	+		Ph.-urethan F. 42°. * s. a. 2136	1332

M. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1333	Hexylalkohol (Methylbutylcarbinol)	$\text{CH}^3\text{-CHOH}\cdot\text{C}^6\text{H}^5$	102.11	I 408	0.823
1334	„ (Aethylpropylcarbinol) s. 160				
1335	„ (Diaethylmethylcarbinol)	$(\text{C}^6\text{H}^5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}^3$	102.11	I 411	0.824
1336	Hexylenglykol* 1.6	$\text{HOCH}^2\cdot(\text{CH}^2)_4\cdot\text{CH}^2\text{OH}$	118.11	I 484	0.967
1337	„ 2.5	$\text{CH}^3\text{-CHOH}\cdot\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CHOH}\cdot\text{CH}^3$	118.11	I 485	0.961
1338	Hexylenjodid 1.6	$\text{J}(\text{CH}^2)_6\text{J}$	337.94	I 147	2.05
1339	Hippursäure	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}^2\text{H}$	179.08	IX225	1.308
1339a	Histamin	$\text{CH} \begin{cases} \text{N}\cdot\text{CH} \\ \text{NH}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\cdot\text{NH}^2 \end{cases}$	111.09		
1339b	Histidin (I)	$\text{CH} \begin{cases} \text{N}\cdot\text{CH} \\ \text{NH}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{OH}\cdot\text{CO}^2\text{H} \end{cases}$	155.09		
1340	Homobrenzcatechin 1.3.4	$\text{CH}^3\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^3$	124.06	VI878	1.12/74
1341	Homophthalsäure	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO}^2\text{H} & [1] \\ \text{CH}^2\cdot\text{CO}^2\text{H} & [2] \end{cases}$	180.06	IX857	
1342	Hydantoin	$\text{CO} \begin{cases} \text{NH}\cdot\text{CH}^3 \\ \text{NH}\cdot\text{CO} \end{cases}$	100.05	XXIV 242	
1343	Hydantoinsäure	$\text{NH}^2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}^3\cdot\text{CO}^2\text{H}$	118.06	IV 359	
1344	Hydracetamid	$(\text{CH}^3\cdot\text{CH}^2)_2\text{N}^2$	112.11	I 608	
1345	Hydracrylsäure	$\text{CH}^2\text{OH}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}^2\text{H}$	90.05	III296	
1346	Hydrastin	$\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^2\text{N}$	383.18		
1347	Hydratropasäure	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}(\text{CH}^3)\cdot\text{CO}^2\text{H}$	150.08	IX524	1.1
1348	Hydrazobenzoessäure o	$\text{NH}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CO}^2\text{H}$	272.11	XV 626	
1349	Hydrazobenzol	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}^6\text{H}^5$	184.11	XV 123	
1350	Hydrazotoluol o	$\text{CH}^3\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CH}^3$	212.14	XV 497	
1351	„ p	$\text{CH}^3\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CH}^3$	212.14	XV 511	
1352	Hydrinden	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \end{cases} \text{CH}^2$	118.08	V 486	0.957
1353	Hydrindon $\alpha$	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CH}^2 \\ \text{CO} \end{cases} \text{CH}^2$	132.06	VII 360	1.101
1354	„ $\beta$	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \end{cases} \text{CO}$	132.06	VII 363	
1355	Hydroanthranol	$\text{CH}^2 \begin{cases} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{cases} \text{CHOH}$	196.10	VI697	
1356	Hydrobenzamid	$(\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH})_2\text{N}^2$	298.16	VII 215	
1357	Hydrobenzoin*	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}^6\text{H}^5$	214.11	VI 1003	
1358	Hydrocarbostyrl	$\text{C}^6\text{H}^5\text{ON}$	147.08	XXI 288	
1359	Hydrochelidonsäure	$\text{CO} \begin{cases} \text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}^2\text{H} \\ \text{OH}^2\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}^2\text{H} \end{cases}$	174.08	III 804	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl.	137	s. w.	+			1333
						1334
<—38	123		+			1335
42	250	×	+	—; +	* s. a. 2137	1336
fl.	212—215	∞	∞	∞		1337
9	163/17				dampfflüchtig	1338
187	zers.	0·37; +	w.; +	0·4; —	IV Spaltung	1339
83		s.	s.	O	Pikrat, F. 234°	1339a
28	209/18	×	s. w.	O	→ 1339a	1339b
65	251	+	+	+	× Bzl. (+ Ligroin)	1340
175 *		—; z.	s.	+	* → Anhydrid F. 141°	1341
218		—; 30	—; 1·7	O		1342
163 *		3·1; s.	0·5; s.	s. w.	V * im geschlossenen Röhrchen	1343
		l.	l.		G. Spaltung	1344
Syrup	zers.				Zn-Salz + 4 H <sup>2</sup> O. F. 60°; → 74 od. 1399	1345
132		s. w.	w.	w.		1346
<—20°	265	w.			Amid F. 91°	1347
205			—; +			1348
126	*	O	5; +	+	IV * zers. in 326 + 393	1349
165	zers.*		×	+	* analog wie bei Nr. 1349	1350
126	zers.*		l.	l.	V * analog wie bei Nr. 1349	1351
fl.	177				→ Dibromder., + A. → Oxybromder. F. 129°	1352
41	244	w.	s.	s.	IIIa Semicarb. F. 239°	1353
91	220*—225	O	l.	l.	× A.; * unter Zers. Semicarb. F. 203°	1354
76		—; +	+	+	× Petrolae.	1355
110	130*	O	+	+	IV Spaltung. * → 220	1356
134	> 300	0·25; 1·25	—; l.		V. × A. * vgl. 1444	1357
163	dest.	fast O	+	+	IV × A.	1358
143		w; +	+	w.	IV + HNO <sup>3</sup> → 554	1359

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1360	Hydrochinon (1·4)	$C^6H^4(OH)^2$	110·05	VI 836	1·33
1361	„ -Dimethyl- aether	$C^6H^4(OCH^3)^2$	138·08	VI 843	1·036/ 66
1362	Hydrochinonphthalein	$C^{20}H^{14}O^6$	332·10	XIX 219	
1363	Hydrocoerulignon	$C^{12}(OH)^6(CH^3)^4$	306·14	VI 1200	
1364	Hydrocumarsäure o	$HO \cdot C^6H^4 \cdot CH^2 \cdot CH^2$	166·08	X 241	
1365	„ p	$HO \cdot C^6H^4 \cdot CH^2 \cdot CH^2$ $\begin{matrix} \text{CO}^2H \\   \\ \text{CO}^2H \end{matrix}$	166·08	X 244	
1366	Hydrophloron (1·4·2·5)	$C^6H^2(CH^3)^2(OH)^2$	138·08	VI 915	
1367	Hydrotoluchinon 1·2·5	$CH^3 \cdot C^6H^2(OH)^2$	124·06	VI 874	
1368	Hydrozimtsäure	$C^8H^5 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CO^2H$	150·08	IX 508	1·071/ 49
1369	Hyoscyamin	$C^{17}H^{23}O^3N$	289·19		
1370	Hypoxanthin (6-Oxy- purin)	$C^9H^8ON^4$	136·06		
1371	Hystazarin (2·3)	$C^8H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^2(OH)^2$	240·06	VIII 462	
1372	Imidazol s. 1284				
1373	Indanthren	$C^{14}H^8O^2 \left\langle \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} \right\rangle C^{14}H^8O^2$	442·13		
1374	Indazol	$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ \dot{N} \end{matrix} \right\rangle NH$	118·06	XXII 122	
1375	Inden	$C^8H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ CH^2 \end{matrix} \right\rangle CH$	116·06	V 515	1·006
1376	Indican	$C^{28}H^{31}O^{17}N$	629·26		
1377	Indigo(tin)	$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} \right\rangle C:C \left\langle \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$	262·10		1·35
1378	Indigodisulfosäure	$C^{16}H^8O^2N^2(SO^3H)^2$	422·24		
1379	Indigomonosulfosäure	$C^{16}H^8O^2N^2 \cdot SO^3H$	342·17		
1380	Indigweiß	$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C(OH) \\ NH \end{matrix} \right\rangle C-C \left\langle \begin{matrix} C(OH) \\ HN \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$	264·11		
1381	Indirubin	$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} \right\rangle C:C \left\langle \begin{matrix} CO \\ C^6H^4 \end{matrix} \right\rangle NH$	262·10		
1382	Indol	$C^8H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix} \right\rangle CH$	117·06	XX 304	
1383	Indolin	$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2 \\ NH \end{matrix} \right\rangle CH^2$	119·08	XX 257	
1384	Indoxyl	$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C(OH) \\ NH \end{matrix} \right\rangle CH$	133·06	XXI 69	
1385	Indoxylsäure	$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C(OH) \\ NH \end{matrix} \right\rangle C \cdot CO^2H$	177·06	XXII 226	
1386	Inosit	$C^6H^8(OH)^6 + 2H^2O$	216·13	VI 1192	1·524
1387	Inulin	$(C^6H^{10}O^5)^n + H^2O$	990·50		1·35
1388	Jodanilin p	$J \cdot C^6H^4 \cdot NH^2$	218·98	XII 670	
1389	Jodanisol p	$J \cdot C^6H^4 \cdot OCH^3$	233·98	VI 208	
1390	Jodbenzol	$C^6H^5J$	203·96	V 215	1·883
1391	Jodecyan	CNJ	152·93	III 41	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
172	285	5·9; l.	s.	s.	IIIa × W; V subl.	1360
56	218	O			lösl. Bzl.	1361
232—234		—; s. w.	+	+	× Ae. Acetyl. F. 210°	1362
190	zers.	s. w.	—; +	s. w.	V × A.	1363
82	*	5; > 100	s.	s.	* → Lacton	1364
128		w.; s.	+	+	V	1365
212	subl.	w.; z.	s.	s.	→ 2655	1366
124	subl.	+	+	+	IV × Bzl. → 2438	1367
49	280	0·6; +	+	+	V × A. od. Ligroin	1368
108		+	+	+	Amid F. 105 × W.	1369
	zers.	—; +	w.	O		1370
> 260			s. w.	s. w.	G. × Eg. Acetyl. F. 205°	1371
						1372
			O	O	B. Küpe m. Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>1</sup>	1373
148	270	w.; l.	+	+	G.	1374
—2	181				Pikrat F. 98°	1375
Syrup	zers.	l.	l.		Br. → 1377	1376
390—392	subl.	O	O	O	B. × Anilin → 1404	1377
		s.	s.		B.	1378
200*		+	+		Purpur. * zers.	1379
		O	+	+	→ 1377	1380
	subl.		+		Br. B.	1381
52	254	w. z.	—; +	l.		1382
fl.	229				Bzl.-sulfon. F. 133°	1383
85		+	+	+	lösl. Alkali → 1377	1384
					od. + 1404 → 1381	
122	*	w.			* subl. 123°. VI zers.	1385
					→ 1384	
247	zers.	10	O	O	V	1386
160*		w.	w.		* zers.	1387
69	dampffl.	w.	+		Acetyl. F. 181° × W.	1388
51	237	O	×	s.		1389
—31	189	O	+		→ über C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> JCl <sup>2</sup>	1390
					→ Jodosobenzoldi-	
					acetat F. 157°	
146	subl.	w.; l.	l.	l.	× A. abs. od. Ae.	1391

Lat. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1392	Jodobenzol	$C^6H^5JO^3$	285-96	V 218	
1398	Jodoform	$CHJ^3$	393-77	I 73	4-008
1394	Jodosobenzol	$C^6H^5JO$	219-96	V 217	
1395	Jodpropionsäure $\alpha$	$CH^3 \cdot CHJ \cdot CO^2H$	199-96	II 261	
1396	„ $\beta$	$CH^3J \cdot CH^2 \cdot CO^2H$	199-96	II 261	
1397	Jonon $\alpha$	$C^{15}H^{24}O$	192-16	VII 168	0-932
1398	„ $\beta$	$C^{15}H^{24}O$	192-16	VII 167	0-946
1399	Jononsemicarbazon $\alpha$	$C^{15}H^{22}O \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH^2$	249-21	VII 169	
1400	„ $\beta$	$C^{15}H^{22}O \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH^2$	249-21	VII 168	
1401	Iridol (1-3-4-5)	$C^6H^2(CH^3)(OH)(OCH^3)^2$	168-10	VI 1112	
1402	Iron	$C^{15}H^{24}O$	192-16	VII 169	0-939
1403	Isaethionsäure	$CH^3OH \cdot CH^3 \cdot SO^2H$	126-12	IV 13	
1404	Isatin	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown NH \end{matrix} > CO$	147-05	XXI 432	
1405	Isatinchlorid	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown N \end{matrix} > CCl$	165-50	XXI 302	
1406	Isatinanil ( $\alpha$ )	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown NH \end{matrix} > C:N \cdot C^6H^5$	222-10	XXI 439	
1407	Isatinsäure	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot CO^2H \\ \diagdown NH^2 \end{matrix}$	165-06	XIV 648	
1408	Isatosäure	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot O \\ \diagdown NH \cdot CO \end{matrix}$	163-05		
1409	Isatoxim $\beta$	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C:NOH \\ \diagdown N:C \cdot OH \end{matrix}$	162-06	XXI 443	
1410	Isoanethol (1-4) Esdragol	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^3 \cdot CH:CH^3 \\ \diagdown OCH^3 \end{matrix}$	148-10	VI 571	0-965
1411	Isoanthraflavin- säure (2-7)	$HO \cdot C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} > C^6H^5 \cdot OH$	240-06	VIII 466	
1412	Isoborneol	$C^{10}H^{18}O$	154-14	VI 86	
1413	Isobrenzschleimsäure	$CH \cdot O \cdot CO$ $\ddot{C}H \cdot CH: \dot{C}(OH)$	112-03	XVII 438	
1414	Isobutan	$CH(CH^3)^2$	58-08	I 124	
1415	Isobuttersäure	$(CH^3)^2CH \cdot CO^2H$	88-06	II 288	0-950
1416	„ -Aethylester	$(CH^3)^2CH \cdot CO^2 \cdot C^2H^5$	116-10	II 291	0-859
1417	„ -Methylester	$(CH^3)^2CH \cdot CO^2 \cdot CH^3$	102-08	II 290	0-891
1418	Isobuttersäureanhydrid	$(C^2H^5CO)^2O$	158-11	II 292	0-954
1419	„ nitril s. 1457				
1420	Isobutylalkohol	$(CH^3)^2CH \cdot CH^2OH$	74-08	I 373	0-800
1421	Isobutylamin	$(CH^3)^2CH \cdot CH^2 \cdot NH^2$	73-10	IV 163	0-736
1422	Isobutylchlorid	$(CH^3)^2CH \cdot CH^2Cl$	92-53	I 124	0-870
1423	Isobutylcyanid, Valeronitril	$(CH^3)^2CH \cdot CH^2CN$	83-08	II 315	0-807
1424	Isobutylen	$(CH^3)^2C:CH^2$	56-06	I 207	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
237*		+			* explod.	1392
119	subl.*	O	1.5; 11.1	18.5	G. III dampfflüchtig	1393
ca. 210*		—; +	+	O	* zers. * explod. Der. wie bei 1390	1394
45		w.	s. l.	s. l.	→ 1656	1395
82		s. w.; *	s. l.	s. l.	* heiß zers.	1396
fl.	124/12		+	+	lösl. Chlf. p-Bromph.-hydraz. F. 142°	1397
fl.	192/12		+	+	p-Bromph.-hydraz. F. 115°	1398
110			+			1399
148		O	+	l.		1400
57	239	O	+	+		1401
fl.	144/16		+		Oxim F. 121°	1402
Syrup		s.			+ CrO <sup>3</sup> → 2311	1403
201	subl.	w.; +	—; s.	w.	G.-R. V lösl. Alkali	1404
ca. 180		O	+	+*	Br. * Lag. blau	1405
126			—; l.	l.	viol.; lösl. CS <sup>2</sup>	1406
*		s.			* → 1404	1407
280			w.	w.		1408
202		s. w.; +	+	w.		1409
fl.	215	O	+	+	Nitrosit F. 147°	1410
> 330	subl.		+	s. w.	G. Acetyl. F. 191—195°	1411
212	subl.	O	s.	s.	III × Petrolae	1412
92	102/15	5; s.	s.	s.	× W.	1413
—10					+ Cl <sup>3</sup> → 639	1414
—47	154	20; —			→ 1932	1415
—98	110	O	+		Spaltung	1416
fl.	93		+	+	Spaltung	1417
fl.	182					1418
						1419
—108	108	9.5; —			Ph.-urethan F. 80°	1420
<—77	68	∞			Chlorid F. 160°	1421
fl.	69					1422
fl.	128	w.			Spaltung	1423
—6					+ 50%iger H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> → 633	1424



Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl.	176—178	+			+ W. bei 180—200° → 1420	1425
—91	120					1426
fl.	162				+ NH <sup>3</sup> → Der. F. 93°	1427
fl.	61	8.8; —			p-Nitroph.-hydraz. F. 132°	1428
128	216—220	l.	+	w.	V × Bzl. od. Ae. od. Chlf. Spaltung	1429
fl.	92	zers.	zers.		Spaltung	1430
—35	200	w.			Amid F. 119°	1431
24	241				Pikrat F. 222°	1432
198			—; +	+	Bzoyl. F. 195°	1433
254	subl. zers.	s. w.	s. w.	s. w.	Metylester F. 164°	1434
15	169	40; —			× Petrolae.	1435
fl.	196					1436
47	286	O	s.	s.	W.-Dampfllücl tig. × Bzl. Dibromid F. 135°	1437
95	276	—; +	s.	+		1438
175	274	—; w.	+		V	1439
						1440
fl.	195—197		+		Dinitroder.F.156° × A	1441
fl.	261	w.	l.	l.	→ 2608	1442
						1443
119		0.19; 1.25	s.	s.	V	1444
280		4; —	×			1445
276	subl.	w.	w.	s. w.	R.-Br. Acetyl. F. 105°	1446
317	subl.	w.; 2	O	w.		1447
56	155/15	+	s. l.	s. l.	× Chlf. Lsg. in Al- kali gelb	1448
69	subl.	s.		s.	× CCl <sup>4</sup> ; dampfflüchtig	1449
<—24	31					1450
fl.	214	fast O			Semicarb. F. 190° × A	1451
348	subl.	0.01; 0.22	+		Methylester F. 67°	1452
fl.	34					1453
—86	+82	∞	+	+	Ph.-urethan F. 90°	1454

Li. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1455	Isopropylamin	$(\text{CH}^3)_2\text{CHNH}^2$	59.08	IV 152	0.690
1456	Isopropylchlorid	$(\text{CH}^3)_2\text{CHCl}$	78.52	I 105	0.859
1457	Isopropylcyanid	$(\text{CH}^3)_2\text{CH}\cdot\text{CN}$	69.06	II 294	0.773
1458	Isopropylisonitril	$(\text{CH}^3)_2\text{CH}\cdot\text{N}:\text{C}$	69.06	IV 154	0.760
1459	Isopropyljodid	$(\text{CH}^3)_2\text{CHJ}$	169.98	I 114	1.703
1460	Isopropylpyridin $\alpha$	$\text{C}^5\text{H}^4\text{N}\cdot\text{CH}(\text{CH}^3)^2$	121.10	XX 247	0.934
1461	„ $\gamma$	$\text{C}^5\text{H}^4\text{N}\cdot\text{CH}(\text{CH}^3)^2$	121.10	XX 248	0.944
1462	Isosafrol	$\text{CH}^2 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{C}^6\text{H}^2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}^3$	162.08	XIX 35	1.122
1464	Isovaleriansäure u. Derivate s. 2599/2600, 2602/06				
1465	Isovanillin (1.3.4)	$\text{C}^6\text{H}^2(\text{CHO})(\text{OH})$ $(\text{OCH}^3)$	152.06	{ VIII 254	1.196
1466	Isovanillinsäure (1.3.4)	$\text{C}^6\text{H}^2(\text{CO}^3\text{H})(\text{OH})$ $(\text{OCH}^3)$	168.06	X393	
1467	Itaconsäure	$\text{CH}^2:\text{C}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}^3\text{H}$ $\text{CO}^3\text{H}$	130.05	II 760	1.537
1468	„ -Aethylester	$\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2$	186.11	II 762	1.046
1469	Juglon, 5-Oxy-naphthochinon (1,4)	$\text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^2(\text{OH})$	174.05	{ VIII 808	
1470	Kaempferol (Tri-oxyflavonol 1.3.4') (HO)	$\text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{c} \diagup \text{O}-\text{C}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{OH} \\ \diagdown \text{CO}\cdot\ddot{\text{C}}(\text{OH}) \end{array}$	286.06	XVIII 214	
1471	Kaffeensäure (3.4-Dioxyzimtsäure)	$\text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^2\cdot\text{CH}:\text{CH}$ $\text{CO}^3\text{H}$	180.06	X436	
1472	Kairolin (N-Methyl)-tetrahydrochinolin	$\text{C}^8\text{H}^{10}\text{N}\cdot\text{CH}^3$	147.11	XX 264	1.019
1473	Kakodyl	$(\text{CH}^3)^2\text{As}\cdot\text{As}(\text{CH}^3)^2$	210.02	IV 615	> 1
1474	Kakodylchlorid	$(\text{CH}^3)^2\text{AsCl}$	140.47	IV 607	> 1
1475	Kakodyloxyd	$(\text{CH}^3)^2\text{As}\cdot\text{O}\cdot\text{As}(\text{CH}^3)^2$	226.02	IV 608	1.462
1476	Kakodylsäure	$(\text{CH}^3)^2\text{AsOOH}$	198.02	IV 610	
1477	Kakodylsulfid	$(\text{CH}^3)^2\text{As}\cdot\text{S}\cdot\text{As}(\text{CH}^3)^2$	242.09	IV 608	
1478	Kakodyltrichlorid	$(\text{CH}^3)^2\text{AsCl}^3$	211.89	IV 612	
1479	Ketazin	$(\text{CH}^3)^2\text{C}:\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{CH}^3)^2$	112.11	I 651	0.837
1480	Keten	$\text{CH}^2:\text{C}:\text{O}$	42.02	I 724	
1481	Ketin s. 1034				
1482	Ketobuttersäure $\alpha$	$\text{CH}^3\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}^3\text{H}$	102.05	III 629	1.2
1483	Knallquecksilber	$(\text{C}:\text{NO})^2\text{Hg}(\text{+}^1/\text{,H}^2\text{O})$	284.6	I 722	4.42
1484	Knallsäure	$\text{C}:\text{NOH}$	43.02	I 720	
1485	Knallsilber	$\text{C}:\text{NOAg}$	149.89	I 722	
1485a	Kohlenoxysulfid	$\text{COS}$	64.06	III 131	
1486	Kohlensaures Aethyl	$\text{CO}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$	118.08	III 5	0.976
1487	„ Phenyl	$\text{CO}(\text{OC}^6\text{H}^5)^2$	214.08	VI 158	
1488	Komansäure, Pyron-carbonsäure $\alpha$	$\text{C}^5\text{H}^4\text{O}^2(\text{CO}^3\text{H})$	140.08	XVIII 405	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
< -77	32	∞			Bzl.-sulfon. F. 26°	1455
fl.	87	0·30; —				1456
fl.	108				Spaltung	1457
fl.	87				Spaltung	1458
-98	89	0·14; —	+	+		1459
fl.	159	w.			Chloroplatinat F. 170° Pikrat F. 116°	1460
fl.	178	w.			Chloroplatinat F. 205°	1461
6	252		∞	∞	Dibromid F. 52°	1462
						1464
116	zers.	w.; l.	+	-; +	V s. lösl. Chlf.	1465
250		0·06; 0·62	+	+		1466
161	*	5·9; —	25; —	w.	IV nicht dampfflüchtig s. w. lösl. Chlf., CS <sup>2</sup> , Bzl. * → 809	1467
fl.	228				Spaltung	1468
151-154	zers.	O	w; —	w.	R.-Br. × Chlf. Monoxim F. 187 <sup>u</sup>	1469
276		O	+	+	G. × Eg.	1470
a. 213		w.; +	+	w.	G.	1471
fl.	245		s.	w.	Pikrat F. 144°	1472
-6	170	w.	+	+	→ 1474	1473
fl.	>100	O	∞	O	→ 1478	1474
-25	120	s. w.	l.	l.		1475
200		82; —	+	O	VI → 1478	1476
-40	211	s. w.	l.	l.	+ S. → Der. F. 50°	1477
fl.	131	zers.	∞	∞	* → 1592 + 1601	1478
-151	-56	∞			Spaltung + 326 → 10	1479 1480 1481
32	74/15	l.	l.	w.	Ph.-hydraz. F. 144° × W. * explod.	1482 1483
*		w.; +			zers. durch NH <sup>3</sup>	
*					* explod.	1484
*		0·008; 2·78			* explod. × W.	1485
	-47	O	s.	s.	leicht absorbiert in 16%igem KOH in 50%igem A.; → PbS	1485a
fl.	126	O	+		Spaltung	1486
78	306	O	×	-; l.		1487
250	*	w.			VI * → 2217	1488

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1489	Korksäure	$C^6H^{12}(CO^2H)^3$	174.11	II 691	
1490	Kreatin	$HN:C \begin{cases} \text{NH}^2 (+H^2O) \\ \text{N}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}^2H \end{cases}$	131.10 (141.1)	IV 363	
1491	Kreatinin	$HN:C \begin{cases} \text{CH}^2 \\ \text{NH}\cdot\text{CO} \\ \text{N}(\text{CH}^2)\cdot\text{CH}^2 \end{cases}$	113.08	XXIV 245	
1492	Kresol (Homobrenz- catechinmonomethyl- aether)	$C^6H^3 \begin{cases} \text{OH} [1] \\ \text{OCH}^3 [2] \\ \text{CH}^2 [4] \end{cases}$	138.08	VI 878	1.109
1493	Kresorcin 1·2·4	$C^6H^3(\text{CH}^2)(\text{OH})^3$	124.06	VI 872	
1494	Kresol o	$\text{CH}^2\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{OH}$	108.06	VI 349	1.046
1495	„ m	$\text{CH}^2\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{OH}$	108.06	VI 373	1.035
1496	„ p	$\text{CH}^2\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{OH}$	108.06	VI 389	1.031
1497	Kresolmethyläther p	$\text{CH}^2\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{OCH}^3$	122.08	VI 392	0.973
1498	Kresotinsäuren s. 1956 bis 1965				
1499	Krokonsäure	$C^5O^2(\text{OH})^2(+3H^2O)$	142.02	VIII 483	
1500	Lactamid	$\text{CH}^2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CONH}^2$	89.06	III 283	
1501	Lactid	$O \begin{cases} \text{CH}(\text{CH}^2)\cdot\text{CO} \\ \text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}^2) \end{cases} O$	144.06	XIX 154	
1502	„Lactylharnstoff“	$CO \begin{cases} \text{NH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}^2 \\ \text{NH}\cdot\text{CO} + H^2O \end{cases}$ $\text{CH}^2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}^2$	132.08	XXIV 279	
1503	Laevulinsäure	$\text{CH}^2\cdot\text{CO}^2H$	116.06	III 671	1.140
1504	„ -Aethylester	$C^5H^7O^2\cdot C^2H^4$	144.10	III 675	1.016
1505	Laevulose s. 1237				
1506	Laurinsäure	$C^{11}H^{22}\cdot\text{CO}^2H$	200.19	II 359	0.883
1507	Lecithin	$C^{42}H^{84}O^8NP^?$	777.72		
1508	Lepidin, p-Methyl- chinolin	$C^9H^8N\cdot\text{CH}^2$	143.08	XX 395	1.086
1509	Leucin l	$(\text{CH}^2)^2\text{CH}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}\cdot\text{NH}^2$ $\text{CO}^2H$	131.11	IV 437	1.293
1510	Leucinsäure l-	$(\text{CH}^2)^2\text{CH}\cdot\text{CH}^2$ $\text{CHOH}\cdot\text{CO}^2H$	132.10	III 336	
1511	Leukanilin	$HC \begin{cases} \text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{NH}^2 \\ \text{CH}^2 \end{cases} \\ (\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{NH}^2)^2 \end{cases}$	303.19	XIII 321	
1512	Leukaurin	$\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^4\text{OH})^2$	292.18	VI 1143	
1513	Leukonsäure	$C^5O^2(+4H^2O)$	140.00	VII 905	
1514	Leukorosolsäure	$\text{CH} \begin{cases} \text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})(\text{CH}^2) \\ :(\text{C}^6\text{H}^4\text{OH})^2 \end{cases}$	306.13	VI 1147	
1515	Leukotrop	$[C^6H^5\cdot N \begin{cases} (\text{CH}^2)^2 \\ \text{CH}^2\cdot\text{C}^6H^3 \end{cases}] Cl$	247.61	XII 1025	
1516	Limonen d-	$\text{CH}^2\cdot\text{C} \begin{cases} \text{CH}\cdot\text{CH}^2 \\ \text{CH}^2\cdot\text{CH}^2 \end{cases} \text{CH}\cdot\text{C} \begin{cases} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \end{cases}$	136.13	V 193	0.846
1517	Limonen rac. s. 1118				
1518	Linalool l-	$C^{10}H^{18}O$	154.14	I 460	0.862

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
140	230/15	0·14 ; +	+	0·81 ; -	× W.	1489
100*		1·35 ; +	0·008 ; -	O	V. * aq.-frei; Acetyl. F. 165° × A.	1490
		8·7 ; -	w. ; +		V	1491
5	222	w.	∞	∞	Bzoyl. F. 75°	1492
104	269	+	+	+	× Bzl. + Petrolae.	1493
30	190	2·5 ; -	+	+	Bzl. sulfon. F. 89°	1494
4	201	0·53 ; -	+	+	Tribromder. F. 82°	1495
37	200	1·8 ; -	+	+	Bzoyl. F. 71° Sp.	1496
fl.	176				316° → 335	1497 1498
180	subl.	156 ; -	19 ; -		G. → 1513	1499
74		l.	l.		Spaltung	1500
155	255	s.w. ; -	s.w. ; -	+	VI	1501
145*		l.	l.	w.	* aq.-frei	1502
33	246	l.	l.	l.	Ph.-hydraz. F. 108°	1503
fl.	205	l.			Spaltung	1504
						1505
44	176/15	O	l.	l.	× verd. A.; dampf- flüchtig	1506
zers.		O	+	+		1507
9	263	w.	∞	∞	Bisulfat F. 228°	1508
293-295	subl.	2·2 ; -	- ; +		× verd. A. Bzoyl.(rac.) F. 135-139°	1509
73	subl.*	s.	s.	s.	* bei 100°	1510
100		O ; s.w.	s	w.	Acetyl F. 168°	1511
		w.	+		lösl. Eg. Acetyl. F. 138° × A.	1512
		s.	w.	s.w.	Pentoxim F. 172°	1513
		s.w.	+	+	× verd. A. Acetyl. F. 149°	1514
113	zers.*	s.	s.	O	* → 528 + 1019	1515
fl.	176				Tetrabromid F. 104°	1516
fl.	87/14				Ph.-urethan F. 65°	1517 1518

M. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1519	Linallylacetat	$C^{10}H^{17}O \cdot CO \cdot CH^3$	196-16	II141	0-895
1520	Lophin	$C^{21}H^{32}N^2$	296-14	XXIII	318
1521	Luteolin [5-7] (Tetraoxy-flavon)	$(HO)^2C^6H^2 \begin{matrix} \diagup CO \cdot CH^3 & [3-4] \\ \diagdown \cdot \cdot \\ O \cdot C^6H^2(OH)^2 \end{matrix}$	286-08	XVIII	211
1522	Lutidin (Dimethylpyridin 2-4)	$C^8H^8N(CH^3)^2$	107-08	XX 244	0-946
1523	Lutidinsäure (2-4)	$C^8H^8N(CO^2H)^2$ (+ 2H <sup>2</sup> O)	167-05	XXII 153	0-942
1524	Malamid	$CHOH \cdot CO \cdot NH^2$ $\dot{C}H^3 \cdot CONH^2$	132-08	III435	
1525	Maleinsäure	$CH \cdot CO^2H$	116-08	II 748	1-590
1526	„ -Aethylester	$CH \cdot CO^2H$ cis $C^2H^3O^4(C^2H^5)^2$	172-10	II 751	1-069
1527	„ -Anhydrid	$CH-CO \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix}$ $\dot{C}H-CO \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix}$	98-02		0-984
1528	Malonsäure	$CH^2(CO^2H)^2$	104-08	II 566	
1529	„ -Aethylester	$C^2H^2O^4(C^2H^5)^2$	160-10	II 573	1-155
1530	Malonsäurenitril	$CH^2(CN)^2$	66-08	II 589	1-051
1531	Malonylharnstoff s. 406				
1532	Maltose	$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$	360-19		1-540
1533	Mandelsäure	$C^8H^8 \cdot CHOH \cdot CO^2H$	152-06	X 197	1-86
1534	„ -Nitril	$C^8H^8 \cdot CHOH \cdot CN$	133-06	X 206	1-117
1535	Mannit d-	$C^6H^8(OH)^6$	182-11	I 534	1-521
1536	Mannit-Nitrat	$C^6H^8(ONO^2)^6$	452-11	I 543	1-604
1537	Mannonsäure d-	$C^6H^8(OH)^5 \cdot CO^2H$	196-10	III547	
1538	„ -Lakton d-	$C^6H^{10}O^6$	178-08	XVIII	204
1539	Margarinsäure	$C^{18}H^{36} \cdot CO^2H$	270-27	II 976	
1540	Meconin (Dimethoxyphthalid)	$C^{10}H^{10}O^4$	194-08	XVIII	89
1541	Meconsäure	$HC \cdot CO \cdot C \cdot OH (+ 1 od. 3 H^2O)$ $HO^2C \cdot \dot{C} - O - \dot{C} \cdot CO^2H$	200-03	XVIII	503
1542	Melen	$C^{20}H^{40}$	420-48	I 227	0-913
1543	Melilotsäure (1-2)	$C^8H^8 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CH^3 \cdot CH^3 \cdot CO^2H \end{matrix}$	166-08	X241	
1544	Melissinsäure	$C^9H^{18} \cdot CO^2H$	452-48	II 396	
1545	Melissylalkohol, Myricylalkohol	$C^{29}H^{58} \cdot CH^2OH$	438-50	I 432	
1546	Mellithsäure	$C^6(CO^2H)^6$	342-05	IX 1008	
1547	Menthan s. 1318				
1548	Menthen p	$CH^3 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH^3 \cdot CH \\ \diagdown CH^3 \cdot CH^3 \end{matrix} \cdot C \cdot CH(CH^3)^2$	138-14	V 87	0-807
1549	Menthon p	$CH^3 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH^3 \cdot CH^3 \\ \diagdown CH^3 \cdot CO \end{matrix} \cdot CH \cdot CH(CH^3)^2$	154-14	VII 88	0-896
1550	Menthol p l	$CH^3 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH^3 \cdot CH^3 \\ \diagdown CH^3 \cdot CHOH \end{matrix} \cdot CH \cdot CH(CH^3)^2$	156-16	VI 28	0-879

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl. 275	103/13 dest.	O	0·9; 2·7	0·3		1519 1520
329	subl.	s. w.	2·7	0·6	G.	1521
fl. 247	156	+ : w.	s.	s.	→ 1523	1522
	*	w. ; +	z. ; +	O	* → 1447	1523
156—158		+			× W. Spaltung	1524
130		50;—	s.	+	V	1525
fl. 56	222				Spaltung	1526
	202				× Chlf.	1527
136	*	138;—		8:—	VI. * → CO <sup>2</sup> + 1181	1528
—50	199				Spaltung	1529
32	219	18·3	40	20	Spaltung	1530
		+	+	O	Ph.-osazon F. 203° (in Aceton leichter lösl. als 1277)	1531 1532
118	zers.	15·9;—	+	+	IV × Bzl.	1533
22	170*	O	+	+	Spaltung. * zers.	1534
166	290/3	15·4;—	0·07; +	O	IV	1535
112	*	O	—; +	+	* explod. 120°	1536
		+			→ 1623	1537
151		s.	w.		× Essigester	1538
60	227/100		w.;—	l.		1539
102	subl.	0·14; 4·5	+	+		1540
	zers.	1; 25	+	w.	IV. Aethylester F. 110°	1541
62	218/0·5		0·13; 3·6			1542
82	zers.	5; >100	+	+		1543
91			—; l.	w.	× A.	1544
88			fast O; +	l.	× Ae.	1545
287*	**	s. l.	×		* im geschloss. Rohr ** → 2215	1546
					Nitroschloride	1547
fl.	167				F. akt. 140°, rac. F. 142°	1548
—6	207	O	∞	∞	lösl. Bzl., CS <sup>2</sup> . Oxim akt. F. 59°, rac. F. 79°	1549
43	212	w.	s.	s.	lösl. CS <sup>2</sup> . Ph.-urethan F. 111°	1550



Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
202	zers.	2·7 ; 117·9 w.	30·6 ; 95·7	+	× W. od. Ae. + Li- groin; nicht dampf- flüchtig	1551 155
<—15	230				Acetyl. F. 216° × A.	155
68	220	s. w.	s.	s.	dampflich	1554
—46	163	O	+	+	Trinitroder. F. 232°	1555
166	subl.	—; s. w.	s. ; —		V × A.	1556
fl.	130	O	∞	∞	Semicarb. F. 162°	1557
120		s.	z. l.	z. l.	Oxim F. 131°; Ph- hydraz. F. 165—167°	1558
140 *		125 ; —			*aq.-frei	1559
	*	O	—; 1·8	—; 0·5	II. * subl. bei 112 bis 115°	1560
zers.		1·47 ; —	O	O	→ 746	1561
zers.	*	O	O	—; s. w.	* z. T. → 2302	1562
15	161	—; l.	∞	∞	Dibromid F. 48°	1563
—184	—161·4	O	w.			1564
fl.	103				+ NOCl, dann + 2145 → Nitroso- piperidid F. 128°	1565
98	> 200*	zerfl. 0·5 ; z.	s.	s.	Dianilid F. 192°	1566
110	171/10	w. ; s.	s.	s.	V. * zers.; i. Vac. unzers.	1567
<—18	186/85		+		Jodmethylat F. 235°	1568 1569
fl.	191	∞			HgCl <sup>2</sup> -Verb. F. 191°	1571
171		s. w. ; w.	w.	w.	lösl. Eg. * o s. 1602	1572
101	253	O	+		IV. Spaltung	1573
fl.	187				+ 2063 → Pyrazo- londer. F. 127 bis 132°	1574
180		w. ; l.	w.	s. w.	V × W.	1575
118	360		×	s.	G.	1576
—138	—25	7·6 ; —	+		lösl. conc. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> 600 Vol. : 1	1577 1578
<—80	174				Amid F. 112°	1579
—86	80				p-Nitroph.-hydraz. F. 120°	1580
—105	67				→ 1582	1581

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1582	Methylaethylsulfon	$\text{CH}^3 \cdot \text{SO}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5$	108.13	I 343	
1583	Methylal	$\text{CH}^2(\text{OCH}^3)^2$	76.06	I 574	0.855
1584	Methylalkohol	$\text{CH}^3\text{OH}$	32.03	I 273	0.790
1585	Methylamin	$\text{CH}^3 \cdot \text{NH}^3$	31.05	IV 32	0.696/ —12
1586	Methylamylaether (iso)	$\text{CH}^3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}^5\text{H}^{11}$	102.11	I 400	0.687
1587	Methylamylketon n	$\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^5\text{H}^{11}$	114.11	I 699	0.822
1588	Methylanillin	$\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}^3$	107.08	XII 135	0.990
1589	Methylantracen 1	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \diagup \text{CH} \\   \text{CH} \\ \diagdown \end{matrix} \text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{CH}^3$	192.10	V 674	
1590	Methylantracen 2	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \diagup \text{CH} \\   \text{CH} \\ \diagdown \end{matrix} \text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{CH}^3$	192.10	V 674	
1591	Methylanthrachinon 2	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \diagup \text{CO} \\   \text{CO} \\ \diagdown \end{matrix} \text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{CH}^3$	222.08	VII 809	
1592	Methylarsinchlorid	$\text{CH}^3\text{AsCl}^2$	160.90	IV 601	
1593	Methylarsinoxid	$\text{CH}^3\text{AsO}$	105.98	IV 610	
1594	Methylarsinsäure	$\text{CH}^3\text{AsO}(\text{OH})^2$	140.00	IV 613	
1595	Methylbenzothiazol 2	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \diagup \text{N} \\   \text{S} \\ \diagdown \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CH}^3$	149.13		
1596	Methylbenzoxazol 2	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \diagup \text{N} \\   \text{O} \\ \diagdown \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CH}^3$	133.06		1.136
1597	Methylbenzylanillin	$\text{C}^6\text{H}^5 \text{N}(\text{CH}^3)(\text{CH}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5)$	197.13	XII 1024	
1598	Methylbrenzschleim- säure (5.2)	$\text{CH} : \text{C}(\text{CH}^3) \begin{matrix} \diagup \text{O} \\   \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$	126.05	XVIII 294	
1599	Methylbromid	$\text{CH}^3\text{Br}$	94.94	I 66	1.732
1600	Methylchloroform	$\text{CCl}^2 \cdot \text{CH}^3$	133.40	I 85	1.311
1601	Methylchlorid	$\text{CH}^3\text{Cl}$	50.48	I 59	0.952
1602	Methylcumarsäure (o)	$\text{CH}^3\text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$	178.08	X 289	
1603	Methyldiphenylamin	$(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{N} \cdot \text{CH}^3$	183.11	XII 180	1.048
1604	Methylglucosid $\alpha$	$\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^2(\text{OCH}^3)$	194.11		
1605	„ $\beta$	$\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^2(\text{OCH}^3)$	194.11		
1606	Methylenbromid	$\text{CH}^2\text{Br}^2$	173.85	I 67	2.488
1607	Methylenchlorid	$\text{CH}^2\text{Cl}^2$	84.94	I 60	1.336
1608	Methylenjodid	$\text{CH}^2\text{J}^2$	267.86	I 71	3.333
1609	Methylfluorid	$\text{CH}^3\text{F}$	34.02	I 59	
1610	Methylfuran 2 (Sylvan)	$\text{CH} : \text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\   \text{C}(\text{CH}^3) \end{matrix} \text{CH} : \text{C}(\text{CH}^3) \begin{matrix} \diagup \text{O} \\   \text{C}(\text{CH}^3) \end{matrix}$	82.05	XVII 36	0.827
1611	Methylfurfurol 2.5	$\text{CH} : \text{C}(\text{CH}^3) \begin{matrix} \diagup \text{O} \\   \text{CHO} \end{matrix}$	110.05	XVII 289	1.109
1612	Methylglyoxalin 1	$\text{CH} : \text{N} \begin{matrix} \diagup \text{CH} \\   \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}^3 \end{matrix}$	82.06	XXIII 46	1.03
1613	Methylharnsäure ( $\alpha$ )	$\text{C}^6\text{H}^5\text{O} \cdot \text{N}^4$	182.08		
1614	Methylharnstoff	$\text{NH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}^3$	74.06	IV 64	1.204

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
36	dest.	l.	l.	w. ; —	× Ae. ; s. l. lösl. Chlf., Bzl.	1582
—105	42	28·5			Spaltung	1583
—98	65	∞	∞	∞	Ph.-urethan F. 47°	1584
					od. → 1889	
<—79	—6	+	+		Bzoyl. F. 78° Sp. 291°	1585
fl.	91					1586
fl.	151				Semicarb. F. 121 bis 123°	1587
—57	196	O	∞	∞	→ 1573 od. p-Toluol-sulfon. F. 94° (× A.)	1588
85	dest.		z.	z.	× Methylalkohol	1589
					Pikrat F. 113°	
203	subl.	O	w.	w.	lösl. Bzl., CS <sup>2</sup>	1590
177	subl.		+ ; l.	l.	G. × A. od. Eg.	1591
fl.	133				→ 1593	1592
95	zers.				× CS <sup>2</sup>	1593
		+				1594
fl.	239	O	+	∞	Pikrat 151°	1595
fl.	201	O	∞	∞	+ verd. Ss. → 42	1596
fl.	188/25	O	+	+	p-Nitrosoder. F. 56°	1597
108	subl.	1·9 ; s.	s.	s.		1598
fl.	4·5	w.	∞	∞	lösl. Bzl.	1599
fl.	75					1600
—92	—24	4·1	9·85			1601
184		O	w.	w.	V.	1602
fl.	292	+			p-Nitrosoder. F. 44°	1603
166	*		×		* dest. i. Hochvacuum	1604
105	zers.		×			1605
fl.	99	1·15 ; —				1606
—97	40	O				1607
6	180	1·42 ; —			G.	1608
	—78	w.				1609
fl.	64					1610
fl.	187	3·3			„Hydramid“ F. 86°	1611
					od. → 1598	
—6	197—199	∞			Pikrat F. 159°	1612
> 360		— ; 0·4	s. w.			1613
	zers.	s.	s.	O	IV × W. od. A. → 1575	1614



Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	L. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl.	178	O	+	+	Semicarbazon F. 136°	1615
157	subl.	+	+			1616
fl.	87	s.	∞	∞	Pikrat F. 162°	1617
42	62/15	s.	s.	w.		1618
56	263	zerfl.	s.	s.	Pikrat F. 161°	1619
59	272	— ; +	s.	s.	lös. Sa.	1620
—66	48	1·8 ; —	∞		→ 2544	1621
102		w. ; —	w.	+	R. lös. Alkall. → 1404 * (N—) s. 1641	1622 1623
—45	60	10 ; —			Spaltung	1624
fl.	93				Semicarbazon F. 110°	1625
129	*	66·6 ; —	l.	l.	* → CO <sup>2</sup> + 2164 × Essigester + Ben- zin od. Ae. + Bzl.	1626
—	6	O*	+	+	Hg-Salz F. 175° * → Hydrat	1627
—22	240—243		l.	l.	Pikrat F. 141°	1628
37	242				V Pikrat F. 116°	1629
fl.	293		+	+	(R.) lös. CS <sup>2</sup> → p- Nitrosoder. F. 157°	1630
fl.	308				Pikrat F. 145°	1631
fl.	65*				Spaltung. * explod. bei Überhitzen	1632
64		l.	l.	l.	× Ae. (+ Petrolae.) in Alkali rote Leg.	1633
	—12				Spaltung	1634
15	226				p-Nitroph.-hydraz. F. 90°	1635
		l	O		Indicator	1636
	—14	w.	w.	+ ; —	→ Methylphosphin- säure F. 105°	1637
fl.	107				Chloroplatinat F. 210 bis 212°	1638
134					R. * vgl. 1623	1639
fl.	148				Verb. m. HgCl <sub>2</sub> F. 75°	1640
fl.	143					1641
—51	133				Erhitzen auf 180° → 1647; oder → 1649	1642
		fast O	2		R. l. lös. Eg. Indicator	1643

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dicht.
1644	Methylschwefelsäure	$\text{CH}^3\text{O}\cdot\text{SO}^3\text{H}$	112·10	I 283	
1645	Methylselenid	$(\text{CH}^3)^2\text{Se}$	109·2	I 291	> 1
1646	Methylsenfö	$\text{CH}^3\text{N}:\text{CS}$	73·10	IV 77	1·069
1647	Methylsulfat	$\text{SO}^2(\text{OCH}^3)^2$	126·12	I 288	1·328
1648	Methylsulfid	$(\text{CH}^3)^2\text{S}$	62·12	I 288	0·845
1649	Methylsulfonsäure	$\text{CH}^3\cdot\text{SO}^3\text{H}$	96·10	IV 4	1·481
1650	Methyltellurid	$(\text{CH}^3)^2\text{Te}$	157·5	I 291	
1651	Methylthioharnstoff	$\text{NH}^2\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}^3$	90·13	IV 70	
1652	Methyluracil	$\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\ddot{\text{C}}\text{H} \end{array} \text{CH}^3$	126·06	XXIV 342	
1653	Methylzyklohexan	$\text{C}^6\text{H}^{11}\cdot\text{CH}^3$	98·11	V 29	0·769
1653 a	Methylzyklohexanol (1·4)	$\text{CH}^3\cdot\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}^2\cdot\text{CH}^2 \\ \text{CH}^2\cdot\text{CH}^2 \end{array} \text{CHOH}$	114·12	VI 14	0·917
1653 b	Methylzyklohexanon (1·3)	$\text{CH}^3\cdot\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}^2\cdot\text{CO} \\ \text{CH}^2\cdot\text{CH}^2 \end{array} \text{CH}^2$	112·11	VII 17	0·921
1654	Methylzyklohexen (Tetrahydrotoluol)	$\text{CH}^2\cdot\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}^2$ $\quad \quad \quad \text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\cdot\ddot{\text{C}}\text{H}^2$	96·10	V 66	0·801
1655	Methylzyklohexenon	$\text{CO}\cdot\text{CH} : \text{C}\cdot\text{CH}^3$ $\quad \quad \quad \text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\cdot\ddot{\text{C}}\text{H}^2$	110·08	VII 54	0·969
1656	Milchsäure (rac.)	$\text{CH}^3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO}^2\text{H}$	90·05	III 268	1·240
1657	„ (akt.)	$\text{CH}^3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO}^2\text{H}$	90·05	III 261	
1658	„ -Aethylester	$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2\cdot\text{C}^2\text{H}^5$	118·08	III 280	1·031
1659	„ -Anhydrid (Lactylsäure)	$\text{CH}^3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{HO}^2\text{C}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}^3 \end{array}$	162·08	III 282	
1660	„ -Nitril	$\text{CH}^3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CN}$	71·05	III 284	0·992
1660 a	Milchsaures Natrium	$\text{NaC}^2\text{H}^5\text{O}^2$	112·04	III 276	
1660 b	„ Zink	$\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2)^2 + 3\text{H}^2\text{O}$	386·54	III 277	
1661	Milchzucker	$\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + 1\text{H}^2\text{O}$	360·19		1·525
1662	Monoacetin	$\text{C}^8\text{H}^5(\text{OH})^2\text{OC}^2\text{H}^3\text{O}$	134·08	II 146	1·20
1663	Morin (Tetraoxyflavonol)	$(\text{HO})^2\text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{l} \text{O} - \text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^2 [2\cdot4] \\ \text{CO}\cdot\ddot{\text{C}}\cdot\text{OH} \end{array} [5\cdot7]$	302·08	XVIII 239	
1664	Morphin	$\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{O}^3\text{N} + \text{H}^2\text{O}$	303·18		1·32
1665	Morpholin	$\text{CH}^2\cdot\text{O} \cdot \text{CH}^2$ $\text{CH}^2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}^2$	87·08		
1666	Muconsäure	$\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}^2\text{H}$ $\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}^2\text{H}$	142·05	II 803	
1667	Murexid	$\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^6\text{N}^2 + \text{H}^2\text{O}$	302·13		
1668	Myristinsäure	$\text{C}^{13}\text{H}^{27}\cdot\text{CO}^2\text{H}$	228·22	II 365	0·862
1669	Naphthaldehyd $\alpha$	$\text{C}^{10}\text{H}^7\cdot\text{CHO}$	156·06	VII 400	
1670	„ $\beta$	$\text{C}^{10}\text{H}^7\cdot\text{CHO}$	156·06	VII 401	
1671	Naphthalin	$\text{C}^8\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{CH}:\text{CH} \\ \text{CH}:\text{CH} \end{array}$	128·06	V 531	1·145

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
<—30	*	s.	+	∞	Spaltung* → H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> + 1647	1644
fl.	58	O			Dibromid F. 82°	1645
35	119				→ 1651	1646
7	189				Spaltung	1647
—88	38	O	+		HgJ <sup>2</sup> -Verb. F. 75°	1648
Syrup	167/10	+			Amid F. 90°. * zers.	1649
fl.	82	O			Dibromid F. 89°	1650
118		l.	l.	w.		1651
320*		w.	w.	s. w.	× A. * zers. lösl. NH <sup>3</sup>	1652
—148	101				→ 554	1653
fl.	173		+	+	Ph.-urethan F. 125°	1653 a
fl.	170		+	+	Semicarb. F. 179°	1653 b
fl.	ca. 110		+	+	+ N <sup>2</sup> O <sup>4</sup> → Nitrosat F. 107°	1654
—21	200	∞	s.	s.	Semicarb. F. 201° × W.	1655
18	122/15	∞	∞	w.	Chininsalz F. 165°	1656
26	zers.	∞	∞	w.	Chininsalz (d) F. 175°, (e) F. 172°	1657
fl.	155	∞			Spaltung	1658
*	zers.	s. w.	+	+	+ Alkali → 1657 * Leicht schmelzbar	1659
<— 21	182—184	∞	∞	+	0 lösl. CS <sup>2</sup> ; + HCl → 1656	1660
zerfl.		∞				1660 a
ca. 200	zers.	1.9;16.7	O			1660 b
fl.	158/165	17; 100	s. w.	O	IV	1661
		l.	l.	w.	Spaltung	1662
285		0.025; 0.1	l.	+	× A. lösl. Eg.	1663
230	191/*	0.025; 0.25	—; 750	O	IV * im Kathodenlichtvacuum	1664
fl.	129	+	+	+	Pikrat F. 145°	1665
289	*	0.02; —	—; l.	+	* ca. 320° lösl. heiß Eg.	1666
54	197/15	—; + O	O	l.	l. lösl. Bzl., Chlf.	1667
	292	w.	+	l.	Ph.-hydraz. F. 152°	1668
59		—; w.	+	+		1669
80	218	O	5.3; ∞	s.		1671

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1672	Naphthalindicarbon- säure 1·2	$C^{10}H^6(CO^2H)^2$	216·06	IX 917	
1673	„ 1·8 (Naphthalsäure)	$C^{10}H^6(CO^2H)^3$	216·06	IX 918	
1674	Naphthalinsulfosäure $\alpha$	$C^{10}H^7 \cdot SO^2H + H^2O$	226·15	XI155	
1675	„ $\beta$	$C^{10}H^7 \cdot SO^2H (+ 3H^2O)$	208·13	XI171	
1676	Naphthalsäureanhydrid	$\begin{array}{c} \diagup C^2H^2 \diagdown \\ CH \quad \quad \quad CO-O \\ \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ CH-CH \quad \quad \quad C-O \\ \diagup \quad \quad \quad \diagdown \end{array}$	198·05	XVII 521	
1677	Naphthazarin (5·8·1·4), Dioxy $\alpha$ -naphtho- chinon	$C^{10}H^6O^2(OH)^2$	190·05	VIII412	
1678	Naphthionsäure (1·4)	$C^{10}H^6 \begin{array}{l} < NH^2 \\ < SO^2H \end{array}$	228·15	XIV 739	
1679	Naphthochinolin $\alpha$	$C^{10}H^6 \begin{array}{l} < CH:CH \\ < N : \quad CH \end{array}$	179·08	XX 463	
1680	„ $\beta$	$C^{10}H^6 \begin{array}{l} < CH:CH \\ < N : \quad CH \end{array}$	179·08	XX 464	
1681	Naphthochinon $\alpha$ 1·4	$C^{10}H^6O^2$	158·05	VII 724	
1682	„ $\beta$ 1·2	$C^{10}H^6O^2$	158·05	VII 709	
1683	Naphthoölsäure $\alpha$	$C^{10}H^7 \cdot CO^2H$	172·06	IX647	
1684	„ $\beta$	$C^{10}H^7 \cdot CO^2H$	172·06	IX656	
1685	Naphthol $\alpha$	$C^{10}H^7OH$	144·06	VI596	1·224
1686	„ $\beta$	$C^{10}H^7OH$	144·06	VI627	1·217
1687	Naphtholacetat $\alpha$	$C^{10}H^7O \cdot C^2H^3O$	186·08	VI608	
1688	„ $\beta$	$C^{10}H^7O \cdot C^2H^3O$	186·08	VI644	
1689	Naphtholaethylaether $\alpha$	$C^{10}H^7 \cdot O \cdot C^2H^5$	172·10	VI606	1·061
1690	„ $\beta$	$C^{10}H^7 \cdot O \cdot C^2H^5$	172·10	VI641	1·064
1691	Naphtholmethylaether $\alpha$	$C^{10}H^7OCH^3$	158·08	VI606	1·097
1692	„ $\beta$ (Nerolin)	$C^{10}H^7OCH^3$	158·08	VI640	
1693	Naphtholsulfosäure 1·2	$C^{10}H^6(OH)SO^2H$	224·13	XI269	
1694	„ 1·4	$C^{10}H^6(OH)SO^2H$	224·13	XI271	
1695	„ 1·5	$C^{10}H^6(OH)SO^2H$	224·13	XI273	
1696	„ 1·8	$C^{10}H^6(OH)SO^2H$ (+ $H^2O$ )	224·13	XI275	
1697	„ 2·6	$C^{10}H^6(OH)SO^2H$	224·13	XI282	
1698	Naphthosulfon (1·8)	$C^{10}H^6 \begin{array}{l} < SO^2 \\ < O \end{array}$	206·12	XIX 43	
1699	Naphthonitril $\alpha$	$C^{10}H^7 \cdot CN$	158·06	IX64 <sup>u</sup>	1·117
1700	„ $\beta$	$C^{10}H^7 \cdot CN$	158·06	IX6591·092 8 <sup>u</sup>	
1701	Naphthylamin $\alpha$	$C^{10}H^7NH^2$	143·08	XII1212	1·171
1702	„ $\beta$	$C^{10}H^7NH^2$	143·08	XII1265	1·216
1703	Naphthylendiamin 1·2	$C^{10}H^6(NH^2)^2$	158·10	XIII 196	
1704	„ 1·5	$C^{10}H^6(NH^2)^2$	158·10	XIII 203	
1705	„ 1·8	$C^{10}H^6(NH^2)^2$	158·10	XIII 205	
1706	Naphthylphenylketon $\alpha$	$C^{10}H^7 \cdot CO \cdot C^6H^5$	232·10	VII 510 <sup>u</sup>	
1707	„ $\beta$	$C^{10}H^7 \cdot CO \cdot C^6H^5$	232·10	VII 511 <sup>u</sup>	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
175*		s. w.; z.	+	w.	* → Anhydrid	1672
180*		s. w.	+	w.	Methylester F. 102°	1673
90		s.	s.	w.	* → 1676	
91*		+			Amid F. 150° × A.	1674
					* aq.-haltig F. 124°;	1675
					Amid F. 217° × A.	
274			w.	s. w.	× HNO <sup>3</sup> (D. 1·4)	1676
	subl.	— ; w	w.	w.	R.-Br. × A. Acetyl.	
					F. 191°	1677
zers.		0·025; 0·23	s. w.	O	× W; → 1 Chlornaph-	1678
					thalin-4-sulfon-	
					säureamid F. 187°	
52	223/47	s. w.	s.	s.	× Ae. Hydrochlorid	1679
					F. 215	
93	350	s. w.	s.	s.	× W.	1680
125	subl.	w.	+	s.	VI G. × Ligroin	1681
115—120		+	+		R. × Bzl.	1682
160		—; s. w.	—; +			1683
182	> 300	O; w.	+	+	V × Ligroin	1684
96	280	O; w.	+	+	V. Pikrat F. 190°	1685
122	286	—; w.	+	+	V. Pikrat F. 157°	1686
46		—; zers.	l.	l.	× A. Spaltung	1687
70		O	×	+	Spaltung	1688
5 -	276					1689
37	282	O	+	+		1690
<—10	269	O	l.	l.	s. dampfflüchtig	1691
72	274	w.	w.	s.	× Ae.	1692
> 250		zerfl.				1693
ca. 170		s.				1694
110—120		zerfl.			→ 1109	1695
107		s.			→ 1681	1696
125		s.	s.			1697
154	> 360	w.	w.		× Bzl.	1698
37	298				lösli. Ligroin	1699
66	305		l.	s.	lösli. Ligroin ×	1700
50	301	0·167;—	s.	s.	IV Acetyl F. 160° × A.	1701
112	306	—; +			× W.	1702
95	150/0·5	—; w.	s.	l.	× W. Acetyl F. 234°	1703
189	subl.	O; z.	+	+	[× A.	1704
66	205/12	+	∞	∞	× verd. A.	1705
76	385		2·44;—		IV. × A.	1706
82	398		2·04;—		Pikrat (a. Bzl.) F. 112°	1707

L. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1708	Narcein	$C^{23}H^{27}O^8N(+3H^2O)$	445.22		
1709	Narcotin	$C^{22}H^{23}O^7N$	413.19		1.395
1710	Natriumacetessigester	$CH^3 \cdot C \cdot ONa$	152.07	III 651	
1711	Natriumacetanilid	$\begin{array}{c} CH \cdot CO^2C^2H^4 \\ C^6H^5N:C \cdot ONa \end{array}$	157.07	XII 242	
1712	Neurin	$CH^3 \cdot CHN(CH^3)^2OH$	103.11	IV 208	
1713	Nikotin	$C^5H^4N \cdot C^2H^2NCH^3$	162.13	XXIII 110	1.006
1714	Nikotinsäure $\beta$ (3)	$C^5H^4N \cdot CO^2H$	123.05	XXII 38	
1715	Nitracetanilid o	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot NH \cdot C^2H^3O$	180.08	XII 691	1.419
1716	„ m	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot NH \cdot C^2H^3O$	180.08	XII 703	
1717	„ p	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot NH \cdot C^2H^3O$	180.08	XII 719	
1718	Nitranilin o	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot NH^2$	138.06	XII 687	1.442
1719	„ m	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot NH^2$	138.06	XII 698	1.398
1720	„ p	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot NH^2$	138.06	XII 711	1.424
1721	Nitranilsäure, Dinitro-2-5-dioxychinon	$C^6O^2(NO^2)^2(OH)^2$	230.03	VIII 384	
1722	Nitroethan	$\begin{array}{c} C^2H^5NO^2 \\ CH^2OH \end{array}$	75.05	I 99	1.050
1723	Nitroethylalkohol	$\begin{array}{c}   \\ CH^2 \cdot NO^2 \end{array}$	91.05	I 339	1.270
1724	Nitroethylen	$CH^2:CH \cdot NO^2$	73.03	*I 81	1.073
1725	Nitroalizarin $\alpha$ (4)	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C^6H^4 \begin{array}{c} \text{---} NO^2 \\ (OH)^2 \end{array}$	285.06	VIII 447	
1726	„ $\beta$ (3), Alizarinorange	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C^6H^4 \begin{array}{c} \text{---} NO^2 \\ (OH)^2 \end{array}$	285.06	VIII 447	
1727	Nitroaminobenzoësäure $CO^2H \cdot NH^2 \cdot NO^2 = 1 \cdot 2 \cdot 5$	$C^6H^3(NH^2)(NO^2)(CO^2H)$	182.06	XIV 375	
1728	„ 1-2-3	$C^6H^3(NH^2)(NO^2)(CO^2H)$	182.06	XIV 373	1.58
1729	„ 1-3-6	$C^6H^3(NH^2)(NO^2)(CO^2H)$	182.06	XIV 417	
1730	„ 1-3-2	$C^6H^3(NH^2)(NO^2)(CO^2H)$	182.06	XIV 414	
1731	„ 1-3-5	$C^6H^3(NH^2)(NO^2)(CO^2H)$	182.06	XIV 415	
1732	„ 1-3-4	$C^6H^3(NH^2)(NO^2)(CO^2H)$	182.06	XIV 415	
1733	„ 1-4-3	$C^6H^3(NH^2)(NO^2)(CO^2H)$	182.06	XIV 440	
1734	Nitroanthracen 9	$\begin{array}{c} CH \begin{array}{c} \text{---} C^6H^4 \\ \text{---} C^6H^4 \end{array} C \cdot NO^2 \end{array}$	223.08	V 666	
1735	Nitroanthrachinon 1	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C^6H^3 \cdot NO^2$	253.06	VII 791	
1736	„ 2	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C^6H^3 \cdot NO^2$	253.06	VII 792	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	L. Nr.
		W.	A.	Ae.		
170		—; s.	—; +	O	× W.	1708
175	zers.	0·004;— *	—; 5	60·3;— +	vgl. 13—15 * → Hydrat unlösl. Ae.	1709 1710
	zers.				vgl. 10	1711
fl.		s.	+	+	Chloraurat F. 248°	1712
fl.	247	∞	∞	∞	Pikrat F. 218°	1713
228	subl.	—; +	—; +	s. w.		1714
98		w.; +	s.		V G. s. lösl. KOH	1715
155		—; +			G. n. lösl. KOH	1716
207					IV G. lösl. KOH	1717
72		w.; +	19; +	s.	Or. IV. dampfflüchtig	1718
114	286	0·11;—	7;—	7·9;—	G. IV × W.	1719
148		0·08; 2·22	5·8;—	6·1 +	G. V × W nicht dampfflüchtig	1720
	zers.*	s.	s.	O	G. * bei 170' × Essigester	1721
fl.	114	O			lösl. Alkali → 149	1722
<—80	194					1723
fl.	99					1724
289	zers.	w.	+		G. × A. od. Eg. Acetyl. F. 196°	1725
244	subl.	w.	s.		Or. × Bzl od. Eg., Acetyl. F. 218°	1726
263		w.; +	+	+	G. → 1809 (m. KOH)	1727
204			s.	s.	V G. × W.	1728
235		—; w.	—; +	w.	G.	1729
156	195*	w.; s.	s.	s.	G. × W. * zers.	1730
208			+	w.	G. × W. heiß l. lösl. Eg.	1731
298		w.	z.	+	R. × A. Äthylester F. 139°	1732
284		O	—; w.		R.—G. × A.	1733
146	dest.*		w.		G. × Eg. * i. Vac.	1734
280	subl.	O	s. w.	O	× Eg.	1735
185	subl.	O	w.	w.	× Eg. od. Amylalkohol	1736

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1737	Nitrobenzalchlorid m	$C^6H^4(NO^2)CHCl^2$	205.97	V 332	
1738	„ p	$C^6H^4(NO^2)CHCl^2$	205.97	V 332	
1739	Nitrobenzaldehyd o	$C^6H^4(NO^2)CHO$	151.05	VII 243	
1740	„ m	$C^6H^4(NO^2)CHO$	151.05	VII 250	
1741	„ p	$C^6H^4(NO^2)CHO$	151.05	VII 256	
1742	Nitrobenzamid o	$C^6H^4(NO^2)CONH^2$	166.06	IX 373	
1743	„ m	$C^6H^4(NO^2)CONH^2$	166.06	IX 381	
1744	„ p	$C^6H^4(NO^2)CONH^2$	166.06	IX 394	
1745	2-Nitrobenzidin	$H^2N \cdot C^6H^4 \cdot C^6H^3 \begin{matrix} < NH^2 \\ NO^2 \end{matrix}$	229.11	XIII 235	
1746	Nitrobenzoesäure o	$C^6H^4(NO^2) \cdot CO^2H$	167.05	IX 370	1.575
1747	„ m	$C^6H^4(NO^2) \cdot CO^2H$	167.05	IX 376	1.494
1748	„ p	$C^6H^4(NO^2) \cdot CO^2H$	167.05	IX 389	
1749	„ -Aethyl- ester (p)	$C^6H^4(NO^2) \cdot CO^2C^2H^5$	195.08	IX 390	
1750	Nitrobenzol	$C^6H^5NO^2$	123.05	V 233	1.203
1751	Nitrobenzonitril o	$C^6H^4(NO^2) \cdot CN$	148.05	IX 374	
1752	„ m	$C^6H^4(NO^2) \cdot CN$	148.05	IX 385	
1753	„ p	$C^6H^4(NO^2) \cdot CN$	148.05	IX 397	
1754	Nitrobenzylalkohol o	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot CH^2OH$	153.06	VI 447	
1755	„ m	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot CH^2OH$	153.06	VI 449	
1756	„ p	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot CH^2OH$	153.06	VI 450	
1757	Nitrobenzylchlorid o	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot CH^2Cl$	171.52	V 327	
1758	„ m	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot CH^2Cl$	171.52	V 329	
1759	„ p	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot CH^2Cl$	171.52	V 329	
1760	Nitrobromoform	$CBBr^2NO^2$	297.77	I 77	2.811
1761	Nitrocampher $\alpha$	$C^{10}H^{15}O \cdot NO^2$	197.13	VII 128	
1762	Nitrochinolin o	$C^9H^6N \cdot NO^2$	174.06	XX 378	
1763	„ m	$C^9H^6N \cdot NO^2$	174.06	XX 372	
1764	„ p	$C^9H^6N \cdot NO^2$	174.06	XX 372	
1765	„ ana	$C^9H^6N \cdot NO^2$	174.06	XX 371	
1766	Nitrodimethylanilin m	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot N(CH^3)^2$	166.10	XII 701	1.313
1767	„ p	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot N(CH^3)^2$	166.10	XII 714	
1768	Nitrodiphenyl o	$C^6H^5 \cdot C^6H^4 \cdot NO^2$	199.08	V 582	
1769	„ p	$C^6H^5 \cdot C^6H^4 \cdot NO^2$	199.08	V 583	
1770	Nitroerythrit	$C^2H^5(OONO^2)^2$	302.08	I 527	
1771	Nitrofluoren ms. (9)	$C^9H^7 \begin{matrix} > CH \cdot NO^2 \\ < CH \cdot NO^2 \end{matrix} **$	211.08	V 628	
1772	„ 2	$CH^2 \begin{matrix} < C^6H^5 \cdot NO^2 \\ > C^6H^4 \end{matrix}$	211.08	V 628	
1773	Nitroform	$CH(NO^2)^3$	151.03	I 79	
1774	Nitroglycerin, Tri-	$C^3H^5(ONO^2)^3$	227.06	I 516	1.596
1775	„ Di- $\alpha$	$C^3H^5(OH)(ONO^2)^2$	182.06	I 515	1.47
1776	„ „ $\beta$	$C^3H^5(OH)(ONO^2)^2$	182.06	I 515	
1777	„ Mono- $\alpha$	$C^3H^5(OH)^2(ONO^2)$	137.06	I 514	1.40
1778	„ „ $\beta$	$C^3H^5(OH)^2(ONO^2)$	137.06	I 515	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
65			—; l.	—; l.	V × A.	1737
46			l.	l.	× A.	1738
46	153/23	w.	+	+	G. × W.	1739
58	164/23	w.; z.	+; s.	z.	fbl. × W.	1740
106		w.	+	w.	fbl. × W.	1741
176	317	—; +	+			1742
141	312	w.	+		V × W.	1743
198		w.	+			1744
143					R.	1745
147		0·65; —	35; —	30; —	VI × W. schmeckt süß	1746
141		0·3; —	38; —	35; —	V × A.	1747
238	subl.	0·04; —	1·1; +	3·1; —	V × W.	1748
57			×		VI Spaltung	1749
9	211	O	+	+	→ 1058 od. 10	1750
110		w.; +	+; l.		× CCl <sup>1</sup>	1751
117	subl.	w.; +	—; +	+	× A.	1752
149		w.; +	w.; +		× A.	1753
74	168/20	w.	l.	l.	× W.	1754
27	175 bis 180/3		+	+	IV	1755
98	185/12	w.; l.	+	+	× W.	1756
48			—; l.	—; l.	× Petrolae.	1757
45	173—183 /30—35		+	+	× Petrolae. G. dampflich	1758
71			—; s	—; s	× A.	1759
10	127/118	O			+ Brom → 2337	1760
100		O	+	+	V × Bzl. lösl. Chlf.	1761
88		w.; +	+	l.	V × A. lösl. Bzl.	1762
131		×				1763
153	subl.	w. +	—; +	w.	Bzl. l. lösl.	1764
72	subl.	—; w.	—; +		× W.	1765
60	280*	O	+	+	V R. × Ae. * 2. T. zers.	1766
163		O	—; +		G. fluoresz.	1767
87	ca. 320		×		IV	1768
113	340	O	w.; +	l.	× A. l. lösl. Chlf.	1769
61	explod.	—; w.	+		× A.	1770
181*		O	z.		G. ** acl: F. 132 bis 135° * → 1224	1771
156					G.	1772
15	explod.	z.			lösl. Alkali	1773
13	257*	0·13	31·2	∞	* explod.	1774
fl.	145/15	7·7			Hydrat F. 26°	1775
fl.	145/15	l	l.	l.	l. lösl. W., A., Ae.	1776
58	155 bis 160/15	70	s.	w.	Spaltung × Ae.	1777
54	155 bis 160/15	> 1892		> 1892		1778

Lat. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1779	Nitroharnstoff	$\text{NH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}^2$	105.05	III 125	
1780	Nitrokresol 2-1-4	$\text{NO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)(\text{OH})$	153.06	VI 411	
1781	„ 4-1-2	$\text{NO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)(\text{OH})$	153.06	VI 365	
1782	„ 4-1-3	$\text{NO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)(\text{OH})$	153.06	VI 385	
1783	„ 5-1-2	$\text{NO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)(\text{OH})$	153.06	VI 366	
1784	„ 6-1-3	$\text{NO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)(\text{OH})$	153.06	VI 386	
1785	Nitromannit s. 1537				
1786	Nitromesitylen	$\text{NO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)^2$	165.10	V 410	
1787	Nitromethan	$\text{CH}^3 \cdot \text{NO}^2$	61.03	I 74	1.130
1788	Nitronaphthalin $\alpha$	$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{NO}^2$	173.06	V 553	1.331
1789	„ $\beta$	$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{NO}^2$	173.06	V 555	
1790	Nitronaphthol 1-2	$\text{C}^{10}\text{H}^6(\text{NO}^2)\text{OH}$	189.06	VI 653	
1791	„ 1-4	$\text{C}^{10}\text{H}^6(\text{NO}^2)\text{OH}$	189.06	VI 615	
1792	Nitronaphthylamin 2-1	$\text{NO}^2 \cdot \text{C}^{10}\text{H}^5 \cdot \text{NH}^2$	188.08	XII 1258	
1793	„ 4-1	$\text{NO}^2 \cdot \text{C}^{10}\text{H}^5 \cdot \text{NH}^2$	188.08	XII 1259	
1794	„ 5-1	$\text{NO}^2 \cdot \text{C}^{10}\text{H}^5 \cdot \text{NH}^2$	188.08	XII 1260	
1795	„ 1-2	$\text{NO}^2 \cdot \text{C}^{10}\text{H}^5 \cdot \text{NH}^2$	188.08	XII 1313	
1796	Nitrophenanthren 9	$\text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}$ $\text{C}^6\text{H}^4 - \dot{\text{C}} \cdot \text{NO}^2$	223.08	V 672	
1797	Nitrophenol o	$\text{HO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{NO}^2$	139.05	VI 213	1.451
1798	„ m	$\text{HO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{NO}^2$	139.05	VI 222	1.280/ 100
1799	„ p	$\text{HO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{NO}^2$	139.05	VI 226	1.468
1799 <sup>a</sup>	Nitrophenylhydrazin p	$\text{O}^2\text{N} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}^2$	153.08	XV 468	
1800	Nitrophenylpropol-säure o	$\text{NO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}^2\text{H}$	191.05	IX 636	
1801	„ „ p	$\text{NO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}^2\text{H}$	191.05	IX 637	
1802	Nitrophthalsäure*	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)(\text{CO}^2\text{H})^2$	211.05	IX 823	
	$\text{CO}^2\text{H} \cdot \text{CO}^2\text{H} \cdot \text{NO}^2 = 1-2-3$				
1803	„ 1-2-4	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)(\text{CO}^2\text{H})^2$ (+ $\text{H}^2\text{O}$ )	211.05	IX 828	
1804	„ 1-3-5	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)(\text{CO}^2\text{H})^2$ (+ $1\frac{1}{2}\text{HO}^2$ )	211.05	IX 840	
1805	Nitropropan $\alpha$	$\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{NO}^2$	89.06	I 115	1.006
1806	„ $\beta$	$\text{CH}^3 > \text{CH} \cdot \text{NO}^2$	89.06	I 116	1.024
1807	Nitroresorcin 2	$\text{NO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^2$	155.05	VI 823	
1808	„ 4	$\text{NO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^2$	155.05		
1809	Nitrosalicylsäure $\text{CO}^2\text{H} \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}^2 = 1-2-5$	$\text{NO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})(\text{CO}^2\text{H})$	183.05	X 116	
1810	„ 1-2-3	$\text{NO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})(\text{CO}^2\text{H})$	183.05	X 114	
1811	Nitrosoanilin p	$\text{NO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{NH}^2$	122.06	VII 625	
1812	Nitrosobenzol	$\text{C}^6\text{H}^5\text{NO}$	107.05	V 230	
1813	Nitrosodiaethylanilin p	$\text{NO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{N}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$	178.13	XII 684	1.24
1814	Nitrosodimethylanilin p	$\text{NO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{N}(\text{CH}^3)^2$	150.10	XII 677	
1815	Nitrosodiphenylamin p	$\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{NO}$	198.10	XII 207	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
159	explod.	s. w. ; z.	×	×	→ 2278	1779
77		w.	s.	s.	G. × Ae.	1780
118		w.	+	+	G. × Ligroin	1781
56	*	w.	l.	l.	V × Bzl. * dampf- flüchtig	1782
95		w.	s.	s.	× W. od. Ae.	1783
129		w.	s.	s.	× W.	1784
						1785
41	255		z. ; s.		IV × A.	1786
-29	102	w.			lösl. Alkali → 1633	1787
61	304		2,8 ; +		G. s. lösl. CS <sup>2</sup> × A.	1788
79			l.	+	G. × A.	1789
103		s. w.	w.		G.	1790
164		- ; +	s.		× W. Eg. s. lösl.	1791
144					R.-G. V	1792
191			z.		Or. × A.	1793
118			+		R. × A.	1794
126		- ; z.	+		R. × W.	1795
116			w. ; -	w. ; -	G. × A.	1796
45	214	w. ; l.	l.	l.	G. dampfflüchtig	1797
96	194/70	w. ; z.	s.	s.	V G. × Ae. nicht dampfflüchtig	1798
113	dest.	z. ; s.	s.	s.	fb. nicht dampf- flüchtig	1799
157*		- ; z.	- ; s.	+	Gr. → 6* zers.	1799a
155	zers.	+ ; s.	+	w.	× W. lösl. Chlf.	1800
181	zers.	w.	- ; +	+	× A. od. Ae.	1801
219		2,0 ; z.	- ; s.	w.	gelblich V. * Vgl. 1823	1802
161		s.	s.	w.		1803
248		0,2 ; 81,5	s	s.		1804
fl.	131	O			+ HNO <sup>3</sup> → 2184	1805
fl.	118				+ HNO <sup>3</sup> → 2185	1806
85	dest.		×		O. dampfflüchtig	1807
115		×	+	+	G. nicht dampfflüchtig	1808
228		0-18 ; +	+	s. w.	× Eg.	1809
144*		0-13 ; -	+	+	*in Krystallw. F. 125°	1810
173		+			Bl. × Bzl.	1811
68	59/18		w. ; -	+	V × Aceton. Lsgg. grün. * Dampf- flüchtig	1812
84		w.	+	+	V. Gr. + Alkali → 1818 + 885	1813
85		O	+	+	VI. Gr. + Alkali → 1818 + 1015	1814
144			- ; +	+	Gr. × A. + Bzl.	1815

U. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1816	Nitrosonaphthol 1-4	$C^{10}H^6(NO)OH$	173-06	VII 727	
1817	„ „ 1-2	$C^{10}H^6(NO)OH$	173-06	VII 712	
1818	Nitrosophenol p, Chinonoxim	$C^6H^4(NO)OH$	123-05	VII 622	
1819	Nitrostyrol o	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot CH:CH^2$	149-06	V 478	
1820	„ m	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot CH:CH^2$	149-06	V 478	
1821	„ p	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot CH:CH^2$	149-06	V 478	
1822	„ ω	$C^6H^5 \cdot CH:CH \cdot NO^2$	149-06	V 478	
1823	Nitroterephthalsäure	$C^8H^2(NO^2)(CO^2H)^2$	211-05	IX 851	
1824	Nitrothiophen α	$C^4H^2S \cdot NO^2$	129-10	XVII 35	
1825	Nitrotoluidin	$CH^3 \cdot C^6H^5(NO^2)NH^2$	152-08	XII 843	
1826	$CH^3 \cdot NH^2 \cdot NO^2$ - 1-2-3 „ 1-2-4	$CH^3 \cdot C^6H^5(NO^2)NH^2$	152-08	XII 844	1-365
1827	„ 1-2-5	$CH^3 \cdot C^6H^5(NO^2)NH^2$	152-08	XII 846	1-366
1828	„ 1-2-6	$CH^3 \cdot C^6H^5(NO^2)NH^2$	152-08	XII 848	1-378
1829	„ 1-3-6	$CH^3 \cdot C^6H^5(NO^2)NH^2$	152-08	XII 877	
1830	„ 1-3-5	$CH^3 \cdot C^6H^5(NO^2)NH^2$	152-08	XII 877	
1831	„ 1-3-2	$CH^3 \cdot C^6H^5(NO^2)NH^2$	152-08	XII 876	
1832	„ 1-4-2	$CH^3 \cdot C^6H^5(NO^2)NH^2$	152-08	XII 996	
1833	„ 1-4-3	$CH^3 \cdot C^6H^5(NO^2)NH^2$	152-08	XII 1000	
1834	Nitrotoluol o	$CH^3 \cdot C^6H^4 \cdot NO^2$	137-06	V 318	1-163
1835	„ m	$CH^3 \cdot C^6H^4 \cdot NO^2$	137-06	V 321	1-157
1836	„ p	$CH^3 \cdot C^6H^4 \cdot NO^2$	137-06	V 323	[1-112]
1837	Nitrourethan	$NO^2 \cdot NH \cdot CO^2 \cdot C^2H^5$	134-06	III 125	60
1838	Nitroxylol				
1839	$CH^3 \cdot CH^3 \cdot NO^2$ - 1-2-3 „ 1-2-4	$NO^2 \cdot C^6H^3(CH^3)^2$	151-08	V 367	1-147
1840	„ 1-3-2	$NO^2 \cdot C^6H^3(CH^3)^2$	151-08	V 368	1-139
1841	„ 1-3-4	$NO^2 \cdot C^6H^3(CH^3)^2$	151-08	V 378	1-112
1842	„ 1-3-5	$NO^2 \cdot C^6H^3(CH^3)^2$	151-08	V 378	1-126
1843	„ 1-4-2	$NO^2 \cdot C^6H^3(CH^3)^2$	151-08	V 387	1-132
1844	Nitrozimtsäure o	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot CH:CH$			
1845	„ -Aethyl- ester o	$O^2N \cdot C^6H^4 \cdot CH:CH \cdot CO^2$ $C^2H^5$	193-06 221-10	IX 604 IX 605	
1846	„ m	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot CH:CH$ $C^2H^5$	193-06	IX 605	
1847	„ p	$NO^2 \cdot C^6H^4 \cdot CH:CH$ $C^2H^5$	193-06	IX 606	
1848	Nonan norm.	$CH^3 \cdot (CH^2)^7 \cdot CH^3$	128-16	I 165	0-718
1849	Nonylalkohol norm.	$CH^3 \cdot (CH^2)^7 \cdot CH^2OH$	144-16	I 423	0-828

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
193*			+	+	Methylaether F. 85°	1816
110		0.02; +	2.3; s.	l.	* zers. G. × Bzl.	1817
124—144	zers.	z.	+	+	IV Acetyl. G. F. 107°	1818
12					blau lösl. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ; Dibromid F. 52°	1819
—5			l.	l.	G. lösl. Chlf. Dibromid F. 78°	1820
29	zers.*		—; +	s.	× Ligroin * dampflüchtig; Dibromid F. 72°	1821
58	250—260*	O; w.	+	s.	Schwefelgelb × Petrolae. dampflüchtig * zers.	1822
263		—; l.	—; +			1823
46	225		×		V schmeckt süß	1824
97		w.	×	+	Or. Acetyl. F. 158° w. l. Ae.	1825
107		w.	+	+	V G. süß, × A. Acetyl. F. 150°	1826
129		—; s. w.	+		G. × W. Acetyl. F. 196°	1827
91	305	—; 1.33	s.	s.	Acetyl. F. 158° l. l. Ae.	1828
138		×	l.	l.	G.	1829
98		s. w.	l.	s.	R. Bzoyl. F. 177°	1830
53		w.	+		G. Acetyl. F. 136°	1831
78		×	—; s.	l.	G. V Acetyl. F. 144°	1832
117	dampfll.	—; s. w.	×		V R.	1833
—4	222	O	+		→ 33	1834
15	231		+		→ 34	1835
57	238		+		IV. → 35	1836
64		l.	s.	s.	× Ligroin (+ wenig Ae.) s. w. lösl. Ligroin	1837
9	245				→ 2647	1838
29	258		2; ∞*	l.	G. → 2648 * > 30°	1839
fl.	225				→ 2649	1840
fl.	246				→ 2650	1841
74	273				× A.	1842
fl.	240				→ 2652	1843
287—240	subl.	O	0.25; s.			1844
42			s.	s.	G.	1845
196			1.2; —			1846
285		O; s. w.	0.12; w.	—; s. w.	× A.	1847
—51	151					1848
—5	214				Ph.-urethan F. 62 bis 64°	1849

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1850	Nonylen	$\text{CH}^2(\text{CH}^2)^8\text{CH}\cdot\text{CH}$ $\text{CH}^2$	126·14	I 223	0·754
1850a	Novocain(-base) [1·4]	$\text{H}^2\text{N}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot$ $\text{CO}^2\cdot\text{CH}^2$ $\text{CH}^2\cdot\text{N}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$	236·18	XIV 424	
1851	Octadecan	$\text{C}^{18}\text{H}^{38}$	254·90	I 173	0·777
1852	Octadecylalkohol	$\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}$	270·30	I 431	0·812/59
1853	Octadecylen norm.	$\text{C}^{18}\text{H}^{36}$	252·29	I 226	0·791
1854	Octan norm.	$\text{C}^8\text{H}^{18}$	114·14	I 159	0·702
1855	„ (Diisobutyl)	$(\text{CH}^2)^2\text{CH}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2$ $(\text{CH}^2)^2\text{CH}$	114·14	I 162	0·699
1856	Octylalkohol norm	$\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}$	130·14	I 418	0·827
1857	„,sec.(Methylhexyl- prim. carbinol)	$\text{CH}^2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}^6\text{H}^{13}$	130·14	I 419	0·819
1858	Octylamin norm.	$\text{C}^8\text{H}^{17}\text{NH}^2$	129·16	IV 196	0·777
1859	„ sec.	$\text{CH}^2\cdot\text{CH}\cdot\text{C}^6\text{H}^{13}$ $\text{NH}^2$	129·16	IV 196	0·773
1860	Octylchlorid norm.	$\text{C}^8\text{H}^{17}\text{Cl}$	148·60	I 159	0·880
1861	Octylchlorid sec.	$\text{C}^8\text{H}^{17}\text{Cl}$	148·60	I 160	0·871
1862	Octylen norm.	$\text{C}^8\text{H}^{16}$	112·13	I 221	0·722
1863	„ („,Diisobutylen“)	s. 1004			
1864	Ölsäure	$\text{C}^{17}\text{H}^{33}\cdot\text{CO}^2\text{H}$	282·27	II 463	0·898
1865	Oenanthaldehyd	$\text{C}^8\text{H}^{15}\cdot\text{CHO}$	114·11	I 695	0·825
1866	Oenanthsäure	$\text{C}^8\text{H}^{15}\cdot\text{CO}^2\text{H}$	130·11	II 338	0·918
1867	„ -Anhydrid	$(\text{C}^8\text{H}^{13}\cdot\text{CO})^2\text{O}$	242·21	II 340	0·922
1868	„ -Aethylester	$\text{C}^8\text{H}^{13}\cdot\text{CO}^2\cdot\text{C}^2\text{H}^5$	158·14	II 340	0·872
1869	Opiansäure	$(\text{CH}^2\text{O})^2\text{C}^6\text{H}^2$ $\left\langle \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array} \right.$	210·08	X 990	
1870	Orcin (sym. Dioxy- toluol)	$\text{CH}^2\cdot\text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^2$ $+ \text{H}^2\text{O}$	142·08	VI 882	1·29
1871	„ $\beta$ (Dioxyxylo 1·3·4·6)	$(\text{CH}^2)^2\text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^2$	138·08	VI 918	
1872	Orcin-Phthaleïn	$\text{C}^{22}\text{H}^{16}\text{O}^5$	360·18	XIX 236	
1873	Orsellinsäure (1·3·5·4)	$\text{CH}^2\cdot\text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^2\cdot\text{CO}^2\text{H}$	168·06	X 412	
1874	Orthoameisensäure- aethylester	$\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$	148·18	II 20	0·897
1875	Orthoessigsäureaethyl- ester	$\text{CH}^2\cdot\text{C}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$	162·14	II 129	0·94
1876	Orthokohlensäure- aethylester	$\text{C}(\text{OC}^2\text{H}^5)^4$	192·16	III 5	0·920
1877	Osotriazol (1·2·3·Tri- azol)	$\begin{array}{l} \text{CH:N} \\ \text{CH:N} \end{array} \rangle \text{NH}$	69·05		1·186
1878	Oxaethylamin	$\text{HOCH}^2\cdot\text{CH}^2\cdot\text{NH}^2$	61·06	IV 274	1·022
1879	Oxalessigester	$\text{H}^5\text{C}^2\text{O}^2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}^2$ $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$	188·10	III 782	1·159
1880	Oxalsäure	$\text{HO}^2\text{C}\cdot\text{CO}^2\text{H} + 2\text{H}^2\text{O}$	126·05	II 502	1·53

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl.	150				→ 1181 + 1866	1850
59		w.	+	+	× Ligroin Chlorhydrat (=Novocain) F. 156°	1850a
28	317		×			1851
59	211/15		×			1852
18	179/15					1853
-56	126					1854
fl.	109					1855
-15	196				Ph.-urethan F. 69°	1856
fl.	180				→ Keton (Semcarb. F. 121°)	1857
fl.	180	.			Pikrat F. 112—114° * → Hydrat	1858
fl.	164—174					1859
fl.	180					1860
fl.	173					1861
fl.	123					1862
14	233/15	O	∞	∞	→ 1169	1863
fl.	155	w.	+		Oxim F. 57°. Sp. 195°	1864
-11	223	0.24; -	+		Amid F. 94° Sp. 255°	1866
17	165/15				Spaltung	1867
fl.	188				Spaltung	1868
145	160*	0.25; 1.67	+	+	* zers.	1869
58*	289	l.	s.	s.	V. * aq.-frei × Chlf. F. 107°	1870
163	279	z. ; l.	+	+	II × W. od. Bzl.	1871
176°		O	+	O	Acetyl. F. 227°	1872
<-18	146	+ s. w.	s.	22.2; -	× Eg. * → 1870 Spaltung	1873 1874
fl.	142				Spaltung	1875
fl.	158				Spaltung	1876
22	204	∞	∞	∞	× Ligroin	1877
fl.	171	∞	∞	ca. 1	Bzoyl. F. 188°	1878
fl.	132/24	O	∞	∞	Cu-Salz aq.-frei F. 162°	1879
189*	subl.	8 ; 120	23.7	1.47 **	V * aq.-frei. → 1889 oder Phenylhydr- azinsalz. F. 184° **aber 23.6aq.-frei	1880

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1881	Oxalsaures Ammonium	$C^2O^4(NH^4)^2(+H^2O)$	124.06	II 512	1.501
1882	„ Calcium	$C^2O^4Ca(+H^2O)$	128.07	II 515	2.20
1883	„ Kallium	$C^2O^4K^2(+H^2O)$	166.20	II 513	2.08
1884	„ „ sauer	$C^2O^4HK$	128.11	II 513	2.03
1885	„ „ „ (Kleesalz)	$C^2O^4HK \cdot C^2O^4H^2 + 2H^2O$	254.16	II 513	1.765
1885a	„ Natrium	$C_2O_4Na_2$	133.99	II 513	
1886	„ Silber	$C^2O^4Ag^2$	303.76	II 514	5.03
1887	„ Aethyl	$C^2O^4(C^2H^5)^2$	146.08	II 535	1.082
1888	„ Allyl	$C^2O^4(C^3H^5)^2$	170.08	II 540	1.055
1889	„ Methyl	$C^2O^4(CH^3)^2$	118.05	II 534	1.422
1890	Oxalursäure	$H^2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO$ $CO^2H$	132.05	III 64	
1891	Oxalylchlorid	$C^2O^2Cl^2$	126.92	II 542	1.488
1892	Oxamaethan	$H^2N \cdot CO \cdot CO^2 \cdot C^2H^5$	117.06	II 544	0.808
1893	Oxamid	$H^2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH^2$	88.05	II 545	1.667
1894	Oxamidsäure	$H^2N \cdot CO \cdot CO^2H$	89.03	II 543	
1895	Oxanilid	$(CO \cdot NH \cdot C^6H^5)^2$	240.11	XII 284	
1896	Oxanthron 2,10	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CH^2 \end{array} \right\rangle C^6H^5 \cdot OH$	210.08	VIII 189	
1897	„ 9,10	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CHOH \end{array} \right\rangle C^6H^4$	210.08	VIII 190	
1897a	Oxin s. 1923				
1898	Oxindol	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CH^2 \\ NH \end{array} \right\rangle CO$	133.06	XXI 282	
1899	Oxyaethylamin s. 1878				
1900	Oxyacetophenon o	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} OH \\ CO \cdot CH^3 \end{array} \right\rangle$	136.06	VIII 85	1.130
1901	„ p	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} OH \\ CO \cdot CH^3 \end{array} \right\rangle$	136.06	VIII 87	
1902	Oxyanthrachinon $\alpha$	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C^6H^5 \cdot OH$	224.06	VIII 338	
1903	„ $\beta$	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C^6H^5 \cdot OH$	224.06	VIII 342	
1904	Oxyanthragallol $\alpha$ (1.2.3.5)	$HO \cdot C^6H^3 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C^6H(OH)^3$	272.06	VIII 548	
1905	„ $\beta$ (1.2.3.7)	$HO \cdot C^6H^3 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C^6H(OH)^3$	272.06	VIII 548	
1906	Oxyazobenzol p	$C^6H^5N:N \cdot C^6H^4 \cdot OH$	198.10		
1907	Oxybenzaldehyd o	$HO \cdot C^6H^4 \cdot CHO$	122.05	VIII 31	1.150
1908	„ m	$HO \cdot C^6H^4 \cdot CHO$	122.05	VIII 58	
1909	„ p	$HO \cdot C^6H^4 \cdot CHO$	122.05	VIII 64	
1910	Oxybenzoesäure o s. 2263				
1911	„ m	$HO \cdot C^6H^4 \cdot CO^2H$	138.05	X134	1.473
1912	„ p	$HO \cdot C^6H^4 \cdot CO^2H$ (+H <sup>2</sup> O)	138.05	X149	1.468

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
	*	5·8; — O			IV V lösl. Ss. * bei 180° aq.-frei	1881 1882
	*	33; — 3·84; — 5; 7·15	—; 2·94 O		V VI. * bei 128° aq.- frei	1883 1884 1885
	*	3·2; 6·7 s. w.			* explod. bei 140°	1885a
—41	185	w.	∞	l.	Spaltung	1886
fl.	217	O	+		Spaltung	1887
54	163	w.	+		Spaltung V × CH <sup>3</sup> OH	1888 1889
187		s. w.; —			Spaltung	1890
—12	64	zers.			Spaltung	1891
114		+		+	IV	1892
417*		0·0087 —; w.	s. w.		Spaltung V * im ge- schlossenen Rohr u. vorgeheiztem Bad	1893
210		1·41; zers.	fast O	fast O	× W.	1894
245	>360	—; O	O; w.	O	× Bzl.	1895
204	dest.	w.	s. l.	s. l.		1896
167		O	+		G. lösl. Alkali	1897
126	195/17	—; +	+	+	× W.	1897a 1898
fl.	213		∞	∞	Acetyl × A. F. 89°	1899 1900
108		1; 7,1	s.	s.	× verd. A.	1901
190	subl.		+	l.	Or. × A.	1902
802	subl.	O; +	z.	z.	G. × A. od. Eg	1903
> 850	subl.	w.	+		G. Acetyl. F. 207°	1904
> 880	subl.	w.	×		R. Acetyl. F. 189°	1905
152	zers.	—; s. w.	s.	s.	R.	1906
2	197	z.	∞	∞	Ph-hydraz. F. 142°. Sp. 234/28	1907
108	191/50	—; z.	+	+		1908
115	subl.	w.; z.	+	+		1909
188		0·84; +	—; +	12; —	× W.	1910 1911
210	zers.	0·5; +	s.	12; —	V	1912

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1913	Oxybenzophenon o	$C^6H^4 \begin{matrix} < & OH \\ & CO \cdot C^6H^5 \end{matrix}$	198-08	VIII 155	
1914	„ p	$C^6H^4 \begin{matrix} < & OH \\ & CO \cdot C^6H^5 \end{matrix}$	198-08	VIII 158	
1915	Oxybenzylalkohol o (Saligenin)	$HO \cdot C^6H^4 \cdot CH^2OH$	124-06	VI 891	1-161
1916	„ m	$HO \cdot C^6H^4 \cdot CH^2OH$	124-06	VI 896	
1917	„ p	$HO \cdot C^6H^4 \cdot CH^2OH$	124-06	VI 897	
1918	Oxybuttersäure $\alpha$	$CH^3 \cdot CH^2 \cdot CHO \cdot H \cdot CO^2H$	104-06	III 302	
1919	„ $\beta$ l-	$CH^3 \cdot CHOH \cdot CH^2 \cdot CO^2H$	104-06	III 307	
1920	„ $\gamma$	$CH^2OH \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CO^2H$	104-06	III 311	
1921	Oxycaprinsäure, Diäthoxalsäure s. 884				
1922	„ , Leucinsäure s. 1510				
1923	Oxychinolin o, „Oxin“	$HO \cdot C^6H^3 \begin{matrix} < & CH:CH \\ & N:CH \end{matrix}$	145-06	XXI 91	
1924	„ m	$HO \cdot C^6H^3 \begin{matrix} < & CH:CH \\ & N:CH \end{matrix}$	145-06	XXI 91	
1925	„ p	$HO \cdot C^6H^3 \begin{matrix} < & CH:CH \\ & N:CH \end{matrix}$	145-06	XXI 85	
1926	„ $\alpha$ s. 685				
1927	(Kynurin) $\gamma$	$C^6H^4 \begin{matrix} < & C(OH):CH \\ & N=CH \end{matrix} (+ 3H^2O)$	145-06	XXI 83	
1928	Oxydiphenyl p	$C^6H^5 \cdot C^6H^4 \cdot OH$	170-08	VI 674	
1929	Oxydiphenylamin p	$C^6H^5 \cdot NH \cdot C^6H^4 \cdot OH$	185-10	XIII 444	
1930	Oxyglutarsäure $\beta$	$CH^2 \cdot CHO \cdot CH^2 \cdot CO^2H$ $CO^2H$	148-05	III 443	
1931	Oxyhydrochinon(1-2-4)	$C^6H^3(OH)^3$	126-05	VI 1087	
1932	Oxyisobuttersäure $\alpha$	$(CH^3)^2C(OH) \cdot CO^2H$	104-06	III 313	
1933	„ -nitril s. 22				
1934	Oxyisopropyl-benzoösäure m	$(CH^3)^2C(OH) \cdot C^6H^4 \cdot CO^2H$	180-10	X 271	
1935	„ „ p	$(CH^3)^2C(OH) \cdot C^6H^4 \cdot CO^2H$	180-10	X 272	
1936	$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphthochinon s. 1469				
1937	Oxynaphthoösäure 1-2	$HO \cdot C^{10}H^6 \cdot CO^2H$	188-06	X 331	
1938	„ 1-8	$HO \cdot C^{10}H^6 \cdot CO^2H$	188-06	X 331	
1939	„ 2-1	$HO \cdot C^{10}H^6 \cdot CO^2H$	188-06	X 328	
1940	„ 3-2	$HO \cdot C^{10}H^6 \cdot CO^2H$	188-06	X 333	
1941	Oxyölsäure, Ricinusölsäure	$C^{18}H^{34}O^2$	298-27	III 385	
1942	Oxyphenylaethylamin p	$HO \cdot C^6H^4 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot NH^2$	137-10	XIII 625	
1943	Oxyphenyllessigsäure o	$HO \cdot C^6H^4 \cdot CH^2 \cdot CO^2H$	152-05	X 187	
1944	„ m	$HO \cdot C^6H^4 \cdot CH^2 \cdot CO^2H$	152-06	X 189	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
40	250/560	O	l.	l.	Oxim F. 133°	1913
134	dest.	w. ; +	l.	l.	× verd. A. od. Eg.	1914
86	subl.	6·6; ∞	s.	s.	IV, IIIa × W., Bzl. od. Ae.	1915
67	ca. 300	— ; +	+	+	× Bzl.	1916
124		+	+	+	× W.	1917
43	*	zerfl.			* subl. 60—70° zers. 255—260°	1918
49	dest.*	l.	l.	l.	V unlösl. Bzl. * unter Zers. Dampf- flüchtig. → 830	1919
<—17	*				* i. Vac. flüchtig → 657	1920
						1921
						1922
75	267	w.	+	w.		1923
238	subl.	s. w.	+		× A. abs. Pikrat F. 244°	1924
198	>360	s. w; +	w.	s. w.	× A. abs. Pikrat F. 235°	1925
						1926
201	>300*	0·47; +	+	w.	V * zers.	1927
165	305—308	— ; +	l.	l.	× verd. A.	1928
70	330	s. w. ; +	+	+	× W.	1929
95		s.	s.	w.		1930
141		s.	s.	s.	V	1931
79	212	s.	s.	s.	subl. ab 50°. × Bzl. dampfflüchtig	1932
						1933
123		×				1934
155		×	s.	s.	VI	1935
						1936
187		O ; w.	×	×		1937
169		l.	s.	s.	× Ae.	1938
156		s. w	s.	+	× verd. A.	1939
216		— ; w.	+	+	lösl. Bzl., Chlf. IV × W.	1940
4	250/15*		∞	∞	*zers. + HNO <sup>3</sup> → Isomer F. 53° ×	1941
160	180/8	1·05; +	— ; 10		× Bzl.	1942
137		+		×		1943
129		s.	s.	s	× Bzl. + LigroIn	1944

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1945	Oxyphenylelessigsäure p	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}^2\text{H}$	152.05	X190	
1946	Oxyphthalsäure				
	$\text{CO}^2\text{H}\cdot\text{CO}^2\text{H}\cdot\text{OH} = 1\cdot2\cdot3$	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})^2$	182.05	X498	
1947	„ 1·2·4	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})^2$	182.05	X499	
1948	„ 1·3·2 (Oxyisophthalsäure)	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})^2$ (+H <sup>2</sup> O)	182.05	X501	
1949	„ 1·3·4 (Oxyisophthalsäure)	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})^2$	182.05	X502	
1950	„ 1·3·5 (Oxyisophthalsäure)	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})^2$	182.05	X504	
1951	„ 1·4·2 (Oxyterephthalsäure)	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})^2$	182.05	X505	
1952	Oxypyridin α (Pyridon)	$\text{C}^5\text{H}^4\text{N}(\text{OH})$	95.05	XXI 43	
1953	„ γ „	$\text{C}^5\text{H}^4\text{N}(\text{OH})$	95.05	XXI 48	
1954	„ β	$\text{C}^5\text{H}^4\text{N}(\text{OH})$	95.05	XXI 46	
1955	Oxystearinsäure t	$\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2$	300.29	III 1865	
1955a	3-Oxy-thionaphthen	$\text{C}^8\text{H}^6\left\langle\begin{array}{c} \text{C}(\text{OH}) \\ \text{S} \end{array}\right\rangle\text{CH}$	150.12	XVII 119	
1956	Oxytoluylsäure (Kresotinsäure)				
	$\text{CO}^2\text{H}\cdot\text{CH}^3\cdot\text{OH} = 1\cdot2\cdot6$	$\text{CH}^3\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})\cdot\text{CO}^2\text{H}$	152.06	X 217	
1957	„ 1·2·3	$\text{CH}^3\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})\cdot\text{CO}^2\text{H}$	152.06	X 214	
1958	„ 1·2·5	$\text{CH}^3\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})\cdot\text{CO}^2\text{H}$	152.06	X 215	
1959	„ 1·2·4	$\text{CH}^3\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})\cdot\text{CO}^2\text{H}$ (+1/2H <sup>2</sup> O)	152.06	X 214	
1960	„ 1·3·2	$\text{CH}^3\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})\cdot\text{CO}^2\text{H}$	152.06	X 220	
1961	„ 1·3·6	$\text{CH}^3\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})\cdot\text{CO}^2\text{H}$	152.06	X 227	
1962	„ 1·3·5	$\text{CH}^3\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})\cdot\text{CO}^2\text{H}$	152.06	X 227	
1963	„ 1·3·4	$\text{CH}^3\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})\cdot\text{CO}^2\text{H}$	152.06	X 225	
1964	„ 1·4·2	$\text{CH}^3\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})\cdot\text{CO}^2\text{H}$	152.06	X 233	
1965	„ 1·4·3	$\text{CH}^3\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})\cdot\text{CO}^2\text{H}$	152.06	X 237	
1966	Palmitinsäure	$\text{C}^{15}\text{H}^{31}\cdot\text{CO}^2\text{H}$	256.26	II 370	0.853 bel 62°
1967	Palmitonitril	$\text{C}^{15}\text{H}^{31}\text{CN}$	237.26	II 375	0.822 bel 81°
1968	Papaverin	$\text{C}^{20}\text{H}^{21}\text{O}^4\text{N}$	339.18		1.817
1969	Parabansäure	$\text{CO}\left\langle\begin{array}{c} \text{NH}\cdot\text{CO} \\ \text{NH}\cdot\text{CO} \end{array}\right\rangle + \text{H}^2\text{O}$ $\text{CH}^2\text{—CH}\cdot\text{CO}^2\text{H}$	182.05		
1970	Paraconsäure	$\text{O—CO—CH}^2$ $(\text{CH}^2\cdot\text{CHO})^2$	130.05	XVIII 371	
1971	Paraldehyd	$(\text{CH}^2\cdot\text{CHO})^2$	132.10	XIX 385	0.994
1972	Paraldol	$(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$	176.18	I 825	
1973	Parvotin	$\text{C}^8\text{H}^{12}\text{N}$	135.11		
1974	„ Diaethylpyridin N·C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ·C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> =1·2·4	$\text{C}^8\text{H}^{12}\text{N}$	135.11	XX 253	0.934

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
148	subl.	z.; s.	s.	s.	× W.	1945
150	*	20; —	s.	s.	× W. * → Anhydrid	1946
204	*	3·08; —	s.	z.	× W. * → Anhydrid	1947
244*		0·14; 3	+	+	s. lösl. Aceton * + Krystallw. F. 299°.	1948
310	zers.	0·03; 0·645	s.	+	Methylester F. 96°	1949
288	subl.	s. w.; 18·5	+	+	Methylester F. 159°	1950
> 330	subl.	—; w.		+	Methylester F. 94	1951
106	280	s.	s.	z.	× Bzl.	1952
148*	> 350	100; —	+	fast O	V. * mit Krystallw. F. 67°	1953
129	dest.	+	+		× Bzl.	1954
84			8·8; —	2·3; —	× A.	1955
71	* zers.	w.; +	+	+	* dampfflüchtig	1955a
168	*	0·14; +	s.	s.	× W. * dampfflüchtig	1956
145					× W. Methylester F. 75°	1957
183	subl.	—; +	s.	s.	× W.	1958
177		w.; +	s.	s.	× W.	1959
163	*	s. w.; +	s.	s.	× W. * dampfflüchtig	1960
151	subl.	w.; +	s.	s.	× W.	1961
208	subl.	z.			× W.	1962
172		w.; +	+	+	× W.	1963
177	subl.	+	s.		× W. od. A V	1964
206	subl.	w.; +	+	+	× W.	1965
62	215/15	O	9·2; +	+		1966
31	196/15				Spaltung	1967
147		fast O	—; l.	0·387; —	VI × Ae. + A.	1968
		4·76; —		O	V	1969
57	*	s.			* → 809	1970
12	124	12·5	∞	∞	→ 5	1971
80—90	90/15	l.	26·4; —	5; —	VI.	1972
						1973
	188	w.	+		Plkrat F. 98—100°	1974

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
1975	Parvotin-Dimethyl- aethylpyridin	$C^8H^{12}N$	135.11	XX 253	0.916
1976	N·CH <sup>3</sup> ·C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> = 1.2.6.4 Pelargonsäure	$C^8H^{17}·CO^2H$	158.14	II 352	0.907
1977	„ -Aethylestre	$C^8H^{17}O^2·C^2H^5$	186.18	II 353	0.866
1978	Pentaacetylglykose	$C^8H^2O(O·C^2H^3O)$	390.18	II 159	
1978 a	Pentabromaceton	$CBr^3·CO·CHBr^3$	452.61	I 659	
1979	Pentabrombenzol	$C^6HBr^5$	472.61	V 215	
1980	Pentachloraethan	$C^2HCl^5$	202.81	I 87	1.709
1981	Pentachloranilin	$C^6Cl^5(NH^2)$	265.82	XII 631	
1982	Pentachlorbenzol	$C^6HCl^5$	250.81	V 206	1.834
1983	Pentaerythrit	$C(CH^2OH)^4$	136.10	I 528	
1983 a	Pentaerythrit-Tetra- nitrat	$C(CH^2·ONO^2)^4$	316.10	I 528	
1984	Pentaglycerin	$CH^2C(CH^2OH)^3$	120.10	I 520	
1985	Pentamethylanilin	$C^6(CH^3)^5NH^2$	168.14	XII 1182	
1986	Pentamethylaethol s. 1306				
1987	Pentamethylbenzol	$C^6H(CH^3)^5$	148.13	V 443	1.706
1988	Pentamethylenbromid	$BrCH^2·(CH^2)^3·CH^2Br$	229.92	I 131	0.887
1989	Pentamethylen-diamin (Cadaverin)	$NH^2·CH^2·(CH^2)^3·CH^2$ $NH^2$	102.18	IV 266	
1990	Pentamethylphenol	$C^6(CH^3)^5OH$	164.13	VI 551	
1991	Pentamethylrosanilin	$C^2^4H^2^5ON^3$	375.26	XIII 755	
1992	Pentan norm.	$CH^2·(CH^2)^3·CH^3$	72.10	I 130	0.628
1993	„ tert.	$C(CH^3)^4$	72.10	I 141	
1994	Perchloraethan s. 1313				
1995	Perchloraether	$(C^2Cl^5)O$	418.60	II 210	1.900
1996	Perchlormethylmer- captan	$CCl^3·SCl$	185.91	III 136	1.695
1996 a	Perylen	$C^{20}H^{12}$ s. S. 236	252.10	* V 363	
1997	Phellandren $\alpha$	$CH^3·C \begin{matrix} \swarrow CH:CH \\ \searrow CH·CH^2 \end{matrix} > CH·CH(CH^3)^2$	136.13	V 129	0.844
1998	Phellandren $\beta$	$CH^2·C \begin{matrix} \swarrow CH : CH \\ \searrow CH^2 CH^2 \end{matrix} > CH·CH(CH^3)^2$	136.13	V 131	0.852
1999	Phenacetin (1.4)	$C^8H^9O·C^2H^5·NH·CO·$ $CH^3$	179.11	XIII 461	
2000	Phenacylbromid s. 584				
2001	Phenanthren	$C^8H^4·CH$ $C^8H^4·\dot{C}H$ $HO·C^8H^3·CH$	178.08	V 667	1.063 100
2002	Phenanthrol 2	$HO·C^8H^3·CH$ $ $ $C^8H^4·CH$ $ $ $HO·C^8H^3·CH$ $ $ $C^8H^4·CH$	194.08	VI 704	
2003	„ 3	$HO·C^8H^3·CH$ $ $ $C^8H^4·CH$ $ $ $HO·C^8H^3·CH$ $ $ $C^8H^4·CH$	194.08	VI 705	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl. 12	186 254	1:32; O +	+		Pikrat F. 119° langsam dampfflüchtig Amid F. 99°	1975 1976
fl. 111 75	227 •	0:15; — O	+ s.	2:78; — s.	Spaltung Spaltung IV × verd. Essigs. * m. W.-dampfflüchtig × Bzl.; Eg. + Cl <sup>2</sup> + AlCl <sup>3</sup> → 1313 od. + alkoh. KOH → 2341	1977 1978 1978 a
160 <—18	subl. 159		—; w.	w.		1979 1980
232 85 ca. 253	276—277	5:55; —	O × +;	+	× A. lösl. CS <sup>2</sup> , Bzl. Tetranitrat × Aceton + A. F. 138—140° × Aceton	1981 1982 1983
138			w.	w.		1983 a
199 151	subl. 278	s. —; O	s. +	O +	× A. abs. V × verd. A.	1984 1985 1986
53 —35 fl.	230 220 179		s. l.		+ 326 → 2079 Bzoyl. F. 130°	1987 1988 1989
125	267		×			1990
—180 —20	36 10	O	+	O	R.-Br.	1901 1992 1993
69 fl.	• 149	O			* → 1313 + 2507 G.	1994 1995 1996
264	subl. > 350		s. w.	s. w.	× Eisessig	1996 a
fl.	61/11				+ N <sup>2</sup> O <sup>3</sup> in Ligroin → 2 Nitrite: α F. 112°, β F. 105°	1997
fl.	57/11				desgl. → 2 Nitrite: α F. 102°, β F. 97°	1998
135		0:067; 1:2	6:25	1:5; —	V	1999
100	340	O	2:6; 10:0	+	V subl. ab 96°	2000 2001
168		w.	l.	l.	× Ligroin	2002
122		O; w.	l.	l.	× verd. A. od. Ligroin	2003

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2004	Phenanthrol 4	$\begin{array}{c} \text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CH} \\   \\ \text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CH} \\   \\ \text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CH} \\   \\ \text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{C}\cdot\text{OH} \end{array}$	194-08	VI 706	
2005	„ 9	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CH} \\   \\ \text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{C}\cdot\text{OH} \end{array}$	194-08	VI 706	
2005a	Phenanthrolin o		170-05	XXIII 227	
2006	Phenanthrenchinon	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CO} \\   \\ \text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CO} \end{array}$	208-06	VII 796	1-405
2007	Phenanthrenhydrochinon	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{C}\cdot\text{OH} \\   \\ \text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{C}\cdot\text{OH} \end{array}$	210-08	VI 1035	
2008	Phenazin	$\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C}^6\text{H}^4$	180-08	XXIII 223	
2009	Phenazon o	$\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{C}^6\text{H}^4 \\ \vdots \\ \text{N}\cdot\text{N}$	180-08	XXIII 222	
2010	Phenetidin o	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{O}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{NH}^2$	137-10	XIII 359	
2011	„ m	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{O}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{NH}^2$	137-10	XIII 404	
2012	„ p	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{O}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{NH}^2$	137-10	XIII 436	1-061
2013	Phenetol	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{O}\cdot\text{C}^6\text{H}^5$	122-08	VI 140	0-967
2014	Phenochinon	$\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{O}^2\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{OH}$	296-18	VII 615	
2015	Phenol, Carbonsäure	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{OH}$	94-05	VI 1101	0-060/41
2016	Phenolcarbonat	$\text{CO}(\text{OC}^6\text{H}^5)^2$	214-08	VI 158	
2017	Phenolphthaleïn	$\text{O}-\text{C}(\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{OH})^3$	318-11	XVIII 143	
2018	Phenolphthalin	$\begin{array}{c} \text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4 \\   \\ \text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{OH})^2 \end{array}$	320-18	X 455	
2019	Phenolsulfosäure o	$\text{CO}^2\text{H}$	174-12	XI 234	
2020	„ p	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{SO}^2\text{H}$	174-12	XI 241	
2021	Phenoltricarbonsäure (2-1-3-5) Oxytrimesinsäure	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^2(\text{CO}^2\text{H})^3$	226-05	X 580	
2022	Phenoxazin	$\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \vdots \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{C}^6\text{H}^4$	183-08		
2023	Phenthiazin	$\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \vdots \\ \text{S} \end{array} \right\rangle \text{C}^6\text{H}^4$	199-15		
2024	Phenylacetaldehyd	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CHO}$	120-06	VII 292	1-027
2025	Phenylacetylen	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{C}\cdot\text{CH}$	102-05	V 511	0-929
2026	Phenylacridin 9	$\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{C}\cdot\text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \right\rangle \text{C}^6\text{H}^4$	255-11	XX 514	
2027	Phenylaethersalicyls.	$\text{C}^6\text{H}^5\text{OC}^6\text{H}^4\cdot\text{CO}^2\text{H} [\text{o}]$	214-08	X 65	
2028	Phenylaethylalkohol prim.	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\text{OH}$	122-08	VI 478	1-034
2029	„ sek.	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}^2$	122-08	VI 475	1-013
2030	Phenylaethylamin α	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}\cdot\text{NH}^2$	121-10	XII 1092	0-940
2031	„ β	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\   \\ \text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\cdot\text{NH}^2 \end{array}$	121-10	XII 1098	0-958

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
108		O	+			2004
153		O	l.	l.	× Ligroin	2005
117		w.	+	w.	Rotfärbung m. Fe <sup>++</sup>	2005a
207	> 860*	× 2; w.	w.	+	Or. lösl. Bzl., Eg. * subl.	2006
147	zers.	—; z.	s.	s.	lösl. Bzl.	2007
171	> 860	s. w.	2; +	w.	G.	2008
156	> 860	O	+	+	G. lösl. Bzl.	2009
< - 21 fl.	228		+		Acetyl. F. 79°	2010
	180 bis 205/100		+		Acetyl. F. 97°	2011
2	259		+		→ 1999	2012
- 89	168		+			2013
71	subl.	z.	+	+	R.	2014
41	181	6; ∞	∞	∞	IV Bzoyl. F. 68°.	2015
78	806	O	×	—; l.	Sp. 314° Spaltung	2016
253		—; w.	—; s.	+	IV Lsg. in Alkali rot	2017
225		0.02; —			× verd. A.	2018
ca. 50	zers.	+				2019
		+	+		Amid F. 176°	2020
zers.		0.5; +	+; —	w.	Aethylester F. 83°	2021
148	subl.		s.	s.	lösl. Bzl.	2022
180	subl. *		w.	w.	lösl. Bzl. × A. * bei 371°	2023
fl.	99/21	+			Ph.-hydraz. F. 58° Semicarbaz. F. 152°	2024
fl.	142				CuI-Verb.	2025
181	404	O	w; +	+	V G. × Bzl.	2026
113	355	O; w.	s.	s.	× verd. A.	2027
fl.	219	z.	+		Ph.-urethan F. 79°	2028
fl.	204	O	∞	∞	Ph.-urethan F. 94°	2029
fl.	187	4.17; —	∞	∞	Bzoyl. rac. F. 120° akt. F. 126°	2030
< - 18	198	z.	s.	s.	Bzoyl. F. 116° × A.	2031

L. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2032	Phenylalanin $\alpha$	$C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot \overset{\overset{CO^2H}{ }}{CH} \cdot NH^2$	165·10	XIV 498	
2033	„ $\beta$	$C^6H^5 \cdot \overset{\overset{CO^2H}{ }}{CH} \cdot NH^2$	165·10	XIV 493	
2034	$\beta$ -Phenylamino-aethyl-alkohol	$C^6H^5 \cdot NH \cdot \overset{\overset{CH^2 \cdot CO^2H}{ }}{CH^2} \cdot \overset{\overset{CH^2OH}{ }}{CH^2} \cdot C^6H^5$	137·10	XII 182	1·11
2035	Phenylanthracen 9	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} C \\   \\ CH \\   \\ CO \end{array} \right\rangle C^6H^4$	254·11	V 725	
2036	Phenylanthron 9	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} N \\   \\ CH \\   \\ CO \end{array} \right\rangle C^6H^4$	270·11	VII 524	
2037	Phenylbenzimidazol 2	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} N \\   \\ NH \end{array} \right\rangle C \cdot C^6H^5$	194·10	XXIII 230	
2038	Phenylbenzothiazol 2	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} N \\   \\ S \end{array} \right\rangle C \cdot C^6H^5$	211·15		
2039	Phenylbenzoxazol 2	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} N \\   \\ O \end{array} \right\rangle C \cdot C^6H^5$	196·08		
2040	Phenylbuttersäure $\gamma$	$C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot \overset{\overset{CO^2H}{ }}{CH^2} \cdot CH^2$	164·10	IX 539	
2041	Phenylcarbaminsäure-aethylester	$C^6H^5 \cdot NH \cdot COOC^2H^5$	165·10	XII 320	1·106
2042	Phenylchinolin o	$C^6H^5 N \cdot C^6H^5$	205·10	XX 484	
2043	„ p	$C^6H^5 N \cdot C^6H^5$	205·10	XX 483	1·194
2044	„ $\alpha$	$C^6H^5 N \cdot C^6H^5$	205·10	XX 481	
2045	Phenylcrotonsäure $\beta$ , Phenylmethacryl-säure	$C^6H^5 \cdot CH : C \cdot CH^2 \cdot \overset{\overset{CO^2H}{ }}{CO^2H}$	162·08	IX 615	
2046	Phenylcyanamid	$C^6H^5 \cdot NH \cdot CN$ (+ $\frac{1}{2}$ , H $^2$ O)	118·06	XII 368	
2047	Phenyldisulfid	$C^6H^5 \cdot S \cdot S \cdot C^6H^5$	218·22	VI 323	
2048	Phenyldisulfoxyd	$C^6H^5 \cdot SO \cdot SO \cdot C^6H^5$	250·22	VI 324	
2049	Phenyliditolylmethan p	$(CH^3 \cdot C^6H^4)^2 : CH \cdot C^6H^5$	272·16	V 712	
2050	Phenylendiamin o	$C^6H^4 (NH^2)^2$	108·08	XIII 6	
2051	„ m	$C^6H^4 (NH^2)^2$	108·08	XIII 33	1·185
2052	„ p	$C^6H^4 (NH^2)^2$	108·08	XIII 61	
2053	Phenylendlessigsäure o	$C^6H^4 (CH^2 \cdot CO^2H)^2$	194·08	IX 274	
2054	Phenylennaphthylen-oxyd $\beta\beta$ , Brasan	$C^6H^4 \cdot \overset{\overset{CO^2H}{ }}{C} \cdot C^6H^4$	218·08	XVII 84	
2055	Phenyllessigsäure	$C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CO^2H$	136·06	IX 431	1·23
2056	Phenylglykosazons. 1279				
2057	Phenylglycin	$C^6H^5 \cdot NH \cdot CH^2 \cdot CO^2H$	151·08	XII 468	
2058	Phenylglycincarbons. o	$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO^2H \\   \\ NH \cdot CH^2 \cdot CO^2H \end{array} \right\rangle$	195·08	XIV 348	
2059	Phenylglyoxal	$C^6H^4 \cdot CO \cdot CH(OH)^2$	152·06	VII 670	
2060	Phenylglyoxylsäure s. 489				

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
264	*	w.	—; w.	O	* → z. T. 2030	2032
231	*	w; +	w; +	fast O	V × W* → 2679	2033
fl.	286	s. w.	+	+		2034
152	417		—; s.	—; s	× A.	2035
141—144	zers.	O	—; +	s.	G.	2036
291		w.	+		IV × Eg.	2037
114	360	O	w.	+		2038
103	> 360	O	+	+		2039
51	290	—; z.	+	+	× W. Amid F. 84° × W.	2040
52	238	fast O; —	l.	l.	× W.	2041
fl.	270 bis 276/80		+	+	lösl. Bzl. Pikrat F. 210°	2042
110	260/77	s. w.	×	×	IV	2043
83	363	w.	—; +	+	× verd. A.	2044
74	288	—; 0-12		s.	Dibromid F. 136°	2045
47		w.	s.	s.	× Ae. → 2090	2046
60	192/15	O	+	s.	→ 482	2047
45		O	—; +	+	V × A. → 482	2048
55			+	s.	× Methylalkohol	2049
103	256	w; s	s.	s.	II × W od Chlf.	2050
63	283	s.	s.	s.	IV Acetyl F. 191°	2051
147	267	l; z.	s.	s.	V × W. od. Ae.	2052
150		w.; +	+	+		2053
202			+			2054
76	266	w.; +	+	+	Amid F. 155°	2055
126	*	+	w.	s. w.	G. * zers. → 1588	2056
218		—; +	+	+	unlös. Chlf., Bzl.	2057
91	120/50 *	2-86; —	+	+	+ Alkali → 1533 * aq.-frel (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> -CO-CHO)	2058
						2059
						2060

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2061	Phenylharnstoff	$C^6H^5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH^2$	136.08	XII 346	
2062	Phenylhydracrylsäure $\beta$	$C^6H^5 \cdot CHOH \cdot CH^2 \cdot CO^2H$	166.08	X 249	
2063	Phenylhydrazin	$C^6H^5 \cdot NH \cdot NH^2$	108.08	XV 67	1.098
2064	Phenylhydroxylamin $\beta$	$C^6H^5 \cdot NHOH$	109.06	XV 2	
2065	Phenylisocrotonsäure	$C^6H^5 \cdot CH : CH \cdot CO^2H$	162.08	IX 612	
2066	Phenylisocyanat	$C^6H^5 \cdot N : CO$	119.05	XII 437	1.095
2067	Phenylmethylcarbinol	$C^6H^5 \cdot CHOH \cdot CH^2$	122.08	VI 475	1.018
2068	Phenylmethylpyrazolon ion	$CH^2 \cdot CO \cdot N \cdot C^6H^5$	174.10	XXIV 20	
2069	Phenylmilchsäure $\beta$	$C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CHOH \cdot CO^2H$	166.08	X 256	
2070	„ $\alpha$ s. 382				
2071	Phenyl-naphthalin $\alpha$	$C^{10}H^7 \cdot C^6H^5$	204.10		
2072	„ $\beta$	$C^{10}H^7 \cdot C^6H^5$	204.10	V 687	
2073	Phenyl-naphthylamin $\beta$	$C^{10}H^7 \cdot NH \cdot C^6H^5$	219.11	XII 1275	
2074	„ $\alpha$	$C^{10}H^7 \cdot NH \cdot C^6H^5$	219.11	XII 1224	
2075	Phenylnitramid	$C^6H^5 \cdot NH \cdot NO^2$	138.06	XVI 661	
2076	Phenylloxycrotonsäure $\alpha$	$C^6H^5 \cdot CH \cdot CO^2H$	178.08	X 308	
2077	Phenylphosphin	$C^6H^5 \cdot PH^2$	110.10	XVI 757	1.001
2078	Phenylphosphinsäure	$C^6H^5 \cdot PO(OH)^2$	158.10	XVI 803	1.475
2079	Phenylpiperidin N-	$CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot \dot{N} \cdot C^6H^5$	161.18	XX 22	
2080	Phenylpropionsäure	$C^6H^5 \cdot C^2 \cdot CO^2H$	146.05	IX 638	
2081	Phenylpropionsäure s. 1347 u. 1368				
2082	Phenylpropylalkohol prim.	$C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot OH$	136.10	VI 503	1.008
2083	„ sek.	$C^6H^5 \cdot CHOH \cdot CH^2 \cdot CH^2$	136.10	VI 502	0.992
2084	Phenylpropylketon	$C^6H^5 \cdot CO \cdot C^2H^5$	148.10	VII 818	1.001
2085	Phenylpyridin $\alpha$	$C^6H^5 \cdot N \cdot C^6H^5$	155.08	XX 424	> 1
2086	„ $\beta$	$C^6H^5 \cdot N \cdot C^6H^5$	155.08	XX 424	> 1
2087	„ $\gamma$	$C^6H^5 \cdot N \cdot C^6H^5$	155.08	XX 424	
2088	Phenylsenföhl	$C^6H^5 \cdot N : CS$	135.12	XII 463	1.129
2089	Phenylsulfid	$(C^6H^5)^2S$	186.15	VI 299	1.12
2090	Phenylthioharnstoff	$C^6H^5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH^2$	152.15	XII 388	1.33
2091	Phenyltolylketon o	$CH^3 \cdot C^6H^4 \cdot CO \cdot C^6H^5$	196.10	VII 439	
2092	„ p	$CH^3 \cdot C^6H^4 \cdot CO \cdot C^6H^5$	196.10	VII 440	1.088
2093	Phenylurethan s. 2041				
2094	Phenylzimtsäure $\alpha$ (Stilbencarbonsäure)	$C^6H^5 \cdot CH : C \cdot C^6H^5 \cdot CO^2H$	224.10	IX 691	
2095	Phloretin	$C^{14}H^{14}O^2$	274.11	VIII 498	
2096	Phloridzin	$C^{14}H^{14}O^{10} (+ 2H^2O)$	446.27		1.429

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
147	160*	w.; l.	l.	w.	V * zers. → 1143 + 1294	2061
98	180*	s.; ∞	s.		* → 2679	2062
20	244	w.; +	∞	∞	V Oxalat F. 184° od. → 59	2063
81	zers.	2; 10	s.	s.	+ Cr(O) <sup>3</sup> → 1812	2064
86	802	O; w.	s.	s.	Dibromid F. 138°	2065
fl.	166	zers.	*		* → 2041	2066
fl.	204	O	∞	∞	→ 29; Ph.-urethan F. 94°	2067
127	191/17	O; 2	+	s. w.	V	2068
97	> 30*	×			* → 221 + 2022	2069
ca. 45	325		l.	l.	→ 492	2070
102	847		—; +	+	dampfflüchtig	2071
108	896		w.; +	w.; +	IV × CH <sup>3</sup> OH	2072
62	226/13		s.	s.		2073
46	98*	w.; —	s.		× Ligroin. * zers.	2074
137		w.; s.		w.		2075
fl.	161				→ 2078	2076
158	zers.	23·5; +	+	+	IV	2077
fl.	257		s.	s.	Pikrat F. 148°	2078
186	subl.	—; +	s.	s.	× W. od. OS <sup>3</sup>	2079
fl.	235	23·5; —	∞	∞	Ph.-urethan F. 47°	2080
fl.	211				→ 161	2081
8	229		∞	∞	Semicarb. F. 188°	2082
fl.	268—270	O	+	+	Pikrat F. 175°	2083
fl.	270	O	+	+	Pikrat F. 161—163°	2084
77	275	—; z.			× W. Pikrat F. 195°	2085
—21	219	O	+	+	→ 2090 od. 1149	2086
fl.	296	O	—; s.	∞	∞ Bzl. → 2308	2087
154	zers.	0·25; 5·9	z.			2088
<—18	316				Oxlm syn. F. 69°, anti. F. 105°	2089
59	827		w.; —	s.	III u. V Oxlm syn. F. 115°, anti F. 153°	2090
172	subl.	w.; z.	+	+	× Ligroin (1:15)	2091
253—255		—; s. w.	∞	s. w.	∞ Eg.	2092
108*	*	—; +	+	s. w.	* aq.-frel bei 170° zers.	2093

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2097	Phloroglucin (1·8·5)	$C^6H^3(OH)^3 (+ 2H^2O)$	126·05	VI 1092	
2098	„ -Trioxim	$C^6H^3(NO^2H)^3$	171·10	XV 34	
2099	Phloroglucintricarbon- säureaethylester	$C^6(OH)^3(CO^2C^2H^3)^3$	342·14		
2100	Phloroglucit	$CHOH \cdot CH^2 \cdot CHOH$ $\dot{C}H^2 \cdot CHOH \cdot \dot{C}H^2$ $(CH^2)^2C:CH \cdot CO$	132·10	VI 1068	
2101	Phoron	$(CH^2)^2C:\dot{C}H$	138·11	I 751	0·885
2102	Phosgen	$COCl^2$	98·92	III 19	1·42
2103	Phosphobenzol	$C^6H^3P:C^6H^3$	216·16	XVI 824	
2104	Phthalaldehyd o	$C^6H^4(CHO)^2$	134·05	VII 674	
2105	„ (Iso-) m	$C^6H^4(CHO)^2$	134·05	VII 675	
2106	„ (Terc-) p	$C^6H^4(CHO)^2$	134·05	VII 675	
2107	Phthalamidsäure o	$C^6H^4 \begin{matrix} \langle CO^2H \\ CONH^2 \end{matrix}$	165·06	IX 809	
2108	Phthalan (o-Xylylen- oxyd)	$C^6H^4 \begin{matrix} \langle CH^2 \\ CH^2 \end{matrix} \rangle O$	120·06	XVII 51	1·098
2109	Phthalanil	$C^6H^4 \begin{matrix} \langle CO \\ CO \end{matrix} \rangle N \cdot C^6H^5$	228·08	XXI 464	
2110	Phthalazin	$C^6H^4 \begin{matrix} \langle CH:N \\ CH:N \end{matrix}$	130·06	XXIII 174	
2111	Phthalid	$C^6H^4 \begin{matrix} \langle CH^2 \\ CO \end{matrix} \rangle O$	134·05	XVII 310	
2112	Phthallimid	$C^6H^4 \begin{matrix} \langle CO \\ CO \end{matrix} \rangle NH$	147·05	XXI 458	
2113	Phthallimidin	$C^6H^4 \begin{matrix} \langle CH^2 \\ CO \end{matrix} \rangle NH$	133·06	XXI 285	
2114	Phthalonsäure (o)	$C^6H^4 \begin{matrix} \langle CO \cdot CO^2H \\ CO^2H \end{matrix}$	194·05	X 857	
2115	Phthalophenon	$(C^6H^5)^2C \cdot C^6H^4$	286·11	XVII 391	
2116	Phthalsäure o	$C^6H^4 \begin{matrix} \dot{O} \cdot CO \\ (CO^2H)^2 \end{matrix}$	166·05	IX 791	1·59
2117	„ -Aethyl- ester o	$C^6H^4 \begin{matrix} \dot{O} \cdot CO \\ (CO^2C^2H^3)^2 \end{matrix}$	222·11	IX 798	1·118
2118	„ -Anhydrid o	$C^6H^4 \begin{matrix} \langle CO \\ CO \end{matrix} \rangle O$	148·03	XVII 469	1·527
2119	„ -Diamid o	$C^6H^4 \langle CONH^2 \rangle^2$	164·08	IX 814	
2120	Phthalylchlorid o	$C^6H^4 \langle COCl \rangle^2$	202·95	IX 805	1·409
2121	„ m	$C^6H^4 \langle COCl \rangle^2$	202·95	IX 834	
2122	„ p	$C^6H^4 \langle COCl \rangle^2$	202·95	IX 844	
2123	Physostigmin s. 1180				
2124	Phytol	$C^{10}H^{16}O$	296·32	I 453	0·854
2125	Piazthiol	$C^6H^4 \begin{matrix} \langle N \\ N \end{matrix} \rangle S$	136·12		
2126	Picolin $\alpha$	$C^5H^4N \cdot CH^3$	93·06	XX 234	0·946

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
218*	subl.	×	+	+	IV. * aq.-frei	2097
155*		s. w.	s. w.		× Aceton. lösl. Ss. od. Alkalien * explod.	2098
104		O	w.	s.	lösl. Chlf., × verd. A.	2099
184		+	+	O	III	2100
28	197				Tetrabromid F. 88°	2101
—118	8	w.	zers.		s. lösl. Bzl. etc., Eg. Bei Einleiten in 1019 → 2367	2102
149		O	O	O	G. lösl. heiß Bzl.	2103
56		+; 1.4	s.	s.	m. Alkali → 2111	2104
80		w.	s.	s.	Dioxim F. 180° × A.	2105
116	245	0.02; 1.66	s.	+		2106
148	*	+	+	w.	* → 2112	2107
fl.	192	O				2108
205	subl.	O	×			2109
91	175/17	s.	+	×	Pikrat P. 209°	2110
73	290	s.w.; +	s.	s.		2111
238	subl.	0.04; 0.4	+; 5	—; +	lösl. sd. Eg.	2112
150	337	+	s.	s.		2113
145		115; +	+	+	× Bzl. + A.	2114
115	419—428		×			2115
ca. 203	zers.	0.8; 18	12; —	0.68; —	V → 2118	2116
fl.	298	z. w.	+		Spaltung	2117
128—131	285	+			IV subl. × Bzl.	2118
219	*	s. w.; —	s. w.; —		* → 2112	2119
12	281				Spaltung	2120
41	276				→ Der. wie 1452	2121
78	259				→ Der. wie 2320	2122
						2123
1.	145/0.03		∞	∞		2124
44	206		+	+		2125
fl.	129				HCl-HgCl <sup>2</sup> -Verb. F. 153°	2126

Lat. Nr	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2127	Picolin $\beta$	$C^6H^4N\ CH^2$	93.06	XX 239	0.958
2128	„ $\gamma$	$C^6H^4N\cdot CH^2$	93.06	XX 240	0.974
2129	Picolinsäure ( $\alpha$ )	$C^6H^4N\cdot CO^2H$	123.05	XXII 33	
2130	Pikramid 1.2.4.6	$NH^2\cdot C^6H^2(NO^2)^2$	228.06	XI 768	1.762
2131	Pikraminsäure (4.6.2.1)	$(NO^2)^2\cdot C^6H^2(NH^2)OH$	199.06	XIII 394	
2132	Pikrinsäure (1.2.4.6)	$HO\cdot C^6H^2(NO^2)^2$	229.05	VI 265	1.767
2132a	Pikrolonsäure	$H^2C=C=N$ $O^2N\dot{C}H\cdot CO > N\cdot C^6H^4\cdot NO^2$	264.06	XXIV 51	
2133	Pikrylchlorid (1.2.4.6)	$Cl\ C\ H^2(NO^2)^2$	247.50	V 273	
2134	Pimelinsäure	$H_2O^2C\ (CH^2)^2\cdot CO^2H$	160.10	II 670	
2135	Pinakolin	$CH^2\cdot CO\cdot C(CH^2)^2$	100.10	I 694	0.811
2136	Pinakolinalkohol	$CH^2\cdot CHOH\cdot C(CH^2)^2$	102.11	I 412	0.813
2137	Pinakon	$(CH^2)^2C(OH)\cdot C(OH)(CH^2)^2$	118.11	I 487	0.967
2138	Pinen	$CH^3\cdot C \begin{array}{l} \text{---} CH \\ \parallel \\ (CH^2)^2\dot{O} \\ \text{---} CH \\ \text{---} CH^2\cdot \dot{C}H \end{array} > CH^2$	136.18	V 144	0.858
2139	„ -Hydrochlorid s. 570				
2140	Pinol	$CH^3\cdot C \begin{array}{l} \text{---} CH\cdot CH^2 \\ \parallel \\ CH\cdot CH^2 \end{array} > CH\cdot C(CH^2)^2$	152.13	XVII 45	0.942
2141	Pipecolin, Methylpiperidin $\alpha^*$	$CH^2\cdot C^6H^2\cdot NH$	99.11	XX 95	0.844
2142	„ „ $\beta$	$CH^2\cdot C^6H^2\cdot NH$	99.11	XX 100	0.867
2143	„ „ $\gamma$	$CH^2\cdot C^6H^2\cdot NH$	99.11	XX 101	0.864
2144	Piperazin	$NH\cdot CH^2\cdot CH^2$ $CH^2\cdot CH^2\cdot NH$	86.10	XXIII 14	
2145	Piperidin	$CH^2 \begin{array}{l} \text{---} CH^2\cdot CH^2 \\ \parallel \\ CH^2\cdot CH^2 \end{array} > NH$	85.10	XX 6	0.859
2146	Piperidon $\alpha$	$CH^2\cdot CH^2\cdot CH^2$ $\dot{O}H^2\cdot NH\cdot \dot{C}O$	99.08	XXI 238	
2147	Piperin	$C^{17}H^{19}O^2N$	285.16	XX 79	1.198
2148	Piperinsäure	$CH^2 \begin{array}{l} \text{---} O \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} > C^6H^2 \begin{array}{l} \text{---} CH\cdot CH \\ \parallel \\ HO^2C\cdot \dot{C}H \end{array}$	218.08	XIX 281	
2149	Piperonal, Hellotropin (3.4.1)	$CH^2 \begin{array}{l} \text{---} O \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} > C^6H^2\cdot CHO$	150.05	XIX 115	
2150	Piperonalaceton	$CH^2 \begin{array}{l} \text{---} O \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} > C^6H^2\cdot CH\cdot CH\cdot CO$ $CH^3$	190.08	XIX 137	
2151	Piperonylalkohol	$CH^2 \begin{array}{l} \text{---} O \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} > C^6H^2\cdot CH^2\cdot OH$	152.06	XIX 67	
2152	Piperonylsäure	$CH^2 \begin{array}{l} \text{---} O \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} > C^6H^2\cdot CO^2H$	166.05	XIX 269	
2153	Piperylen	$CH^2\cdot CH\cdot CH^2\cdot CH\cdot CH^2$	68.06	I 251	0.679
2154	Populin (Benzoylsalicylin)	$C^{20}H^{22}O^2 + 2H^2O$	426.21		
2155	Prehnitol (1.2.3.4)	$C^6H^2(CH^2)^4$	134.11	V 430	
2156	Propan	$C^3H^8$	44.06	I 103	
2157	Propargylalkohol	$CH\dot{C}\cdot CH^2\cdot OH$	56.08	I 454	0.972

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl.	144	∞			HCl·HgCl <sub>2</sub> -Verb. F. 146°	2127
fl.	143				→ 1447	2128
136	*	s.	s.	s. w.	→ CO <sub>2</sub> + 2203	2129
188		O	O	w.	G. fluoresz. V × Eg.	2130
168		0·14; w.	z.	w.	R. V × Chlf.	2131
122	*	1·2; 7·2	6·2; 66·2	2; —	IV. G. * subl. expl.	2132
124*		0·9	5; 8	0·5	* zers.	2132a
88		O; zers.	—; s.	w.	V. G. × Ae.	2133
105	223/15	2·52; —	l.	l.	V × W. Bzl. 0; l. lösl.	2134
fl.	106	2·44; —			Oxim F. 75—77°	2135
4	121	s. w.	+		Sp. 172°; ev. → 2136	2136
35—38	172	* w.; l.	l.	l.	Ph.-urethan F. 76° → 2135 * → Hydrat. (+ 6 H <sub>2</sub> O) F. 46°	2137
fl.	156	O	+		→ 2139	2138
						2139
fl.	184				Dibromid F. 94°	2140
9	117	+	s.	s.	Chlorid F. 209° * rac.	2141
fl.	126	+			Chloroplatinat F. 207°	2142
fl.	129	s.			Chloroplatinat F. 203°	2143
106	146	s.	+	O	IV × A.	2144
—9	108	∞	∞		Bzl. sulfon. F. 92°	2145
39	256	s.	s.	s.	→ 291	2146
128		—; w.	+	+	V. × A.	2147
216	subl.	s. w.	0,36; 2	w	G. × A.	2148
37	263	0,3 +	+; s	∞	G. × W. Geruch	2149
111	*	O; w	+		× W. od. Bzl. * dampfflüchtig	2150
51	zers.	w; +	∞	∞		2151
228	subl.	—; w.	—; w.	w.	× W. od. A.	2152
fl.	42				Tetrabromid F. 115°	2153
180		—; +	z.			2154
—4	204				Dinitroder. F. 178° × A.	2155
—190	—45					2156
fl.	115	+	+		Hydrat F. —17° Ph.- urethan F. 62°	2157

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2158	Propenylbenzol	$C^3H^5 \cdot CH:CH \cdot CH^3$	118.06	V 481	0.914
2159	Propenylphenol p. s. 336				
2160	Propionsäure	$CH_3 \cdot C \cdot CO^2H$	70.02	II 477	1.134
2161	Propionaldehyd s. 2169				
2162	Propionamid	$C^3H^5 \cdot CONH^2$	73.06	II 243	1.034
2163	Propionitril s. 102				
2164	Propionsäure	$C^3H^5 \cdot CO^2H$	74.05	II 234	0.992
2165	„ -Aethylester	$C^3H^5 \cdot CO^2 \cdot C^2H^5$	102.08	II 240	0.889
2166	„ -Anhydrid	$(C^3H^5 \cdot CO)^2O$	130.08	II 242	1.110
2167	Propionylchlorid	$C^3H^5 \cdot COCl$	92.50	II 243	1.065
2168	Propiophenon s. 156				
2169	Propylaldehyd	$C^3H^7 \cdot CHO$	58.05	I 629	0.807
2170	Propylalkohol	$C^3H^7 \cdot CH^2OH$	60.06	I 350	0.804
2171	Propylamin	$C^3H^7 \cdot NH^2$	59.08	IV 136	0.719
2172	Propylbenzol	$C^3H^5 \cdot C^3H^7$	120.10	V 890	0.862
2173	Propylchlorid	$C^3H^7 \cdot Cl$	78.52	I 104	0.890
2174	Propylcyanid, Butyronitril	$C^3H^7 \cdot CN$	69.06	II 275	0.794
2175	Propylen	$CH^2 \cdot CH:CH^2$	42.05	I 196	
2176	Propylenaether, Propylenoxyd	$CH^2 \cdot CH \cdot CH^2$ $\searrow \quad \swarrow$ $O$	58.05	XVII 6	0.859
2177	Propylenbromid	$CH^2 \cdot CH \cdot Br \cdot CH^2 \cdot Br$	201.89	I 109	1.933
2178	Propylendiamin	$CH^2 \cdot CH \cdot NH^2$ $CH^2 \cdot NH^2$	74.10	IV 257	0.878
2179	Propylendiphenyl-diamin	$CH^2 \cdot CH \cdot CH^2 \cdot NH \cdot C^6H^5$ $NH \cdot C^6H^5$	226.16	XII 550	
2180	Propylenglykol 1-3 (Trimethylenalkohol)	$CH^2OH \cdot CH^2$ $\quad \quad \quad \dot{C}H^2OH$	76.06	I 475	1.053
2181	Propylenglykol 1-2 (Propylenalkohol)	$CH^2OH \cdot CHOH \cdot CH^2$	76.06	I 472	1.040
2182	Propyljodid	$C^3H^7 \cdot J$	169.98	I 113	1.747
2183	Propylmercaptan	$C^3H^7 \cdot SH$	76.13	I 359	
2184	Propylnitrosäure	$C^3H^5 \cdot C \begin{cases} \swarrow NOH \\ \searrow NO^2 \end{cases}$	118.06	II 247	
2185	Propylpseudonitrol	$(CH^2)^2C \begin{cases} \swarrow NO^2 \\ \searrow NO \end{cases}$	118.06	I 116	
2186	Protocatechualdehyd (1.3.4)	$C^6H^3 \cdot CHO \cdot (OH)^2$	138.05	VIII 246	
2187	Protocatechusäure (3.4.1)	$(HO)^2C^6H^3 \cdot CO^2H$ $(+H^2O)$	154.05	X 389	1.54
2188	Pseudobutyltoluol m	$CH^2 \cdot C^6H^4 \cdot C(CH^3)^2$	148.13	V 437	
2189	Pseudobutyl-m-xylol	$(CH^3)^2 \cdot C^6H^3 \cdot C(CH^3)^2$	162.14	V 447	
2190	Pseudocumidin (CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ·NH <sup>2</sup> = 1.2.4.5	$(CH^3)^2 \cdot C^6H^3 \cdot NH^2$	135.11	XII 150	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl.	176				Dibromid F. 67° × A.	2158
ca. 9	84/50	+	+	+	× Dibromid F. 85°	2159
79	218	l.	l.	l.	IV × Chlf. od. Bzl. Spaltung	2160 2161 2162
-22	141	∞	+	+	→ 2162 od. Chininsalz F. 111°	2163 2164
-74	99	2·38; -			Spaltung	2165
fl.	167	O			→ 2162	2166
fl.	80					2167
-81	50	16·15			Semicarb. F. 88—90°. p-Nitroph.-hydraz. F. 123°	2168 2169
-127	97	∞	∞	∞	Ph.-urethan F. 57 bis 59°	2170
<-82	49	∞			Bzoyl. F. 85°	2171
fl.	159	O			Sulfamid F. 110°	2172
fl.	46	0·27; -	+	+		2173
-118	117				Spaltung	2174
	-50	* w.	0·282		→ 2177	2175
fl.	35	* ∞	∞	∞	* erwärmt → 2181	2176
fl.	142				→ 2179	2177
fl.	120	*			* → Hydrat. Chlorid F. 220° (s. l. lösl. W.), Bzoyl. F. 192°	2178
fl.	265/60	O			nicht dampfflüchtig, lösl. Ss. Acetyl F. 146°	2179
fl.	214	∞	∞		Bzoyl. F. 53°	2180
fl.	189	∞	∞	11·2	+ 50%iger H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> → 2169	2181
-101	102	0·107; -	+	+		2182
fl.	68	s. w.			Hg-Salz F. 68°	2183
66		s.	s.	s.	× Ae; m. Alkall rote Lsg.	2184
76		O	-; +	w.	V	2185
150	zers.	5; 33	-; 100	s.		2186
194	*	2; 33	s.	z.	V * → 577	2187
fl.	187				Trinitroder. F. 96° hat Moschusgeruch	2188
fl.	201				Trinitroder. F. 110° dgl.	2189
68	234	0·12; +	+		× W.	2190

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2191	Pseudocumol (1·2·4)	$(\text{CH}^2)^3\text{C}^6\text{H}^3$	120·10	V 400	0·878
2192	Pulegon	$\text{CH}^2\cdot\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}^2\cdot\text{CO} \\ \text{CH}^2\cdot\text{CH}^2 \end{array} \right\rangle \text{C}:\text{C}(\text{CH}^2)^2$	152·18	VII 81	0·932
2193	Purin $\left( \begin{array}{l} 1\cdot6\cdot5\cdot7 \\ 2\cdot3\cdot4\cdot9 \end{array} \right)$	$\left\  \begin{array}{l} \text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{NH} \\ \text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}\cdot\text{N} \end{array} \right\rangle \text{CH}$	120·06		
2194	Purpurlin (1·2·4)	$\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}^6\text{H}(\text{OH})^2$	256·06	VIII 509	
2195	Purpuroxanthin (1·3)	$\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^2$	240·06	VIII 448	
2196	Pyramidon (Dimethylaminoantipyrin)	$(\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{ON}^2)\text{N}(\text{CH}^2)^2$	281·16		
2197	Pyrazin	$\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}\cdot\text{N} \\ \text{N}\cdot\text{CH} \end{array} \right\rangle \text{CH}$	80·05	XXIII 91	1·091 61
2198	Pyrazol	$\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}:\text{CH} \\ \text{N}\cdot\text{NH} \end{array} \right\rangle \text{CH}^2\cdot\text{CH}^2$	68·05	XXIII 39	
2199	Pyrazolin	$\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}^2\cdot\text{CH}^2 \\ \text{N}\cdot\text{NH} \end{array} \right\rangle \text{CH}^2\cdot\text{CO}$	70·06	XXIII 28	
2200	Pyrazolon (5)	$\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}^2\cdot\text{CO} \\ \text{N}-\text{NH} \end{array} \right\rangle \text{CH}^2\cdot\text{CO}$	84·05	XXIV 13	
2201	Pyren	$\text{C}^6\text{H}^{10} *$	202·08	V 693	
2202	Pyridazin	$\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}\cdot\text{CH} \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \right\rangle \text{CH}$	80·05		1·107
2203	Pyridin	$\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$	79·05	XX 181	0·981
2204	Pyridinpentacarbon- säure	$\text{C}^5\text{N}(\text{CO}^2\text{H})^5$ (+ 2 od. 3H <sup>2</sup> O)	299·05	XXII 190	
2205	Pyridintricarbon- säuren N:(CO <sup>2</sup> H) <sup>3</sup> =	$\text{C}^5\text{H}^2\text{N}(\text{CO}^2\text{H})^3$	211·05		
2206	„ 1·2·3·4 Carboclin- chomeronensäure	$\text{C}^5\text{H}^2\text{N}(\text{CO}^2\text{H})^3$ (+ 2H <sup>2</sup> O)	211·05	XXII 182	
2207	„ 1·2·4·5 Berberonsäure s. 553				
2208	„ 1·3·4·5 β-Carboclin- chomeronensäure	$\text{C}^5\text{H}^2\text{N}(\text{CO}^2\text{H})^3$ (+ 3H <sup>2</sup> O)	211·05	XXII 186	
2209	„ 1·2·4·6 Trimesitin- säure	$\text{C}^5\text{H}^2\text{N}(\text{CO}^2\text{H})^3$ (+ 2H <sup>2</sup> O)	211·05	XXII 185	
2210	Pyrimidin	$\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{N}-\text{CH} \\ \text{N}-\text{CH} \end{array} \right\rangle \text{CH}$	80·05	XXIII 89	
2211	Pyrogallol (1·2·3)	$\text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^3$	126·05	VI 1071	1·463
2212	Pyrogallolcarbon- säure* 1·2·3·4	$\text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^3\cdot\text{CO}^2\text{H}$ (+ 1/2 od. 2H <sup>2</sup> O)	170·05	X 464	
2213	Pyrogalloldimethyl- äther	$\text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})(\text{OCH}^2)^2$	154·08	VI 1081	
2214	Pyromellithsäure (1·2·4·5)	$\text{C}^6\text{H}^2(\text{CO}^2\text{H})^4$ (+ 2H <sup>2</sup> O)	254·05	IX 997	
2215	„ -Anhydrid	$\text{C}^6\text{H}^2 \left( \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right) \text{O}^2$	218·02	XIX 196	
2216	Pyromekonsäure (β-Oxypyron)	$\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \right\rangle \text{O}$	112·03	XVII 435	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
	168	O			→ Trinitroder. F. 185°	2191
fl.	131/60				Semicarb. akt. F. 173° rac. F. 182°	2192
217		s.	—; s.		× A. lösl. Toluol	2193
256	subl.	z.	×	—; +	R. Acetyl. F. 198°	2194
262	subl.		+		G. × Eg. Acetyl. F. 183°	2195
108		10	+	w.		2196
54	116	+	+	+	Pikrat F. 157°	2197
70	188	+	+	×	Pikrat F. 159°	2198
fl.	144	∞	∞	w.	Chlorid od. Pikrat F. 130°	2199
165	subl.*	+	s.	s. w.	× Toluol. * zers.	2200
148	>360		1·4; 3·1	s.	V * Formel s. S. 236.	2201
—8	205				lösl. Ss. AuCl <sup>3</sup> -Verb. F. 170°	2202
—42	116	∞	∞	+	Pikrat F. 164°	2203
220*	*	s.		s. w.	× W. mit 3H <sup>2</sup> O. * → 2208	2204
						2205
249*	* zers.	1, 2; +	w.	s. w.	IV	2206
						2207
261		—; +				2208
227	subl.	s. w.; —	w.	w.		2209
20—22	124	s.	+		Pikrat F. 156°	2210
132	293	44; —	+	+		2211
ca. 220	subl.	w.	+	z.	* vgl. 1250	2212
55	258				V × W.	2213
264*	*	1·42; +	+		VI × W. * → 2215	2214
286		*			*l. lösl., dabel → 2214	2215
117	228	s.	s.	w.		2216

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2217	Pyron $\gamma^*$ , Pyrokoman	$\text{CO} \langle \begin{array}{c} \text{CH}:\text{CH} \\ \text{CH}:\text{CH} \end{array} \rangle \text{O}$	96.03	XVII 271	
2218	Pyrotritrarsäure, Uvin-säure	$\text{CH}^2 \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CO}^3\text{H}$ O <	140.06	XVIII 297	
2219	Pyrrol	$\text{CH}^2 \cdot \text{C} = \text{CH}$ $\text{CH}:\text{CH} \rangle \text{NH}$	67.05	XX 159	0.966
2220	Pyrrolcarbonsäure $\alpha$	$\text{CH}:\text{C} \cdot \text{CO}^3\text{H}$ > NH	111.05	XXII 22	
2221	Pyrrolidin	$\text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{NH}$	71.08	XX 4	0.852
2222	$\alpha$ -Pyrrolidon	$\text{CH}^2 \text{---} \text{CH}^2$ $\text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$	85.06	XXI 236	1.116
2223	Pyrrolin	$\text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \rangle \text{NH}$ $\text{CH} - \text{CH}$	69.06	XX 133	0.910
2224	Pyrrylmethylketon $\alpha$	$\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} = \text{CO} \cdot \text{CH}^2$	109.06	XXI 271	
2225	Quecksilbercyanid	$\text{Hg}(\text{CN})^2$	252.6	II 62	4.0
2226	Quecksilberdiäethyl	$\text{Hg}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$	258.7	IV 679	2.444
2227	Quecksilberdimethyl	$\text{Hg}(\text{CH}^3)^2$	230.6	IV 678	3.069
2228	Quecksilberdinaphthyl $\alpha$	$\text{Hg}(\text{C}^{10}\text{H}^7)^2$	454.7	XVI 949	1.93
2229	Quecksilberdiphenyl	$\text{Hg}(\text{C}^6\text{H}^5)^2$	354.7	XVI 946	2.32
2230	Quecksilbermethyljodid	$\text{CH}^3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{J}$	342.5	IV 681	
2231	Quecksilbermercaptid	$(\text{HgSC}^2\text{H}^5)^2$	322.8	I 342	
2232	Quercetin $(\text{HO})^3\text{C}^6\text{H}^3$	$\begin{array}{c} \text{O} - \text{C} \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^3 \\ \text{CO} - \dot{\text{C}} \cdot \text{OH} \end{array}$	302.08	XVIII 242	
2233	Quercit	$\text{CH}^3 \langle \begin{array}{c} \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \\ \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \end{array} \rangle \text{CHOH}$	164.10	VI 1186	1.585
2234	Quercitrin	$\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{O}^{11}$	448.16		
2235	Raffinose, Melitose	$\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^{16} + 5\text{H}^2\text{O}$	594.34		1.465
2236	Resorcin (m)	$\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})^2$	110.05	VI 796	1.283
2237	„ -Dimethyläther	$\text{C}^6\text{H}^4(\text{OCH}^3)^2$	138.08	VI 813	1.058
2238	„ -Methyläther (mono)	$\text{HO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{OCH}^3$	124.06	VI 813	> 1
2239	Resorcyaldehyd s. 1090				
2240	Resorcylsäure s. 1093/94				
2241	Reten	$\text{C}^{10}\text{H}^{10}$	234.14	V 683	1.13
2242	Rhamnit	$\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^3$	166.11	I 532	
2243	Rhamnose, Isodulcit	$\text{CH}^3 \cdot (\text{CHOH})^4 \cdot \text{CHO} + \text{H}^2\text{O}$	182.11	I 870	1.471

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
82	215	s.		s.	* $\alpha$ -Pyron s. 835; + $\text{NH}^3 \rightarrow 1953$	2217
185	subl.	O; 0·25	+	s.	× Ae.	2218
fl.	131		+	+	$\rightarrow$ Bzl.-azopyrrol F. 62°	2219
192*	subl.	+	+	+	V * $\rightarrow$ 2219	2220
fl.	86—89	$\infty$			Pikrat F. 111°	2221
25	251	*	s.	s.	* $\rightarrow$ Hydrat F. 30°	2222
fl.	91	s.			Chlorid F. 173°	2223
90	220	l.	+	+	Pn. hydraz. F. 146°	2224
zers.		9·8; —	s. w.	0·25; —	II	2225
fl.	159	O	w.	+	$\rightarrow$ $\text{C}^2\text{H}^3\text{HgCl}$ . F. 190°	2226
fl.	93—96	fast O	l.	l.	$\rightarrow$ 2230	2227
243	zers.	O	—; s. w.	s. w.	heiß lösl. Chlf., $\text{CS}^2$	2228
120	207/12	O	w.; +	w.	IV lösl. Chlf., $\text{CS}^2$ , Bzl.	2229
143		O	z.	s.	lösl. Chlf.; × $\text{CH}^3\text{OH}$	2230
76	zers.		—; 6·7		× A.	2231
313	subl.	O; w.	0·4; 5·5	s. w.	G.	2232
235	zers.	+	—; +	O	V	2233
250—252		—; w.	+	+	G.	2234
87*		—; $\infty$	s. w.		* tellw.	2235
111	277	200; —	+	+	IV × Bzl. $\rightarrow$ 2501	2236
<—65	215	s. w.	l.	l.		2237
fl.	244	z.	$\infty$	$\infty$		2238
						2239
98	894		2·7; 69	s.	Pikrat F. 125°	2240
121	*	s.	s.	fast O	VI* dest. z. T. unzers.	2241
93*		56; > 109	+		V. × W. od. A. * aq.- frei. F. 122—126°	2242 2248

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2244	Rhodianwasserstoff-säure	HSCN	59.09	III 140	
2245	Rhodizonsäure (Dioxydichinoyl)	O <sup>2</sup> :C <sup>2</sup> O <sup>2</sup> :(OH) <sup>2</sup>	154.02	VIII 535	
2246	Ricinusölsäure s. 1941	C <sup>18</sup> H <sup>34</sup> O <sup>2</sup> (OH) <sup>2</sup>	342.18		1.588
2247	Rohrzucker	HO-C(C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> .NH <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> <CH <sup>3</sup> / NH <sup>2</sup>	319.19	XIII 763	
2248	Rosanilin				
2249	Rosindon		322.18		
2250	Rosindulin	HN:C <sup>10</sup> H <sup>8</sup> <N>C <sup>6</sup> H <sup>5</sup>	321.14		
2251	Rosolsäure	O:C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> :C<C <sup>6</sup> H <sup>2</sup> (OH).CH <sup>3</sup> / C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> .OH	304.18	VIII 365	
2252	Rubeanwasserstoff	H <sup>2</sup> N.CS.CS.NH <sup>2</sup>	120.19	II 566	
2253	Rufigallussäure (1.2.3.5.6.7)	(HO) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H<CO>C <sup>6</sup> H(OH) <sup>2</sup> + 2 H <sup>2</sup> O	340.10	VIII 567	
2254	Ruflopin (?-Tetraoxyanthrachinon)	C <sup>14</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> (OH) <sup>4</sup>	272.06	VIII 549	
2255	Rufol (1.5)	HO.C <sup>6</sup> H <sup>2</sup> <CH>C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> .OH	210.08	VI 1082	
2256	Saccharin(Saccharin-säurelacton)	CH <sup>2</sup> .C(OH).CHOH CO.O.CH.CH <sup>2</sup> .OH	162.08	XVIII 160	
2257	Saccharin (o-Benzoäuresulfimid)	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> <CO>NH SO <sup>2</sup>	183.12		
2258	Saccharin-Natrium (Krystallsaccharin)	C <sup>7</sup> H <sup>4</sup> O <sup>3</sup> SNa	205.11		
2259	Safrol	CH <sup>2</sup> <O>C <sup>6</sup> H <sup>2</sup> .CH <sup>2</sup> .OH.CH <sup>3</sup>	162.08	XIX 89	1.110
2260	Salicin	C <sup>11</sup> H <sup>12</sup> O <sup>7</sup>	286.14		1.43
2261	Salicylaldehyd s. 1907				
2262	Salicylamid	HO.C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> .CONH <sup>2</sup>	137.06	X 87	
2263	Salicylsäure (o)	HO.C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> .CO <sup>2</sup> H	138.05	X 43	1.484
2264	„ -Anhydrid (Salicylid)	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> <CO.O>C <sup>6</sup> H <sup>4</sup>	240.06	XIX 171	
2265	„ -Anilid	HO.C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> .CO.NH.C <sup>6</sup> H <sup>5</sup>	218.10	XII 506	
2266	„ -Aethylester	HO.C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> .CO <sup>2</sup> .C <sup>2</sup> H <sup>5</sup>	186.08	X 73	1.13
2267	„ -Methylester (Wintergrünöl)	HO.C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> .CO <sup>2</sup> .CH <sup>3</sup>	152.06	X 70	1.18
2268	„ -Naphthylester-β (Betol)	HO.C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> .CO <sup>2</sup> .C <sup>10</sup> H <sup>7</sup>	264.10	X 80	
2269	„ -Phenylester, Salol	HO.C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> .CO <sup>2</sup> .C <sup>6</sup> H <sup>5</sup>	214.08	X 76	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
5		∞	s.	s.	Ag-Salz unlösl. HNO <sup>3</sup> ; Fe-Rk.	2244
zers.		+			→ 2503	2245
ca. 160	zers.	190; —	w.		V	2246 2247
186	zers.	s. w.	+	O	→ 1238	2248
259		O	+		R. lösl. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	2249
198		O	+	+		2250
270*	*	s. w.	—; s.	+	R. * zers. → 1513	2251
	subl.	s. w.	+	+	G.-R.	2252
	subl.	—; w.	—; w.	—; w.	R. Acetyl. F. 282°	2253
	subl.	—; w.	+	w.	G.-R. × Ae. lösl. Eg.	2254
265			s.		G. × verd. A. Acetyl. F. 196°	2255
160	subl.	13; l.		—; w.	IV	2256
228	*	0.29; —	3.38; —	1.05; —	V lösl. Xylol; intensiv süß; * in Vac. subl. bei ca. 300°	2257
*		l.	+	O	IV * verwittert	2258
11	283	O	+	+	V + alkoh. KOH → 1462	2259
198	zers.	—; +	+	O	IV	2260 2261
142	270*	w.			Spaltung. * zers. u. subl.	2262
155	subl.	0.225; 0.4	50; —	47.8	× W. od. A. V	2263
200	zers.	O	s. w.		× Chlf.	2264
184	dest.	—; s. w.	+	+	× verd. A.	2265
1	282				Spaltung	2266
—9	223	0.07; —	+	+	Spaltung	2267
95		O	+		Spaltung	2268
42	178/12	0.01	—; s.	s.	IV × A.	2269



Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	L.f.Nr.
		W.	A.	Ae.		
*		s.	w.	s. w.	G* zers. 185—195°	2270
169	subl.	w.	+	+	IV	2271
210	zers.	s.	w.		IV × verd. A.	2272
95	265	w.	+		× Ligroin	2273
213	*	0·33; 1·67	0		Diäthylester F. 163° × A. od. W. * → 578	2274
-112	46	0·20; -	∞	∞	+ 2063 → Der. F. 97° unlös. Bzl., Ae.	2275
133	243/15	0·10; 20	l.	l.		2276
96		+	×	O	nicht lös. Bzl., Chlf.	2277
246		4·35; -	0	O	V	2278
fl.	154	0				2279
fl.	31					2280
fl.	197	zers.	zers.	+	lös. Chlf. → 2284	2281
fl.	230	O		+		2282
92		O	+	+	glasartig aus Ae.	2283
		O		+		2284
191	subl.	s. w.	-; +	w.	× Ae.	2285
262	zers.	s. w.	-; +	O		2286
134	228*	0; +	l.	l.	× 1 Vol. A. + 2 Vol. W. dampfflüchtig * zers.	2287
110*		s.	0; l.		D benzalder. F. 162° * aq.-frei	2288
165		60; -	0·3 s. w.		IV	2289
fl.	181/20	s. w.	+	+	lös. Chlf. Jod- methylat F. 222 bis 225°	2290
fl.	40				Nitrosit F. 145° × Essigester	2291
69	232/15	0·08	2·0; +	25·06		2292
48	260	O	w.; l.	l.	× A	2293
88		O	-; w.	-; w.		2294
86		O	w.; l.	l.	G.	2295
124	307		0·9; 7·8	7·8; -	V dampfflüchtig	2296
91	zers.	O	+	+	× Ligroin Benzoyl F. 287	2297
268	270/5	0·014; -	-; +	O	IV lös. Chlf.	2298
175	subl.	0·6; 1·14	l.	l.	G. III × Essigester	2299
						2300



Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
44		O	5; 33	33	Dibromid F. 151° × A.	2301
fl.	145	O	∞	∞	Dibromid F. 74° Sp. 140°/15	2302
fl.	179-181	O			Dibenzalder. F. 107°	2303
242		0.45; 1.1	O	O	× W.	2304
126	288	+	+		× Aceton	2305
16	190°				* z. T. zers. Spaltung od. → 2305	2306
ca. 288	*	0.9; 6.6	O	O	IV, V. * zers. → 747	2307
128	379	O; s.w. 50; -	w.; s. w.	+	V × Bzl. od. A.	2308
141°				O	IV. → 2257 * aq.-frei	2309
84	ca. 245 zers.	zerfl.	z. l.	O		2310
128	300	0.2; 6.67	1.54; 50	0.75; -	× A	2312
120		∞	∞	∞		2313
fl.	177				Dichlorhydrat F. 72°	2314
zers. 186	zers.*	+	w. l.	s. w. + **	→ 1558. * bei 110 bis 120° sublimierbar. ** + ½ H₂O fast unlöslich	2315 2316
>300		6.25; -	s. w.	O	V Hg.-Salz s. w. lösl.	2317
161		z.; s.	s.	+	VI × W. od. Ae.	2318
174	zers.	w; +	×	1.71; +	V	2319
-	ca. 300	O; s. w.	O; w.	O	Methylester F. 140°	2320
90°	subl.	×		+	VI * + 1 H₂O F. 56°	2321
104.7	258	-; 4.55	+	+	V	2322
117		-; +	+	+		2323
fl.	180				Nitrosit F. 155°	2324
fl.	178				Tetrabromid F. 154°	2325
fl.	212				+ verd. H₂SO₄ → 2327	2326

Lf.Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2327	Terpinenterpin	$\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{HO} \end{matrix} > \text{C} \begin{matrix} \text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3 \end{matrix} > \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}(\text{CH}^3) \end{matrix}$	172·16	VI 744	
2328	Terpineol $\alpha$	$\text{CH}^3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ (\text{CH}^3) \end{matrix}$	154·14	VI 56	0·936
2329	Terpineol $\beta$	$\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{HO} \end{matrix} > \text{C} \begin{matrix} \text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$	154·14	VI 62	0·923
2330	Terpinolen	$\text{CH}^3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3 \end{matrix} > \text{C} : \text{C}(\text{CH}^3)$	136·13	V 133	0·854
2331	Tetraacetylbroglucose	$\text{C}^6\text{H}^7\text{O}(\text{CO} \cdot \text{CH}^3)_4\text{Br}$	347·07		
2332	Tetraaethylammoniumhydroxyd	$\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{N} \cdot \text{OH} + 4\text{H}^2\text{O}$	219·24	IV 103	
2333	Tetraethyldiaminobenzophenon p'p'	$\text{CO}[\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{N}(\text{C}^2\text{H}^5)]_2$	324·24	XIV 98	
2334	Tetrabenzylhydrazin	$(\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{CH}^2)_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5)_2$	392·24		
2335	Tetrabrombutan 1·2·3·4	$\text{CH}^2\text{Br}(\text{CHBr})_2\text{CH}^2\text{Br}$	373·73	I 122	
2336	Tetrabromchinon, Bromanil	$\text{C}^6\text{O}^2\text{Br}^4$	423·68	VII 642	
2337	Tetrabromkohlenstoff	$\text{CBr}^4$	331·68	I 68	3·42
2338	Tetrachloraethan as	$\text{CH}^2\text{Cl} \cdot \text{CCl}^3$	167·86	I 86	1·550
2339	„ s. Acetylen-tetrachlorid	$\text{CHCl}^2 \cdot \text{CHCl}^2$	167·86	I 86	1·592
2340	Tetrachloraether	$\text{CCl}^2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$	211·89	I 623	1·423
2341	Tetrachloraethylen	$\text{CCl}^2 : \text{CCl}^2$	165·84	I 187	1·62
2342	Tetrachloranilin 2·3·4·5	$\text{C}^6\text{HCl}^4 \cdot \text{NH}^2$	230·87	} XII 630	
2343	„ 2·3·4·6	$\text{C}^6\text{HCl}^4 \cdot \text{NH}^2$	230·87		
2344	Tetrachlorbenzol v	$\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^4$	215·86	V 204	
2345	„ as	$\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^4$	215·86	V 204	
2346	„ s	$\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^4$	215·86	V 205	1·734
2347	Tetrachlorhydrochinon	$\text{CCl}^4(\text{OH})^2$	247·86	VI 851	
2348	Tetrachlorkohlenstoff	$\text{CCl}^4$	153·84	I 64	1·594
2349	Tetradecan	$\text{C}^{14}\text{H}^{30}$	198·24	I 171	0·765
2350	Tetradecylen	$\text{C}^{14}\text{H}^{28}$	196·22	I 226	0·775
2351	Tetrahydrobenzol s. 2700				
2352	Tetrahydrochinolin	$\text{C}^8\text{H}^{10}\text{NH}$	133·10	XX 262	1·060
2353	Tetrahydronaphthalin, Tetrallin	$\text{C}^8\text{H}^8 \begin{matrix} \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \end{matrix}$	132·10	V 491	0·971
2354	Tetrahydronaphthol ar $\alpha$	$\text{HO} \cdot \text{C}^8\text{H}^7 \begin{matrix} \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \end{matrix}$	148·10	VI 578	
2355	„ ar $\beta$	$\text{HO} \cdot \text{C}^8\text{H}^7 \begin{matrix} \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \end{matrix}$	148·10	VI 579	
2356	Tetrahydronaphthylamin ac $\alpha$	$\text{C}^8\text{H}^8 \begin{matrix} \text{CH}(\text{NH}^2) \cdot \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \text{---} \text{CH}^2 \end{matrix}$	147·11	XII 1200	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
138	250				× verd. Methylalkohol	2327
85	218		s.	s.	lösl. Chlf. Ph.-urethan F. 113°. Nitroschlorid F. 107°	2328
82	210		+		Nitroschlorid F. 103°	2329
fl.	183-185				Tetrabromid F. 116°	2330
88					× Amylalkohol	2331
49		s.	+		Tribromid F. 78°	2332
96		O	+			2333
149			s. w.			2334
118	181/60		O; 5		V × A. od. Ligroin dampfflüchtig	2335
300	subl.	O	w.; +	w.	G. V × Eg.	2336
94	190	O	+	+	< 46.7° V > 46.7° I	2337
fl.	131				+ Na-Aethylat → 84	2338
-44	146				+ Sodalösung (oder ähnl.) → 2510	2339
fl.	190.				+ konz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> → HCl + A + 729	2340
fl.	121				+ Chlor → 1313	2341
118			+	+	Acetyl. F. 154°	2342
90			+		× Ligroin Acetyl. F. 181°	2343
45	254		w.	s.		2344
50	246		w.; +		× A.	2345
137	243-246		O; w.	z.	V × CS <sup>2</sup> , Ae., Bzl.	2346
232	subl.	O	s.	s.	V s. w. lösl., × Bzl.	2347
-28	77	0.08; -	∞	∞	+ Bzl. + AlCl <sup>3</sup> → 2572	2348
5	253					2349
-12	127/15					2350
fl.	251	+			Pikrat F. 141°	2351
<-20	205-207					2352
69	265	-; w.	s.	s.	V	2353
58	275	w.; -	s.	s.	× Ligroin	2354
fl.	247	w.; z.	+	+	Acetyl. F. 148° × W.	2355

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2357	Tetrahydronaphthylamin ac $\beta$	$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2 \cdot CH \cdot NH^2 \\ CH^2 \cdot \dot{C}H^2 \end{matrix}$	147.11	XII 1200	1.063
2358	„ „ ar $\alpha$	$H^2N \cdot C^6H^3 < \begin{matrix} CH^2 \cdot CH^2 \\ CH^2 \cdot \dot{C}H^2 \end{matrix}$	147.11	XII 1197	1.063
2359	Tetrahydrophthalsäure $\Delta^1$	$CH^2 \cdot CH^2 \cdot C \cdot CO^2H$ $\dot{C}H^2 \cdot CH^2 \cdot \dot{C} \cdot CO^2H$	170.08	IX 770	
2360	„ „ $\Delta^2$	$CH^2 \cdot CH^2 \cdot C \cdot CO^2H$ $\dot{C}H^2 \cdot CH^2 \cdot \dot{C}H \cdot CO^2H$	170.08	IX 770	
2361	Tetrahydroterephthalsäure $\Delta^2$ cis	$HO^2C \cdot CH < \begin{matrix} CH : CH \\ CH^2 \cdot CH^2 \end{matrix} > CH \cdot CO^2H$	170.08	IX 774	
2362	Tetrahydroterephthalsäure $\Delta^2$ trans	$HO^2C \cdot CH < \begin{matrix} CH : CH \\ CH^2 \cdot CH^2 \end{matrix} > CH \cdot CO^2H$	170.08	IX 774	
2363	Tetrajadkohlenstoff	$CJ^4$	519.68	I 74	4.82
2364	Tetrajadpyrrol Jodol	$C^4J^4NH$	570.70	XX 168	
2365	Tetramethylammoniumhydroxyd	$(CH^3)^4NOH + 5H^2O$	181.19	IV 50	
2366	Tetramethylbernsteinsäure	$(CH^3)^2C \cdot CO^2H$ $(CH^3)^2\dot{C} \cdot CO^2H$	174.11	II 706	
2367	Tetramethyldiaminobenzophenon	$[(CH^3)^2N \cdot C^6H^4]^2CO$	268.18	XIV 89	
2368	Tetramethyldiaminobenzhydrol	$[(CH^3)^2N \cdot C^6H^4]^2CHOH$	270.19	XIII 698	
2369	Tetramethyldiaminodiphenylmethan, „Tetrabase“ p	$[(CH^3)^2N^2 \cdot C^6H^4]^2CH^2$	254.19	XIII 239	
2370	Tetramethyldiaminotriphenylmethan, Leukomalachitgrün	$C^6H^3 \cdot CH [C^6H^4 \cdot N(OH^2)]^2$	330.22	XIII 275	
2371	Tetramethylen-diamin	$H^2NCH^2 \cdot CH^2$ $\dot{C}H^2 \cdot CH^2 \cdot NH^2$	88.11	IV 264	
2372	Tetramethylmethan s. 1993				
2373	Tetranitrodiphenol	$[(NO^2)^2 \cdot C^6H^2(OH)]^2$	366.08	VI 992	
2374	Tetranitrodiphenylmethan	$CH^2 [C^6H^2(NO^2)]^2$	348.10	V 596	
2375	Tetranitromethan	$C(NO^2)^4$	196.08	I 80	1.650
2376	Tetranitronaphthalin 1.3.6.8	$C^{10}H^4(NO^2)^4$	308.06	V 564	
2377	Tetraoxybenzol 1.2.4.5	$C^6H^2(OH)^4$	142.05	VI 1155	
2378	„ Methylaether (mono) Iretol 2.1.3.5	$CH^2O \cdot C^6H^2(OH)^3$	156.06	VI 1154	
2379	Tetraoxychinon	$C^6O^2(OH)^4$	172.03	VIII 534	
2380	Tetraoxynaphthalin 1.2.5.8	$C^{10}H^4(OH)^4$	192.06	VI 1162	
2381	Tetraphenyläethan sym.	$(C^6H^5)^2CH \cdot CH \cdot (C^6H^5)^2$	334.18	V 739	1.182

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
fl.	250	w.; z.	s.	s.	Acetyl. F. 107°	2357
fl.	275	w.	+	+	Acetyl. F. 158°	2358
120		s.			V Anhydrid F. 74°	2359
215		0,9; —			Anhydrid F. 78°	2360
150		2,8; ∞				2361
220		0,17; s.				2362
140*	* zers.	0·02	5·8; +	50	R. I; + 1 Mol. alkoh. KOH → 1393	2363
62	*	220; ∞			G. × verd. Alkohol, lös. Bzl.	2364
ca. 190	subl.	0·48; —	s.	w.	Pikrat F. 312° * → 1584 + 2537	2365
*					dampflich als Anhydrid * → Anhydrid F. 195°	2366
173	> 360 zers.	O	+	s. w.	× A.	2367
96			+	+	VI × Bzl.	2368
91	390		w.; +	s.		2369
93		O	z.	s.	V × A od. Bzl.	2370
27	158—160	l.			Bzoyl. F. 176°	2371
225		O	+		G.	2372
172			O	O	G. × Eg. lös. Alkali	2373
13	126	O	l.	l.	farbl.	2375
203	*		×		* explod.	2376
215—220		s.	s.	s.	× Eg. Acetyl. F. 217°	2377
186		s.	s.	w.		2378
*		—; l.	s.	w.	B.-S. * unschmelzbar Diacetyl. F. 205°	2379
154		s. w.	z.		× A.	2380
209	379—383		—; 0·78		IV × Chlf. lös. Eg.	2381

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2382	Tetraphenyläthylen	$(C^6H^5)_2C:C(C^6H^5)_2$	332.16	V 743	
2383	Tetrazin 1.2.4.5	$CH \begin{matrix} \diagup N-N \\ \diagdown N-N \end{matrix} CH$	82.05		
2384	Tetrazol	$CH:N \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown N:N \end{matrix} NH$	70.05		
2385	Tetroisäure	$CH^2 \cdot C:C \cdot CO^2H$	84.03	II 479	
2385 a	„Tetryl“; sog. Tetra- nitromethylanilin	$CH^2 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown O^2N \end{matrix} N \cdot C^6H^4(NO^2)_2$	387.08	XII 770	1.57
2386	Thallin (p-Methoxy- tetrahydrochinolin)	$CH^2O \cdot C^6H^4NH$	163.11	XXI 61	
2387	$C^{10}H^{11}O^2N$	311.18		1.29 ca.	
2388	Theobromin (Dimethylxantin 3.7)	$NH \cdot CO \begin{matrix} \diagup C N(CH^3) \\ \diagdown CO \cdot N(CH^3) \cdot C \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown N \end{matrix} CH$	180.10		
2389	Theophyllin (Di- methylxantin 1.3)	$C^7H^8O^2N^4(+H^2O)$	180.10		
2390	Thialdin	$CH^3 \cdot CH \begin{matrix} \diagup S-CH-CH^3 \\ \diagdown S-CH-CH^3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown NH \end{matrix}$	163.25		1.191
2391	Thianthren	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown S \end{matrix} C^6H^4$	216.20	XIX 45	1.706
2392	Thiazol	$CH-N \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown CH-S \end{matrix} CH$	85.10		1.198
2393	Thioacetaldehyd cis	$(CH^3 \cdot CHS)^2$	180.31	XIX 397	
2394	„ „ trans	$(CH^3 \cdot CHS)^2$	180.81	XIX 397	
2395	Thioacetamid	$CH^3 \cdot CS \cdot NH^2$	75.12	II 282	
2396	Thioacetanilid	$CH^3 \cdot CS \cdot NH^2 \cdot C^6H^5$	151.15	XII 245	
2397	Thiobenzaldehyd $\alpha$	$(C^6H^5 \cdot CHS)^2$	366.35	XIX 396	
2398	„ „ $\beta$	$(C^6H^5 \cdot CHS)^2$	366.35	XIX 397	
2399	Thiobenzamid	$C^6H^5 \cdot CS \cdot NH^2$	137.12	IX 424	
2400	Thiobenzoësäure $\alpha$	$C^6H^5 \cdot COSH$	138.12	IX 419	
2401	Thiocarbanilid s. 1150				
2402	Thiocumarin	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH:CH \\ \diagdown O \cdot CS \end{matrix}$	162.12	XVII 333	
2403	Thiocyanursäure	$(CNSH)^2$	177.26		
2404	Thiodiphenylamin	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown NH \end{matrix} C^6H^4$	199.15		
2405	Thioessigsäure	$CH^3COSH$	76.10	II 230	1.074
2406	Thioformaldehyd	$(CH^3S)^2$	138.26	XIX 382	
2407	Thioharnstoff	$CS(NH^2)^2$	76.12	III 180	1.405
2408	Thiohydrochinon (Di-)	$C^6H^4(SH)^2$	142.19	VI 867	
2409	Thioindigo	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown S \end{matrix} > C:C < \begin{matrix} CO \\ S \end{matrix} C^6H^4$	296.10	XIX 177	
2410	„Thioindoxyl“ s. 1955a				
2411	Thiokohlsäureäthyl- ester (mono)	$CS(OC^2H^5)^2$	134.15	III 198	1.032

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf.Nr.
		W.	A.	Ae.		
221	415—425		s. w.	s. w.	VI × Bzl.	2382
99	subl.				R.	2383
155	subl.	+	×	s. w.		2384
76	100/18	s.	s.	s.	× Ae. oder CS <sup>2</sup>	2385
127	explod.	O	×		V → 2130	2385 a
42	283	w; +	s.	s.	IV Pikrat F. 162°	2386
193		fast O	×	+		2387
337	*	w.	w.	w.	IV * subl.	2388
264		-; +	w.		V × W.	2389
43	zers.	w.	+	s.	V	2390
158	360	O	0.25	z.	V × A.	2391
fl.	117		+	+	HgCl <sup>2</sup> -Verb. F. ca. 225°	2392
101	246	O	3.9; +	+		2393
125	245—248	O	4; +			2394
107		s.	l.	×	V.	2395
75	zers.	×			lösl. NaOH	2396
187	zers.	O	0, 2;—		× Bzl.	2397
225			w.		× Eg. od. Bzl.	2398
116		O; +	×		lösl. NaOH	2399
24	zers.*	O	∞	∞	* dampfflüchtig; → 451 + H <sup>2</sup> S	2400
						2401
101	subl.	O	+	+	G.	2402
		-; s. w.	s. w.	s. w.	G.	2403
180	371		w.	z.	× A.	2404
< -17	93	-; +	s.		→ Disulfid F. 20°	2405
218	subl.	-; w.	w.	w.	II × Chlf.	2406
180*	*	9.1	O; +	w.	IV × A. * Geht in NH <sup>4</sup> SCN über, dann F. 149°	2407
98			l.		× verd. A.	2408
< 288	subl.	O	O; s. w.		R. lösl. Chlf. × Xylol	2409
fl	162	O	s.	s.	Spaltung	2410 2411

Lf.Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2412	Thiokresol o	$\text{CH}^3 \cdot \text{C} \text{H}^4 \cdot \text{SH}$	124·13	VI370	
2413	„ m	$\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6 \text{H}^4 \cdot \text{SH}$	124·13	VI388	
2414	„ p	$\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6 \text{H}^4 \cdot \text{SH}$	124·13	VI416	
2415	Thionaphthen	$\text{C}^6 \text{H}^4 \langle \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \rangle \text{CH}$	134·12	XVII59	
2416	Thionaphthol $\alpha$	$\text{C}^{10} \text{H}^7 \text{SH}$	160·13	VI621	1·155
2417	„ $\beta$	$\text{C}^{10} \text{H}^7 \text{SH}$	160·13	VI657	
2418	Thionin, Lauth's Violet	$\text{H}^3 \text{N} \cdot \text{C}^6 \text{H}^4 \langle \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \rangle \text{C}^6 \text{H}^4 - \text{NH}^2$	245·18		
2419	Thiooxamidsäureester	$\text{H}^3 \text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{C}^6 \text{H}^4$ $\text{CH} : \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{S} \end{smallmatrix}$	133·13	II 564	
2420	Thiophen	$\text{CH} : \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{S} \end{smallmatrix}$	84·10	XVII29	1·066
2421	Thiophenalddehyd $\alpha$	$\text{C}^6 \text{H}^4 \text{S} \cdot \text{CHO}$	112·10	XVII285	1·215
2422	Thiophencarbonsäure $\alpha$	$\text{C}^6 \text{H}^4 \text{S} \cdot \text{CO}^2 \text{H}$	128·10	XVIII 289	
2423	„ $\beta$	$\text{C}^6 \text{H}^4 \text{S} \cdot \text{CO}^2 \text{H}$	128·10	XVIII 292	
2424	Thiophenol	$\text{C}^6 \text{H}^4 \text{SH}$	110·12	VI294	1·078
2425	Thiophosgen	$\text{CSCl}^2$	114·99	III134	1·509
2426	Thiotolen, $\beta$ -Methylthiophen	$\text{C}^6 \text{H}^4 \text{S} \cdot \text{CH}^3$	98·12	XVII38	1·025
2427	Thioxanthon	$\text{C}^6 \text{H}^4 \langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \rangle \text{C}^6 \text{H}^4$ $\text{CH}^3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3$	212·13	XVII 357	
2428	Thujon, Tanaceton	$\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}^3) \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$	152·13	VII93	0·916
2429	Thymochinon	$\text{C}^6 \text{H}^4 \text{O}^2 (\text{CH}^3) (\text{C}^6 \text{H}^7)$	164·10	VII 662	
2430	Thymohydrochinon	$\text{C}^6 \text{H}^4 (\text{OH})^2 (\text{CH}^3) (\text{C}^6 \text{H}^7)$	166·11	VI945	
2431	Thymol [1]	$\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6 \text{H}^4 \langle \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}^3) \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \rangle \text{C}^6 \text{H}^4$ [4] [3]	150·11	VI532	0·969
2432	Thymotinsäure o	$\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6 \text{H}^4 \langle \begin{smallmatrix} \text{C}^6 \text{H}^7 \\ (\text{OH})(\text{CO}^2 \text{H}) \end{smallmatrix} \rangle \text{C}^6 \text{H}^4$	194·11	X 280	
2433	Thymylamin [1]	$\text{C}^6 \text{H}^4 \langle \begin{smallmatrix} \text{C}^6 \text{H}^7 \\ \text{NH}^2 \end{smallmatrix} \rangle \text{C}^6 \text{H}^4 \cdot \text{NH}^2$ [3]	149·12	XII 1171	
2434	Tiglinsäure	$\text{CH}^3 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}^3$ $\text{CO}^2 \text{H}$	100·06	II 430	0·964 76
2435	Tolan	$\text{C}^6 \text{H}^4 : \text{C} \cdot \text{C}^6 \text{H}^4$	178·08	VI656	
2436	Tolidin $\text{CH}^3 \cdot \text{NH}^2 =$	$(\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6 \text{H}^4 \cdot \text{NH}^2)^2$	212·14	XIII 256	
2437	„ 3·3'·4·4'	$(\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6 \text{H}^4 \cdot \text{NH}^2)^2$	212·14	XIII 255	
2438	Toluchinon 1·2·5	$\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6 \text{H}^4 \cdot \text{O}^2$	122·05	VII 645	
2439	Toluhydrochinon s. 1367				
2440	Toluidin o	$\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6 \text{H}^4 \cdot \text{NH}^2$	107·08	XII 772	1·004
2441	„ m	$\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6 \text{H}^4 \cdot \text{NH}^2$	107·08	XII 853	0·989
2442	„ p	$\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6 \text{H}^4 \cdot \text{NH}^2$	107·08	XII 880	1·046
2443	Tolunitril p	$\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6 \text{H}^4 \cdot \text{CN}$	117·06	IX489	0·98/80
2444	„ o	$\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6 \text{H}^4 \cdot \text{CN}$	117·06	IX466	0·990
2445	Toluol	$\text{C}^6 \text{H}^4 \cdot \text{CH}^3$	92·06	V 280	0·867
2446	Toluolsulfosäure o	$\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6 \text{H}^4 \cdot \text{SO}^2 \text{H}$ (+ 2H <sup>2</sup> O)	172·13	XI 88	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
15	194	O	+		Disulfid F. 88°	2412
< -20	195	O	+		→ 2447	2413
43	194	O	w.	×	Disulfid F. 46°	2414
82	221		+	+	Pikrat F. 149°	2415
fl.	161/20	O	l.	l.	Disulfid F. 91°	2416
81	286	w.	×	s.	Petrolae. s. lösl.	2417
		s. w.	w.		Br.	2418
68		-; l.	s.	s.	G.	2419
-30	84	O	+	∞	lösl. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ; → α-Thlo- nylquecksilber- chlorid F. 188°	2420
fl.	198				Hydramid F. 111°	2421
126	260	0·6; s.	s.	s.	× W.	2422
186	subl.	0·4; -			× W.	2423
fl.	170	O	l.	l.	→ 2046	2424
fl.	74		zers.		B. Spaltung	2425
fl.	114				-HgCl-Der. × A.	2426
207	373	O	w.		G. × Chlf.	2427
fl.	201		+	+	Oxim F. 54°. Sdp. 135°/20.	2428
48	282	s. w.	s.	s.	VI G. → 2430	2429
139	290	s. w.; z.	+	+		2430
51	232	0·09; -	s. l.	s. l.	→ 2429	2431
127	subl.	-; s. w.	+	+	V × Bzl.	2432
fl.	230	s. w.	l.	l.	Acetyl. F. 112°	2433
65	199	w.; z.	+	+	VI	2434
60	300		+; s.	+; s.	V Pikrat F. 111°	2435
129		w.	s.	s.	Acetyl F. 315°	2436
108			s.	s.	Acetyl F. 281°	2437
68	subl.	w.; +	s.	s.	G. → 1367	2438
						2439
-24	201			∞	→ 33	2440
fl.	208			∞	→ 34	2441
45	200	0·7; -	+	+	× verd. A. → 35	2442
29	218	w.	+	l.	→ 2460	2443
-14	203	O	+	+	Spaltung	2444
-95	111	O	w.	+	→ 1080	2445
	129/25	s. l.			Amid F. 153°	2446

L. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2447	Toluolsulfosäure m	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^2\text{H}$ (+H <sup>2</sup> O)	172-18	XI 94	
2448	„ p	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^2\text{H}$ (+4H <sup>2</sup> O)	172-18	XI 97	
2449	Toluylaldehyd o	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CHO}$	120-06	VI 295	
2450	„ m	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CHO}$	120-06	VI 296	1-024
2451	„ p	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CHO}$	120-06	VI 297	1.072
2452	Toluylendiarnin				
	(o) $\text{CH}^3\text{-(NH}^2\text{)}^2=1\cdot3\cdot4$	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^3\text{(NH}^2\text{)}^3$	122-10	XIII 148	
2453	„	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^3\text{(NH}^2\text{)}^3$	122-10	XIII 123	
2454	(m) $\text{CH}^3\text{-(NH}^2\text{)}^2=1\cdot2\cdot4$	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^3\text{(NH}^2\text{)}^3$	122-10	XIII 124	
2455	„	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^3\text{(NH}^2\text{)}^3$	122-10	XIII 148	
2456	(p) $\text{CH}^3\text{-(NH}^2\text{)}^2=1\cdot2\cdot5$	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^3\text{(NH}^2\text{)}^3$	122-10	XIII 144	
2457	Toluylenhydrat	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CHOH}\cdot$ C <sup>6</sup> H <sup>5</sup>	198-11	VI 683	
2458	Toluylsäure o	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CO}^2\text{H}$	136-06	IX 462	[1-062/115
2459	„ m	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CO}^2\text{H}$	136-06	IX 475	[1-054/115
2460	„ p	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CO}^2\text{H}$	136-06	IX 483	
2461	Tolylalkohol o	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CH}^2\text{OH}$	122-08	VI 484	1-08
2462	„ m	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CH}^2\text{OH}$	122-08	VI 494	0-916
2463	„ p	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CH}^2\text{OH}$	122-08	VI 498	
2464	Tolyhydrazin o	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-NH}\cdot\text{NH}^2$	122-10	XV 496	
2465	„ m	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-NH}\cdot\text{NH}^2$	122-10	XV 506	
2466	„ p	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-NH}\cdot\text{NH}^2$	122-10	XV 510	
2467	Tolyhydroxylamin m	$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-NHOH}$	123-08	XV 14	
2468	p-Tolyl- $\alpha$ -naphthylamin	$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{-NH}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\text{-CH}^3$	233-13	XII 1225	
2469	p- „ - $\beta$ - „	$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{-NH}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\text{-CH}^3$	233-13	XII 1277	
2470	Traubensäure s. 2623				
2471	Traubenzucker*	$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6 + \text{H}^2\text{O}$	198-11	I 879	1-56
2472	„	$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$	180-10	I 879	1-544
2473	Triacetamid	$\text{N}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^3$	143-08	II 181	
2474	Triacetin	$\text{C}^2\text{H}^3(\text{OC}^2\text{H}^3\text{O})^3$	218-11	II 147	1-160
2475	Triacetonamin	$\text{CO} \begin{cases} \text{CH}^3\cdot\text{C}(\text{CH}^3)^2 \\ > \text{NH} \\ \text{CH}^3\cdot\text{C}(\text{CH}^3)^2 \end{cases} + \text{H}^2\text{O}$	173-16	XXI 249	
2476	Triäthylamin	$(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{N}$	101-18	IV 99	0 726
2477	Triäthylarsin	$(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{As}$	162-08	IV 602	1-151
2478	Triäthylbenzol 1-3-5	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{C}^2\text{H}^5)^3$	162-14	V 449	0-863
2479	Triäthylphosphin	$(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{P}$	118-16	IV 582	0-801
2480	„ -Oxyd	$(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{PO}$	134-16	IV 592	
2481	„ -Sulfid	$(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{PS}$	150-28	IV 592	
2482	Triäthylsiliclan	$(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{SiH}$	116-4	IV 625	0-751
2483	Triäthylstibin	$(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{Sb}$	207-3	IV 618	1-824
2484	Triaminobenzoessäure				
	$\text{CO}^2\text{H}\cdot\text{NH}^2\cdot\text{NH}^2\cdot\text{NH}^2$	$(\text{H}^2\text{N})^3\text{C}^6\text{H}^3\text{-CO}^2\text{H}$ (+1/2H <sup>2</sup> O)	167-10	XIV 455	
2485	„ =1-3-4-5				
2486	„ =1-2-3-5	$(\text{H}^2\text{N})^3\text{C}^6\text{H}^3\text{-CO}^2\text{H}$ (+1/2H <sup>2</sup> O)	167-10	XIV 455	
2487	Triaminobenzol 1-2-3	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{NH}^2)^3$	128-10	XIII 294	
2488	„ 1-2-4	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{NH}^2)^3$	128-10	XIII 294	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	L.f. Nr.
		W.	A.	Ae.		
		zerfl.			Amid F. 107° × W.	2447
69*	140/20	s.		s.	* aq.-frei. Amid F. 137°	2448
fl.	200	w.	+		Oxim F. 97—99°	2449
fl.	199	O	+	+	Ph.-hydraz. F. 91°	2450
fl.	204				Ph.-hydraz. F. 108°	2451
88	265	z.; -			Acetyl F. 210°	2452
61	255	s.	+	s.		2453
99	280	-; l.	l.	l.	IV × W.	2454
104			+		× W. Acetyl F. 202°	2455
64	274	l.	l.	+	× Bzf. Acetyl F. 220°	2456
68	167/10	-; 0-06	×	s.	→ 2297	2457
104	259	w.; z.	s.		× W.	2458
110	263	0-08; 1-6	s.	s.	× W.	2459
179	275	-; < 1	s.	s.		2460
84	228	1; 1-51	s.	s.	→ 2449	2461
< -20	215	5; 25	l.	l.	→ 2450	2462
59	217	w.; +	l.	l.		2463
56			+	+	× Ligroin; Benzalder. F. 102°	2464
fl.	240-244				Benzalder F. 96°	2465
61	240-244	w.	+	+	Benzalder, F. 126°	2466
68		-; +	+	+		2467
78	230/10	O	w.; s.	s.		2468
102	dest.		×	+		2469
82		98; -	-; +		V * Derivate s. 1277 bis 1281	2471
146		81-7; -	1-9; 21-7		× A. abs. IV	2472
78				×	Spaltung	2473
fl.	260	7-1; -	∞	∞	Spaltung	2474
40*	dest.	+	+	+	IV. * + H <sup>2</sup> O F. 58°	2475
-115	89	w.	+		Nitrat F. 98°, Bromid 248° [× Ae.	2476
fl.	140	O	∞	∞	+ S → Der. F. 120°	2477
fl.	217				Sulfonamid F. 119°	2478
fl.	128	O	+	+	→ 2480 od. 2481	2479
53	243	∞	∞			2480
94	*				III * dampfflüchtig	2481
fl.	107				- 2482	2482
< -20	159		l.	l.	Dijodid F. 91°	2483
						2484
	zers.	-; +	O	O	× W.	2485
	*	w.; l.	-; s. w.	O	× W. * → 2488	2486
103	336	s.	s.	s.		2487
< 100	ca. 340	s.	s.	s. w.	× Chlf.	2488

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2489	Triaminotriphenylcarbinol (Pararosanolin)	$\text{HO}\cdot\text{C}(\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{NH}^2)^3$	305.18	XIII 750	
2490	Triaminotriphenylmethan (Paraleukanilin)	$\text{HC}(\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{NH}^2)^3$	289.18	XIII 813	
2491	Triazol 1.2.4	$\begin{array}{l} \text{CH:N} \\ \text{N:CH} \end{array} > \text{NH}$	69.05		
2492	Tribenzoylmethan	$\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}^5)^3$	328.18	VII 877	
2493	Tribenzylamin	$(\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}^2)^3\text{N}$	287.18	XII 1038	
2494	Tribromacetaldehyd s. 585				
2495	Tribrombenzol 1.2.3	$\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^3$	314.78	V 218	2.658
2496	„ 1.2.4	$\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^3$	314.78	V 219	
2497	„ 1.3.5	$\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^3$	314.78	V 218	
2498	Tribromessigsäure	$\text{CBr}^3\cdot\text{CO}^2\text{H}$	296.77	II 220	
2499	Tribromhydrin	$\text{CH}^2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}^2\text{Br}$	280.80	I 112	2.486
2500	Tribromphenol 2.4.6.1	$\text{Br}^3\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{OH}$	330.78	VI 208	
2501	Tribromresorcin 2.4.6.1.3	$\text{Br}^3\text{C}^6\text{H}(\text{OH})^2(+\text{H}^2\text{O})$	346.78	VI 822	
2502	Tricarballysäure	$\text{CH}^3\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}^3\cdot\text{CO}^2\text{H}$ $\text{CO}^2\text{H}\cdot\text{CO}^2\text{H}$	176.06	II 815	
2503	Trichinoyl	$\text{C}^6\text{O}^2\cdot 8\text{H}^2\text{O}$	812.18	VII 907	
2504	Trichloracetal (a)	$\text{CHCl}^3\cdot\text{CCl}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$	221.47	I 621	
2505	„ (b)	$\text{CCl}^3\cdot\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$	221.47	I 621	1.266
2506	Trichloracetamid	$\text{CCl}^3\cdot\text{CONH}^2$	162.40	II 211	
2507	Trichloracetylchlorid	$\text{CCl}^3\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$	181.84	II 210	1.629
2508	Trichloräthan 1.1.1 s. 1600				
2509	„ 1.1.2	$\text{CHCl}^2\cdot\text{CH}^2\text{Cl}$	133.40	I 85	1.441
2510	Trichloräthylen	$\text{CCl}^2\cdot\text{CHCl}$	131.89	I 187	1.470
2511	Trichloranilin 2.4.1	$\text{Cl}^3\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{NH}^2$	196.42	XII 626	
2512	„ 2.4.5.1	$\text{Cl}^3\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{NH}^2$	196.42	XII 627	
2513	„ 2.4.6.1	$(\text{Cl}^3\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{NH}^2)$	196.42	XII 627	
2514	Trichlorbenzoesäure 2.4.5.1	$\text{Cl}^3\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CO}^2\text{H}$	225.40	IX 345	
2515	„ 2.8.4.1	$\text{Cl}^3\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CO}^2\text{H}$	225.40	IX 345	
2516	„ 8.4.5.1	$\text{Cl}^3\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CO}^2\text{H}$	225.40	IX 346	
2517	Trichlorbenzol 1.2.3	$\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^3$	181.40	V 208	
2518	„ 1.2.4	$\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^3$	181.40	V 204	1.466
2519	„ 1.3.5	$\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^3$	181.40	V 204	
2520	Trichlorchinon	$\text{Cl}^3\text{C}^6\text{H}\cdot\text{O}^2$	211.89	VII 634	
2521	Trichloressigsäure	$\text{CCl}^3\cdot\text{CO}^2\text{H}$	163.89	II 206	1.62
2522	„ -Aethylester	$\text{CCl}^3\cdot\text{CO}^2\cdot\text{C}^2\text{H}^5$	191.42	II 209	1.888
2523	Trichlorhydrin	$\text{CH}^2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}^2\text{Cl}$	147.42	I 106	1.417
2524	Trichlorhydrochinon	$\text{C}^6\text{HCl}^3(\text{OH})^2$	213.40	VI 850	
2525	Trichlormilchsäure	$\text{CCl}^3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO}^2\text{H}$	198.40	III 286	
2526	Trichlorphenol 2.4.6.1	$\text{Cl}^3\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{OH}$	197.40	VI 190	
2527	„ 2.8.5.1	$\text{Cl}^3\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{OH}$	197.40	VI 190	
2528	Tridecan	$\text{C}^{13}\text{H}^{28}$	184.22	I 171	0.757

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
ca. 205		s. w.	+	O	Lösung in Säuren rot: → 2490	2489
207		×	+		Acetyl F. 200°	2490
120	260	s.	s.	w.	× Ae.	2491
224—226	zers.		s. w.	s. w.	lösli. CS <sup>2</sup> × Aceton	2492
91	ca. 380	s. w.	w.; +	+	V × A.	2493
87			×		V	2494
44	276		w.; l.	l.	× A.	2495
120	278	O	—; w		× A. od. A. + Ae.	2496
135	245	l.	l.	l.	V w. lösli. kalt. Ligroin	2497
16	219—221					2498
95	subl.	s. w.	s.		V × Bzl.	2499
111		s. w.; w.	+		× W.	2500
166		40·5; —	l.	1·26; —	IV × W. oder Ae.	2501
95*		—; +	O	O	* → 1499	2502
83	230*		+		V dampfflüchtig	2503
fl.	197	0·5	∞	∞	* z. T. zers.	2504
141	239	s. w.	l.	s.	Spaltung	2505
fl.	118	zers.	zers.		V × W.	2506
—35	114				Spaltung	2507
—86	87				+ KOH → 943	2508
					+ alkal. Hg(CN) <sup>2</sup> -	2509
					Lsg. → Hg-Verb.	2510
					F 83°	
67	292		s.		× Ligroin Acetyl. F. 123°	2511
95	ca. 270		l.		× Ligroin Acetyl. F. 190°	2512
77	262		+	l.	× Ligroin Acetyl. F. 204°	2513
163	subl.	O; +	+		× W.	2514
186		z.				2515
203	subl.	O; +	+	+	× verd. A.	2516
53	219		w.		× A.	2517
16	213					2518
63	209					2519
169		s. w.	w.; +	+	G. × Chlf. + Ligroin	2520
57	196	1201; —	+	+	alkal. Lsg. h. Su →	2521
					CO <sup>2</sup> + 768. Amld	
					s. 2506	
fl.	168					2522
fl.	158					2523
184	subl.	0·625; —	s.	s.	× W.	2524
124	115/18	s.	s.	s.	s. lösli. Chlf.	2525
67	244	0·07; 0·2	s.	s.	IV	2526
58	253	—; w.	l.	l.	× verd. A.	2527
—6	284					2528

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2529	Trijodbenzol 1·2·3	$(C^6H^3J^3)$	455·78	V 228	
2530	„ 1·2·4	$C^6H^3J^3$	455·78	V 228	
2531	„ 1·3·5	$C^6H^3J^3$	455·78	V 228	
2532	Trijodphenol 2·4·6·1	$J^3C^6H^3·OH$	471·78	VI 211	
2533	Trimellithsäure (1·2·4)	$C^6H^3(CO^2H)^3$	210·05	IX 977	
2534	Trimesinsäure (1·3·5)	$C^6H^3(CO^2H)^3$	210·05	IX 978	
2535	Trimethylaethylen s. 312				
2536	Trimethylaethylen-glykol	$(CH^3)^3C(OH)·CHOH·CH^3$	104·10	I 482	0·987
2537	Trimethylamin	$(CH^3)^3N$	59·08	IV 43	0·678 bel - 4
2538	Trimethylarsin	$(CH^3)^3As$	120·03	IV 600	
2539	Trimethylen	$CH^3 > CH^3$ $CH^3 > CH^3$	42·05	V 15	0·720 bel - 79°
2540	Trimethylenbromid	$BrCH^3·CH^3·CH^3Br$	201·89	I 110	1·978
2541	Trimethylen-diamin	$CH^3·CH^3·CH^3·NH^2$ $NH^2$	74·10	IV 261	
2542	Trimethylen-glykol	$CH^3OH·CH^3·CH^3OH$	76·06	I 475	1·058
2543	Trimethyl-essigsäure, Pivalinsäure	$(CH^3)^3C·CO^2H$	102·08	II 319	0·905 bel 50°
2544	Trimethylphenyl-ammoniumjodid	$(CH^3)^3(C^6H^5)N·J$	263·04	XII 159	
2545	Trimethylphosphin	$(CH^3)^3P$	76·11	IV 580	< 1
2546	Trinitranilin s. 2130				
2547	Trinitroacetonitril	$(NO^2)^3C·CN$	176·03	II 229	
2548	Trinitrobenzol 1·3·5	$C^6H^3(NO^2)^3$	218·05	V 271	
2549	Trinitronaphthalin 1·3·5	$C^{10}H^5(NO^2)^3$	263·06	V 563	
2550	„ 1·3·8	$C^{10}H^5(NO^2)^3$	263·06	V 563	
2551	„ 1·4·5	$C^{10}H^5(NO^2)^3$	263·06	V 563	
2552	Trinitrophenol* 3·4·6·1	$(NO^2)^3C^6H^3·OH$	229·05	VI 265	
2553	„ 2·3·6·1	$(NO^2)^3C^6H^3·OH$	229·05	VI 265	
2554	Trinitroresorcin s. 2300				
2555	Trinitrotoluol 2·4·6·1, „ $\alpha$ “	$(NO^2)^3C^6H^3·CH^3$	227·06	V 847	
2556	„ 3·4·1, „ $\beta$ “	$(NO^2)^3C^6H^3·CH^3$	227·06	V 849	
2557	„ 2·4·5·1, „ $\gamma$ “	$(NO^2)^3C^6H^3·CH^3$	227·06	V 847	
2558	Trinitroxylol 2·4·6·1·3	$(NO^2)^3C^6H^3(CH^3)^3$	241·08	V 381	1·604
2559	„ 2·3·6·1·4	$(NO^2)^3C^6H^3(CH^3)^3$	241·08	V 389	
2560	Triolein	$C^3H^5(O·C^{18}H^{33}O)^3$	884·83	II 468	0·920
2561	Trional	$C^3H^5 > O(SO^2·C^6H^5)^3$	242·28	I 671	
2562	Trioxybenzophenon				
2563	1·2·3·4, Alizarin gelb A	$C^6H^5·CO·C^6H^3(OH)^3$	230·08	VIII 417	
2563	Trioxybenzophenon	$C^6H^5·CO·C^6H^3(OH)^3$	230·08	VIII 422	
2564	1·3·4·5				
2564	Trioxymethylen $\alpha$	$(CH^3O)^3$	90·05	XIX 381	
2565	„ Metaformaldehyd	$(CH^3O)x$	30·02·x	I 566	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
116*	subl.	O	s.	s.	* auch F. 86° ange-	2529
91		O	+		× A. [geben	2530
184		O	w.	w.	× Eg.	2531
156		O	×	z.		2532
218*		z.		z.	* → Anhydrid	2533
380	subl.	2.7; +	s.	+	× W. Methyl ester F. 143°	2534
						2535
fl.	177	∞	∞	∞	lange auf 220° erhitzt → W. + 1625	2536
< -75	ca. -3	91; -	s.		Chloraurat F. 220°	2537
fl.	70	w.			Dibromid F. 94°	2538
	gasf.*				* bei Rotglut → 2216; + Br <sup>2</sup> im Licht → 2540 (+10% 2177) → 2541	2539
fl.	165					2540
fl.	136	+	∞	∞	Bzoyl. F. 147°	2541
fl.	214	∞	∞		Bzoyl. F. 53°	2542
35	164	2.22; -			Amid F. 154°	2543
211			1,1; -		Chlf. O: lösl. × A.	2544
fl.	40-42	O			→ Oxyd. F. 137°, Sp. 214°	2545
41	220*	zers.	zers.	+	* explod.	2546
121	zers.	0.04; +	1.9; +	1.5; +	IV s. lösl. Bzl.	2547
122			+		IV lösl. Eg., × Chlf.	2548
218			+	s. w.	V × Chlf.	2549
154			s. w.	w.	G.	2550
96		-; +	s.	s.	lösl. Bzl. * vgl. auch 2132	2551
117		-; +	s.	s.	lösl. Bzl.	2552
						2553
81			1.6; >10	l.	IV × A.	2554
112			w.; +	+	VI × Aceton	2555
104			s. w.; +	l.	IV × Aceton	2556
182			0.05; -		IV × A. + Bzl.	2557
140					V × A.	2558
ca. -17	235 bis 240/18	O	w.	s. l.	Spaltung	2559
76		0.32; -	5.7; -	6.3; -	× A. od. Ae.	2560
140		w; +	-; +	+	G. × A.	2561
176		w.;	+	+		2562
64	114 *	19; +	s.	s.	subl.	2563
		O	O	O	* → 1220	2564
						2565



Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
169		0.5	+	+	× W.	2566
95	flüchtig	×	l.	l.	Acetyl. F. 112°	2567
65		O	0.004; -	s.	Spaltung × Ae. od. Petrolae.	2568
127	347		w.; z.	×	V Bzl. z. lösl.	2569
169	> 300		w.	w.	IV × Ae. lösl. Bzl.	2570
162	380		+	+	IIIa, IV	2571
111	230 bis 235/20	*	**	+	* → 2571 ** → (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ) <sub>2</sub> C·OC <sup>2</sup> H <sup>5</sup>	2572
143	zers.	-; s. w.	4.5; +		IV × A.	2573
131		s. w.	+	+	I	2574
92	359		-; +	+	IV lösl. heiß. Bzl.	2575
161	subl.	O	×	+		2576
145—147				w.	Chf., CS <sup>2</sup> s. lösl. G. → 2577a * bzw. Hexaphenyläthan (farblos)	2577
186		O	O	O	× Toluol	2577 a
115	dest.				IV × A. + Ae.; + CrO <sup>3</sup> → 451	2578
75	> 360	O	+	s. l.	lösl. conc. HCl	2579
72	*	O	O; +	O; w.	Spaltung × Ae. * l. Vac. dest.	2580
117	zers.	2; ∞	+	+		2581
fl.	163	s.; -	e.	s.	+ KMnO <sup>4</sup> → Tropandiol F. 105°	2582
62	233	s.	s.	×	Pikrat zers. b. 275°	2583
253	zers.	z; +	s. w.	O	Methylester-Pikrat F. 120°	2584
274	subl.	-; s. w.	-; +	s. w.	× 50% ig. A.	2585
206	*	-; +	+		* → 2297 + 2679	2586
289		w; +	O	O		2587
165	181/10	1.05; z.	-; 10		Chlorid F. 270°	2587 a
*		0.04; 0.67	s. w.	O	* zers. zwischen 290° u. 320° → 2587 a	2588

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2589	Umbelliferon	$\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^3\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}:\text{CH} \\ \text{O}\cdot\text{CO} \end{array}\right\rangle$	162.05	XVIII 27	
2590	Umbellsäure (2.4.1)	$(\text{HO})^3\cdot\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}^2\text{H}$	180.06	X 434	
2591	Undecan	$\text{C}^{11}\text{H}^{24}$	156.19	I 170	0.682
2592	Uracil	$\text{CH}\left\langle\begin{array}{l} \text{CO}\cdot\text{NH} \\ \text{CH}\cdot\text{NH} \end{array}\right\rangle\text{CO}$	112.05	XXIV 312	
2593	Uramil	$\text{CO}\left\langle\begin{array}{l} \text{NH}\cdot\text{CO} \\ \text{NH}\cdot\text{CO} \end{array}\right\rangle\text{CH}\cdot\text{NH}^2$	143.06		
2594	Urazol	$\text{CO}\left\langle\begin{array}{l} \text{NH}\cdot\text{CO} \\ \text{NH}\cdot\text{NH} \end{array}\right\rangle$	101.05		
2595	Urethan	$\text{NH}^2\cdot\text{CO}\cdot\text{OO}^2\text{H}^2$	89.06	III 22	1.11
2596	Urotropin s. 1323				
2597	Uvitinsäure (1.3.5)	$\text{CH}^3\cdot\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})^3$	180.06	IX 864	
2598	Valeraldehyd norm.	$\text{CH}^3\cdot(\text{CH}^2)^3\cdot\text{CHO}$	86.08	I 676	0.819
2599	„ iso	$(\text{CH}^2)^3\text{CH}\cdot\text{CH}^3\cdot\text{CHO}$	86.08	I 684	0.803
2600	Valeramid (iso)	$(\text{CH}^2)^3\text{CH}\cdot\text{CH}^3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}^2$	101.10	II 315	0.965
2601	Valeriansäure* norm.	$\text{CH}^3\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}^2\text{H}$	102.08	II 299	0.932
2602	„ (iso)	$(\text{CH}^2)^3\text{CH}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}^2\text{H}$	102.08	II 309	0.942
2603	„ -Aethylester	$\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CO}^2\cdot\text{C}^2\text{H}^5$	130.11	II 312	
2604	„ -Amylester(i)	$\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CO}^2\cdot\text{C}^5\text{H}^{11}$	172.16	II 312	
2605	„ -Methylester	$\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CO}^2\cdot\text{CH}^3$	116.10	II 311	
2606	„ -Anhydrid	$(\text{C}^6\text{H}^3\text{CO})^2\text{O}$	186.14	II 314	
2607	Valin s. 268				
2608	Vanillin	$\begin{array}{l} [3] \text{CH}^3\text{O} \\ [4] \text{HO} \end{array} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CHO} [1] \\ \text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CH}^2\text{OH} \end{array} \right\rangle$	152.06	VIII 2	
2609	Vanillinalkohol	$\begin{array}{l} \text{CH}^3\text{O} \\ \text{HO} \end{array} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CH}^2\text{OH} \\ \text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CO}^2\text{H} \end{array} \right\rangle$	154.08	VI 111	
2610	Vanillinsäure	$\begin{array}{l} \text{CH}^3\text{O} \\ \text{HO} \end{array} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CO}^2\text{H} \\ \text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{O}^2\text{N} \end{array} \right\rangle$	168.06	X 392	
2611	Veratrin (Cevadin)	$\text{C}^{23}\text{H}^{40}\text{O}^2\text{N}$	591.40		
2612	Veratrol (1.2)	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{OCH}^2)^2$	138.08	VI 771	
2613	Veratrumsäure 3.4.1	$(\text{CH}^2\text{O})^2\text{C}^6\text{H}^3\cdot\text{CO}^2\text{H}$	182.08	X 393	
2614	Veronal s. 889				
2615	Vinyläthyläther	$\text{CH}^2:\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{C}^2\text{H}^5$	72.06	I 433	
2616	Vinylamin*	$\text{CH}^2:\text{CH}\cdot\text{NH}^2$	43.05	IV 203	
2617	Vinylbromid	$\text{CH}^2:\text{CHBr}$	106.94	I 188	
2618	Vinylchlorid	$\text{CH}^2:\text{CHCl}$	62.48	I 186	
2619	Vinyllessigsäure	$\text{CH}^2:\text{CH}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}^2\text{H}$	86.05	II 407	
2620	Violursäure	$\text{CO}\left\langle\begin{array}{l} \text{NH}\cdot\text{CO} \\ \text{NH}\cdot\text{CO} \end{array}\right\rangle\text{C}\cdot\text{NOH} (+\text{H}^2\text{O})$	157.05		
2621	Weinsäure d (gewöhnlich)	$\begin{array}{l} \text{CHOH}\cdot\text{CO}^2\text{H} \\ \text{CHOH}\cdot\text{CO}^2\text{H} \end{array}$	150.05	III 481	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lit. Nr.
		W.	A.	Ae.		
225	subl.	0; 1	+	w.	Acetyl. F. 140°	2589
•	•	-; +	+	O	G. * → 2589	2590
-26	195					2591
335		w; +	s. w.	s. w.	lösl. NH <sup>3</sup>	2592
		-; w.			lösl. NH <sup>3</sup>	2593
244		s.	w.	O		2594
50	184	s.	s.	s.	s. lösl. Chlf., Bzl., w. Ligroin	2595
287	subl.	O; s. w.	+	+	× W.	2596
fl.	103	w.	+	+	Oxim F. 52°	2597
fl.	92	w.	+	+	p-Nitroph. hydraz. F. 109°	2598
135	230-232	+	+	+	× A.	2599
-35	187	3·7			Amid F. 100—104°, * s. a. 2543	2600
-38	177	3·34			Amid s. 2600	2601
-99	135	O	+		Spaltung	2602
fl.	190	w.	∞	∞	Spaltung	2603
fl.	117				Spaltung	2604
fl.	215				Spaltung	2605
					Spaltung	2606
					Spaltung	2607
81	285	1; 5	l.	l.	V × Ligroin	2608
115		-; +	+	+	× W. od. Bzl.	2609
207	subl.	0·12; 2·5	s.	+	× W.	2610
205		0·11; -	+	+		2611
15	207				Pikrat F. 56'	2612
179	subl.	0·04; 0·6	s.	s.		2613
						2614
fl.	36	w.	+		→ 942	2615
fl.	56	+	+		p-Toluolsulfon. F. 52° * bzw. Aethylenimid	2616
					$\begin{matrix} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 > \text{NH} \end{matrix}$	
-138	16				+ KMnO <sup>4</sup> -Lsg.	2617
	-18				→ 1269	
					+ alkoh. NH <sup>3</sup> bei 150° → 111	2618
-39	163	∞			Dibromid F. 49°	2619
100*		-; +	+		IV. * aq.-Verlust	2620
170		138; 343	25; -	0·61	V sl. Aceton	2621

Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2622	Weinsäure l	CHOH·CO <sup>2</sup> H	150·05	III 520	1·760
2623	„ rac., Traubensäure	CHOH·CO <sup>2</sup> H CHOH·CO <sup>2</sup> H CHOH·CO <sup>2</sup> H + H <sup>2</sup> O	168·06	III 522	1·687
2624	„ Meso- s. 1559				
2625	d-Weinsaures Kalium	C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup> K <sup>2</sup> (+1/2H <sup>2</sup> O)	226·23	III 494	1·975
2626	„ „ sauer, Weinstein	C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup> HK	188·14	III 494	1·956
2627	„ Kalium-Natrium- Seignettesalz	C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup> KNa + 4H <sup>2</sup> O	282·20	III 495	1·79
2628	„ Calcium	C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup> Ca(+4H <sup>2</sup> O)	188·10	III 497	
2629	„ Antimonylka- lium, Brech- weinstein	CHOH·CO <sup>2</sup> H CH(OSbO)·CO <sup>2</sup> K + 1/2H <sup>2</sup> O	333·9	III 502	2·607
2630	„ Aethyl (mono)	C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup> H(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> )	178·08	III 512	
2631	„ „ (di)	C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup> (C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> CHOH·CO·NH <sup>2</sup>	206·11	III 512	1·202
2632	d-Weinsäureamid	CHOH·CO·NH <sup>2</sup>	148·08	III 520	
2633	Wismuttriaethyl	(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>3</sup> Bi	296·1	IV 622	1·82
2634	Xanthen	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> < $\begin{matrix} \text{CH}^2 \\ \text{O} \end{matrix} \rangle$ C <sup>6</sup> H <sup>4</sup>	182·08	XVII 73	
2635	Xanthin	NH·CO·C·NH > CH CO·NH·C·N	152·06		
2636	Xanthogenamid	C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> O·CS·NH <sup>2</sup>	105·13	III 137	
2637	Xanthogensäure	C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> O·CS·SH	122·19	III 209	> 1
2638	„ -Aethylester	C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> O·CS·SC <sup>2</sup> H <sup>5</sup>	150·22	III 210	1·085
2639	Xanthon	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> < $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{O} \end{matrix} \rangle$ C <sup>6</sup> H <sup>4</sup>	196·06	XVII 354	
2640	Xanthopurpurins. 2195				
2641	Xylenol 1·2·3	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·OH	122·08	VI 480	
2642	„ 1·2·4	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·OH	122·08	VI 480	
2643	„ 1·3·2	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·OH	122·08	VI 485	
2644	„ 1·3·4	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·OH	122·08	VI 486	1·036
2645	„ 1·3·5	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·OH	122·08	VI 492	
2646	„ 1·4·2	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·OH	122·08	VI 494	0·98
2647	Xylidin (CH <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> ·NH <sup>2</sup> =				
	1·2·3	(CH <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·NH <sup>2</sup>	121·10	XII 1101	0·991
2648	„ 1·2·4	(CH <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·NH <sup>2</sup>	121·10	XII 1103	1·076
2649	„ 1·3·2	(CH <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·NH <sup>2</sup>	121·10	XII 1107	0·980
2650	„ 1·3·4	(CH <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·NH <sup>2</sup>	121·10	XII 1111	0·918
2651	„ 1·3·5	(CH <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·NH <sup>2</sup>	121·10	XII 1131	0·993
2652	„ 1·4·2	(CH <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·NH <sup>2</sup>	121·10	XII 1135	0·980
2653	Xylochinon o	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>2</sup> :O <sup>2</sup>	136·06	VII 655	
2654	„ m	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>2</sup> :O <sup>2</sup>	136·06	VII 657	
2655	„ p, Phloron	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>2</sup> :O <sup>2</sup>	136·06	VII 658	
2656	Xylol o	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>4</sup>	106·08	V 362	0·869
2657	„ m	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>4</sup>	106·08	V 370	0·862
2658	„ p	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>4</sup>	106·08	V 382	0·861

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
170		138; 343	25; -	0.61	V lösl. Aceton	2622
204-206*		20; 184	2.1; -	1.1; -	VI. * aq.-frei	2623
	*	158; -	w.		V * aq.-Verlust bei 180°	2624 2625
		0.654; -	O		IV	2626
		114.2; -			IV	2627
		0.02; w.			IV	2628
*	zers.	8.52; -	O		IV. * 100° aq.-frei	2629
ca. 90		zerfl.	l.	O	IV Spaltung	2630
15	167/16	+			Spaltung	2631
195			0.03; -	O	IV	2632
fl.	107/79	O	+	+	explod.	2633
100	315	fast O	w.	+	× A. lösl. CS <sup>2</sup> , Chlf., Bzl.	2634
	subl.	-; w.			lösl. NH <sup>3</sup>	2635
38	zers.*	w.	∞	∞	V. * z. flüchtig	2636
fl.	zers.	O			→ CS <sup>2</sup> + A.	2637
fl.	200	O	l.	l.	Gelblich	2638
174	350	O; w.	0.7; 8.5			2639
						2640
75	218	×	+			2641
63	225	×	+			2642
49	203	-; z.	+			2643
26	212	s. w.	∞	∞		2644
64	220	w.	+		× W.	2645
74	212	+	l.	l.	V × A. + Ae.	2646
<-15	223				Acetyl. F. 131°	2647
49	226	w.			V × Ligroin	2648
					Acetyl. F. 99°	
fl.	216				Acetyl. F. 174-176°	2649
fl.	212				Acetyl. F. 129°	2650
<-20	221				Acetyl. F. 144°	2651
15	215	-; z.			Acetyl. F. 138°	2652
55	subl.	w.	z.	z.	G.	2653
72					G.	2654
125	subl.	-; w.	w.; +	+	VI G. × A. → 1366	2655
-27	141	O	s.	s.	→ 2659	2656
-54	139	O	s.	s.	→ 2558	2657
15	136	O	s.	s.	V → 2559	2658

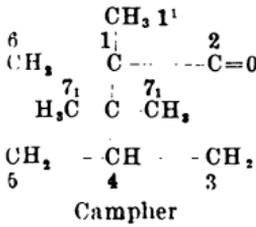
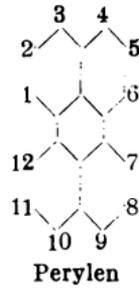
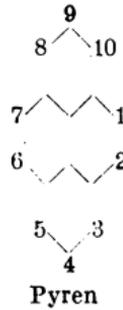
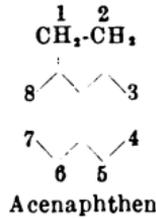
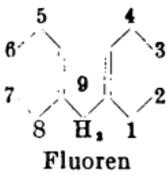
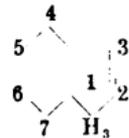
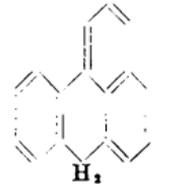
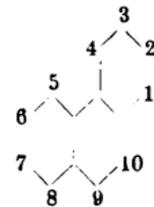
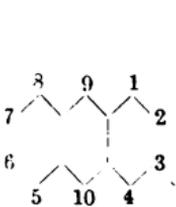
Lf.Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2659	Xyloisulfosäure (CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ·SO <sup>3</sup> H	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> O <sup>3</sup> H <sup>3</sup> ·SO <sup>3</sup> H	186·15	XI121	
2660	„ SO <sup>3</sup> H = 1·2·4 1·3·4	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·SO <sup>3</sup> H (+ 2H <sup>2</sup> O)	186·15	XI123	
2661	„ 1·4·2	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·S <sup>2</sup> OH (+ 2H <sup>2</sup> O)	186·15	XI127	
2662	Xylorcin m 1·3·4·6	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>2</sup> (OH) <sup>2</sup>	138·08	VI912	
2663	Xylose d	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> (OH) <sup>4</sup> ·CHO	150·08	I 865	1·535
2664	Xylylchlorid o	CH <sup>3</sup> ·C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> ·CH <sup>2</sup> Cl	140·53	V 364	
2665	„ p	CH <sup>3</sup> ·C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> ·CH <sup>2</sup> Cl	140·53	V 384	
2666	„Xylylenalkohol“ o	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> (CH <sup>2</sup> OH) <sup>2</sup>	138·08	VI910	
2667	„ m	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> (CH <sup>2</sup> OH) <sup>2</sup>	138·08	VI914	1·1
2668	„ p	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> (CH <sup>2</sup> OH) <sup>2</sup>	138·08	VI919	
2669	Xylylenchlorid o	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> (CH <sup>2</sup> Cl) <sup>2</sup>	174·98	V 364	1·393
2670	„ m	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> (CH <sup>2</sup> Cl) <sup>2</sup>	174·98	V 373	1·302
2671	„ p	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> (CH <sup>2</sup> Cl) <sup>2</sup>	174·98	V 384	1·417
2672	Xylylenimin o, Dihydroisindol	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> <CH <sup>2</sup> >NH	119·08	XX 258	
2673	Xylylsäure (CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ·CO <sup>2</sup> H = 1·3·4	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ·C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·CO <sup>2</sup> H	150·08	IX531	
2674	„ 1·2·4	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ·C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·CO <sup>2</sup> H	150·08	IX535	
2675	„ 1·3·2	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ·C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> ·CO <sup>2</sup> H	150·08	IX531	
2676	Zimtaldehyd	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ·CH:CH·CHO	132·06	XII 348	1·050
2677	Zimtalkohol, Styron	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ·CH:CH·CH <sup>2</sup> ·OH	134·08	VI570	1·044
2678	Zimtcarbonsäure o	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> <CH:CH·CO <sup>2</sup> H	192·06	IX898	
2679	Zimtsäure	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ·C·H H·C·CO <sup>2</sup> H trans*	148·06	IX573	1·249
2680	„ -Aethylester	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ·CO <sup>2</sup> ·C <sup>2</sup> H <sup>5</sup>	176·10	IX581	1·049
2681	„ -Benzylester	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ·CO <sup>2</sup> ·CH <sup>2</sup> ·C <sup>6</sup> H <sup>5</sup>	238·11	IX584	
2682	„ -Anhydrid	(C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> O) <sup>2</sup> O	278·11	IX586	
2683	„ -Chlorid	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ·OCl	166·52	IX587	
2684	„ -Nitril	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ·CH:CH·CN	129·06	IX589	1·037
2685	Zinkaethyl	(C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> Zn	123·45	IV672	1·182
2686	Zinkmethyl	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Zn	95·42	IV671	1·386
2687	Zinnäthyl	(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> Sn	176·8	IV631	1·558
2688	Zinntetraethyl	(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>4</sup> Sn	234·9	IV632	1·187
2689	Zinntetramethyl	(CH <sup>3</sup> ) <sup>4</sup> Sn	178·8	IV631	1·291
2690	Zinntetraphenyl	Sn(C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>4</sup>	426·9	XVI 914	
2691	Zinntriaethyl	(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>3</sup> Sn·Sn(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>3</sup>	411·6	IV638	1·412
2692	Zuckersäure d-	HO <sup>2</sup> O·(CHOH) <sup>4</sup> ·CO <sup>2</sup> H	210·08	III577	
2693	Zyklobutan	CH <sup>2</sup> ·CH <sup>2</sup> CH <sup>3</sup> ·CH <sup>1</sup>	56·06	V 17	0·704
2694	Zyklobuten	CH = CH CH <sup>2</sup> ·CH <sup>2</sup>	54·05	V 61	0·733
2695	Zykloheptan	CH <sup>2</sup> ·CH <sup>2</sup> ·CH <sup>2</sup> >CH <sup>2</sup>	98·11	V 29	0·811
2696	Zykloheptanon s. 2303				

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	L.f. Nr.
		W.	A.	Ae.		
zers.		+			Amid F. 144° × A.	2659
60					Amid F. 137° × W.	2660
86	149/*				Amid F. 147° * im Kathod.-Vacuum	2661
124	276-279	+	+	+	V	2662
144		117; -				2663
fl.	198					2664
fl.	200					2665
64		+	+	25	× Ae.	2666
46		s.		+		2667
112		s.	s.	s.		2668
55	239-241		s.	s.	× Petrolae.	2669
84	250-255					2670
100	240-250		×	l.	V	2671
fl.	213	+	+		Nitrosamin F. 95-97°	2672
126	267	O; w.	-; +		× A.	2673
166	subl.	O; s.w.	s.		× A.	2674
116				s.	× Ligroin	2675
ca. -8	129/20		+		Ph-hydr. F. 168°	2676
33	257	z.	s.	s.	Dibromid F. 74°	2677
173-175		s. w.	l.	s. w.	× verd. A.	2678
133	300	0.05; +	23.8; -	s.	V × A. * cis s. 193	2679
6	271		+		Spaltg.	2680
39	dest. *		s.	s.	Spaltg. * l. Vac.	2681
136		O	w.		Spaltg. × Bzl.	2682
35	136/15				Spaltg.	2683
11	254	O	+		Spaltg.	2684
-28	118	zers.	zers.	+	selbstentzündl.	2685
-40	46	zers.	zers.		selbstentzündl.	2686
fl.	zers.*	O	+	+	* → Sn. + 2688	2687
fl.	181	O		+		2688
fl.	78	O				2689
226	> 420°		s. w.	s. w.	× Pyridin II	2690
fl.	270	O	O			2691
Syrup		s.	l.	w.	saures K-Salz w. lösl.; Zuckerlactonsäure F. 130 bis 132°	2692
< -80	12	O	s			2693
fl.	2				Dijodid F. 48°	2694
-13	118					2695
						2696

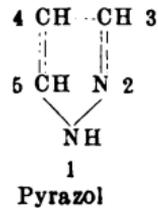
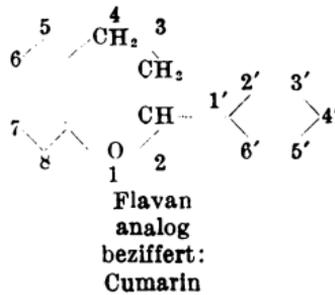
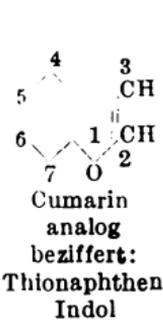
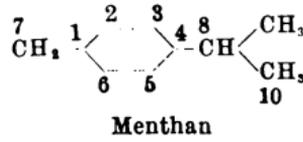
Lf. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	B.-Z.	Dichte
2697	Zyklohexan	$\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2$ $\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2$	84.10	V 20	0.778
2698	Zyklohexanol	$\text{C}^6\text{H}^{11}\text{-OH}$	100.10	VI 5	0.947
2699	Zyklohexanon	$\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CO}$ $\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2$	98.08	VII 8	0.947
2700	Zyklohexen	$\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2$ $\text{CH}:\text{CH}\text{-CH}^2$	82.08	V 63	0.805
2701	Zyklohexenon $\Delta^2$	$\text{CH}^2 < \begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}^2\text{-CH}^2 \end{matrix} > \text{CO}$	96.06	VII 50	0.987
2702	Zyklohexylamin	$\text{C}^6\text{H}^{11}\text{-NH}^2$	99.11	XII 5	0.864
2703	Zyklohexylbromid	$\text{C}^6\text{H}^{11}\text{-Br}$	163.01	V 24	1.324
2704	Zyklononan	$\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2 > \text{CH}^2$ $\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2 > \text{CH}^2$	126.14	V 40	0.773
2705	Zyklooctan	$\text{C}^8\text{H}^{16}$	112.13	V 35	0.839
2706	Zyklooctatetraën	$\text{CH}:\text{CH}\text{-CH}:\text{CH}$ $\text{CH}:\text{CH}\text{-CH}:\text{CH}$	104.06		0.925
2706a	Zyklopentadekanon (Exalton)	$(\text{CH}^2)^{14}\text{:CO}$	224.26		
2707	Zyklopentadien	$\text{CH}:\text{CH}\text{-CH}^2$ $\text{CH}:\text{CH} /$ $\text{CH}^2\text{-CH}^2 > \text{CH}^2$	66.06	V 112	0.807
2708	Zyklopentan	$\text{CH}^2\text{-CH}^2 > \text{CH}^2$ $\text{CH}^2\text{-CH}^2 > \text{CH}^2$	70.08	V 19	0.754
2709	Zyklopentandicarbon- säure 1.2 (trans)	$\text{CH}^2 < \begin{matrix} \text{CH}^2-\text{CH}\text{-CO}^2\text{H} \\ \text{CH}^2-\text{CH}\text{-CO}^2\text{H} \end{matrix} >$	158.08	IX 728	
2710	Zyklopentanon	$\text{CH}^2\text{-CH}^2 > \text{CO}$ $\text{CH}^2\text{-CH}^2 > \text{CO}$	84.06	VII 5	0.948
2711	Zyklopenten	$\text{CH}:\text{CH} > \text{CH}^2$ $\text{CH}^2\text{-CH}^2 > \text{CH}^2$	68.06	V 61	0.776
2712	Zyklopropan s. 2539				
2713	Zyklopropancarbon- säure	$\begin{matrix} \text{CH}^2 \\   \\ \text{CH}^2 \end{matrix} > \text{CH}\text{-CO}^2\text{H}$	86.05	IX 4	1.080
2714	Zyklopropandicarbon- säure (1.1)	$\begin{matrix} \text{CH}^2 \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CH}^2 \end{matrix} > \text{C}(\text{OO}^2\text{H})^2$	130.05	IX 724	

Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in			Charakteristisch	Lf. Nr.
		W.	A.	Ae.		
8	81					2697
22	160	5·7 ; —	+	+	→ 2699 od. 77	2698
—45	157	w.	+		→ 77 od. Semicarb. F. 155°	2699
fl.	84	O	+	+	Nitrosochlorid × Ae. F. 152°	2700
fl.	63/14				Semicarb. F. 161°	2701
fl.	135			s.	Chlorid F. 208°	2702
fl.	165				+ Chinolin → 2700	2703
fl.	170—172					2704
14	150	O			+ HNO <sup>3</sup> → 1490	2705
ca. —27	42/17					2706
63	120/0·3				× Methanol Moschusgeruch Semicarb. F. 187°	2706a
fl.	41	O	∞	∞	+ 486 + Na-Aethylat → 1141	2707
≤ —80	51	O		+		2708
159	dest.	— ; +	+	w.	× W.	2709
fl.	130	w.			Dibenzalder. F. 191°	2710
fl.	44	O	+	+	Ph.-urethan d. HOCl-Additions-Prod. (Sp. 79°/12 mm) hat F. 107°	2711
18	182	w.				2712
					Amid F. 120° × Ae.	2713
139	*	s.		l.	× Chlf. * → 2713 + 657	2714

Übersicht über einige Ring-

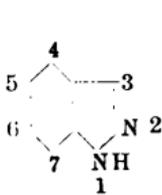


$\alpha = 3$   
 $\pi = 7^1$   
 $\beta = 1^1$  oder 6

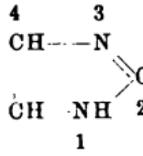


<sup>1)</sup> Offizielle Bezifferung fehlt.

systeme und ihre Bezifferung.

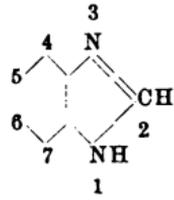


Indazol



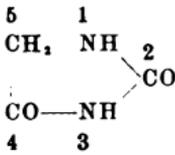
Imidazol

analog  
beziffert:  
Oxazol  
Thiazol

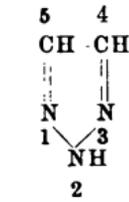


Benzimidazol

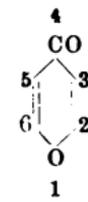
analog:  
Benzoxazol  
Benzothiazol



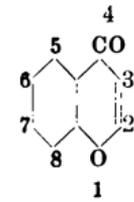
Hydantoin



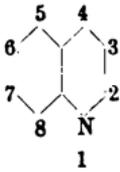
(Oso-) Triazol



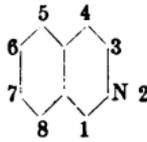
(γ)-Pyron



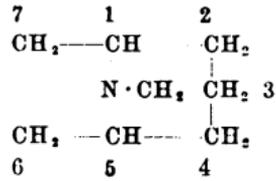
Chromon



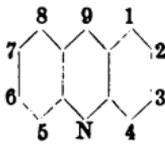
Chinolin



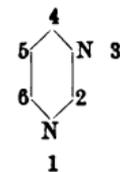
Isochinolin



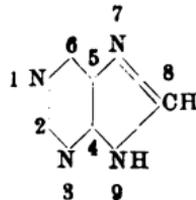
Tropan



Acridin



Pyrimidin



Purin

### (3) Chemisch-technische Produkte mit Vulgär- oder Decknamen (Trivialnamen).

Häufig gebrauchte chemisch-technische Produkte tragen Namen, aus denen ihre Herstellung und Zusammensetzung nicht zu erkennen ist, die auch in den vorstehenden Tabellen 1 u. 2 nicht aufgeführt sind. Wünsche aus dem Leserkreise, noch andere aufzunehmen, werden gern berücksichtigt.

**Aktivin.**  $\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{SO}^2 \cdot \text{N} \cdot (\text{Na})(\text{Cl}) \cdot 3 \text{H}^2\text{O}$ . Desinfektions-, Bleich-Stärkeaufschleßmittel.

**Alit.** Stahlartige Al-Fe-Legierung (Krupp), gegen Oxydation und Hitze beständig.

**Alundum.** Aluminiumoxyd, z. B. vom Thermitprozeß; Schmirgelersatz, auch zur Herstellung feuerfester Steine benutzt.

**Ambroid.** Bernsteinabfälle, zusammengepreßt und wie echter Bernstein zu Isolationszwecken verwandt.

**Ammonal.**  $72 \text{NH}^4\text{NO}^3$ , 25 C, 8 Al, Sprengstoff.

**Anon.** Lösungsmittel, s. Tab. „Lösungsmittel“, Bd. II.

**Antichlor** = Natriumthiosulfat.

**Aquadag.** Koll. Lsg. von Graphit in Wasser, Schmiermittel.

**Arndsche Legierung.** Kupfer-Magnesiumlegierung mit 60% Cu, zum Reduzieren in der analytischen Chemie mit Vorteil gebraucht.

**Atoxyl.** p-Aminophenylarsinsaures Natrium  $\text{NH}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})(\text{ONa})$ ; Medikament gegen Schlafkrankheit u. dgl.

**Bakelit.** Kondensationsprodukt von Phenolen mit Formaldehyd und Alkali; Hornersatz, Isolator.

**Blankit.** (Lykopen) Na-hyposulfit, zum Bleichen dienend  $[\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4]$ .

**Blaugas.** Gemisch von verflüssigten Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich der Methan- und Äthylenreihe; Heizwert etwa 15000 kcal pro  $\text{m}^3$ ; Leuchtkraft erheblich.

**Bolus.** Feingeschlämmter Ton; wenn stark eisenschüssig als Erdfarbe benutzt (roter Bolus oder Terra di Siena); in der Medizin als Koagulationsmittel für Bakterienkolonien verwandt.

**Burnus.** Zum Wäscheinweichen dienendes Pankreaspräparat.

**Caporit.** Reines kryst.  $\text{Ca}(\text{OCl})^2$  f. med. u. pflanzenphys. Zwecke.

**Caput mortuum.** Feinpulveriges Eisenoxyd, Kiesabbrände. Rotschlamm von der Aluminiumoxydherstellung; billige, gutdeckende Erdfarbe.

**Carboraffin.** Entfärbungskohle für Öl, Zucker u. dgl.

**Cellon.** Acetonlösliche, hochmolekulare Acetylcellulosen mit verschiedenen Zusätzen wie Kampfer; elastisch, nicht feuergefährlich; Glas- und Celluloidersatz.

**Cellonlack.** Auflösung von Cellon in Aceton u. dgl.

**Celluloid.** Gemisch aus Nitrocellulose und Kampfer; elastisch, glänzend, aber feuergefährlich; Elfenbein-, Horn- usw. -Ersatz.

**Cellophan** (E. Wz.). Durchsichtige Blätter aus Viskose; Glasersatz, Verpackungsmaterial; elastisch, nicht feuergefährlich.

- Cheddit.** Chloratsprengstoffe, nach dem Ort der Herstellung, Chedde in der Schweiz, genannt: Kaliumchlorat mit Öl wie Rizinusöl und aromatischen Nitroverbindungen.
- Cordit.** In Schnurform geprüfte, mit Aceton gelatinierte Mischung aus Nitroglycerin und viel unlöslicher Schießbaumwolle; rauchloses englisches Geschützpulver.
- Dawsongas.** Kraftgas, aus Wassergas und Generatorgas gemischt, durch gleichzeitiges Einblasen von Luft und Wasserdampf in den Generatorofen hergestellt; Heizwert pro m<sup>3</sup> ca. 1200 kcal.
- Degras.** Aus Tranen durch Oxydation oder Gärung hergestelltes Fett zum Einfetten von Leder.
- Dekalin.** Dekahydronaphthalin C<sup>10</sup>H<sup>18</sup>, Legs.-mittel u. Betriebsstoff.
- Dekrolln s. Rongalit.**
- Deltametall.** Messing mit geringem Manganzusatz, der die Legierung unempfindlich gegen die Einwirkung von Meerwasser macht.
- Depanol.** Lösungsmittel, s. Tab. „Lösungsmittel“, Bd. II.
- Dermatol.** Wismutsubgallat C<sup>7</sup>H<sup>3</sup>O<sup>6</sup>Bi + 2H<sup>2</sup>O; zur Wundbehandlung und in der Dermatologie viel verwandt.
- Devardasche Legierung.** Al-Cu-Zn-Legierung zum Reduzieren in der analytischen Chemie viel gebraucht.
- Diatomit.** Aus Kieselgur hergestellte hochporöse Masse, die als Wärmeschutzmittel dient.
- Dinasteine.** Hochfeuerfeste Steine, aus grobkörnigem Quarzit mit ca. 4% Kalk oder Ton geformt und hoch gebrannt.
- Dioxsil.** Quarzgut; geschmolzen, reiner Quarz; geringe Ausdehnung, große chem. Widerstandsfähigkeit.
- Dissolvan.** Lösungsmittel, s. Tab. „Lösungsmittel“, Bd. II.
- Donarit.** Brisanter Sprengstoff aus Trinitrotoluol, Nitroglycerin und viel Ammonitrat; für Gesteinssprengungen.
- Duraluminium.** Aluminiumreiche Legierung, Mg-haltig, durch bestimmte thermische und mechanische Behandlung hergestellt; härter und erheblich fester als reines Aluminium.
- Duranametall.** Messing mit einigen Prozenten Eisen und Aluminium.
- Dynamidon.** Hochfeuerfeste Masse, aus eisenarmem Bauxit und Ton hergestellt und stark gebrannt, z. B. zum Ausfüttern der Drehöfen in der Sinterzone (korundreich).
- Eisenrot** vgl. Caput mortuum.
- Ekrasit.** Brisanzsprengstoff, hauptsächlich Pikrinsäure.
- Elektron.** Mg-Al-legierungen m. 90% Mg, 3–7% Al, 2–5% Zn.
- Faktis.** Kautschukähnliche Stoffe, durch Einwirkung von Chlorschwefel oder Schwefel auf pflanzliche Öle wie Rüböl erhalten. Füllmittel für Naturkautschuk.
- Ferrotherm.** Hochhitzebest. Leg. (Krupp).
- Formalin.** Meist 40%ige Lösung von Formaldehyd mit unoxydiertem Methylalkohol in Wasser.
- Fullerde.** Amorphes wasserhaltiges Aluminium-Magnesium-Silikat aus Florida, dient als Entfärbungsmittel für Öle u. dgl., Kolloidwirkung.

**Galalith.** Kond.-prod. aus Formaldehyd und Milchweiß; Kunsthorn. Generatorgas. Ideale Zusammensetzung 34·4 Vol.-% CO, 65·6 Vol.-% N<sup>2</sup>.

**Germisan.** Chlorphenolquecksilber; Saatbeize gegen Steinbrand.

**Glaucosil.** Am. Kieselsäure aus Grünsand; Entfärbungsmittel; Ersatz für Fullererde od. Silicagel.

**Glyptale.** Kunststoffe aus mehrwertigen Alkoholen und Säuren; härtbar.

**Heliozell** entspricht Transparit.

**Hexalin-Cyklohexanol.**

**Hopcalit.** Gemisch von Metalloxyden (60% MnO<sub>2</sub> + 40% CuO oder 50% MnO<sub>2</sub>, 30% CuO, 15% Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% Ag<sub>2</sub>O) Katalysator für „kalte“ Verbrennung von CO (Gasmasken).

**Hydrokollag.** Wasserlös. koll. Graphit. Schmiermittel.

**Invar.** Fe-Ni-Legierung mit ca. 36 % Nickel; äußerst geringe Ausdehnung.

**Karbolineum.** Schweres Teeröl, „Anthrazenöl“, zum Imprägnieren von Holz aller Art benutzt.

**Karbonit.** Sicherheitssprengstoff aus Nitroglycerin. Salpeter und Roggenmehl.

**Katigen-Farbstoffe** durch Erhitzen verschiedener Ausgangsstoffe (wie Dinitrophenole) mit Schwefel und Schwefelnatrium hergestellt.

**Kollag.** Öllös. koll. Graphit. Schmiermittel.

**Kollargol.** Kolloidales Silber mit Eiweißderivaten als Schutzkolloid; Koagulans und Desinfiziens.

**Konstantan.** Legierung aus 60 Kupfer, 40 Nickel; kleiner Temperaturkoeffizient des Widerstandes, große Thermokraft gegen Cu, Fe, Ag. Gebraucht für Widerstände und Thermolemente.

**Kontaktpalter.** Bei der sauren Raffination der Mineralöle resultierende Sulfosäuren, emulgieren u. spalten Fette.

**Kunerol.** Margarineähnliches Fett aus gereinigten, natürlichen und gehärteten Pflanzenfetten.

**Kupferron.** Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins; C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>·NO·NO·NH<sup>4</sup> bildet mit Kupfer und anderen Metallen unlösliche Komplexsalze; analytisch wichtig.

**Lamingsche Masse.** FeSO<sup>4</sup> + Ca(OH)<sup>2</sup> zum Entschwefeln von Leuchtgas. **Lautal.** Dem Duraluminium (s. o.) ähnliche Legierung.

**Leunasalpeter.** Ammonsulfatsalpeter mit 27 % N.

**Linolith.** Durch Hydrierung gehärtetes Leinöl.

**Lithopone.** Gemisch aus ZnS und BaSO<sup>4</sup>; weiße Anstrichfarbe von mittlerer Deckkraft.

**Lyddit.** Brisanter Sprengstoff mit viel Pikrinsäure (England).

**Lysol.** Wasserlösliches Gemisch von 50 % Kresolen mit Öl- oder Harzseifen.

**Magnalium.** Legierung aus Al und (heute meist 2—3%) Mg.

**Manganin.** Legierung aus 84 Cu, 12 Mn und 4 Ni mit sehr kleinem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes und kleiner Thermokraft gegen Cu usw. Material für Präzisionswiderstände.

- Marneleim.** Auflösung von Kautschuk und Asphalt oder Harzen in Teeröl. Vorzüglicher Kitt für niedere Temperaturen.
- Marquartsche Masse.** Hochfeuerfestes Produkt aus reinstem Kaolin und Tonerde.
- Masut.** Hochsiedende Bestandteile des (russischen) Erdöls.
- Melinit.** Brisanter Sprengstoff aus Pikrinsäure und Kolophonium.
- Metol.** Monomethyl-p-Amidophenolsulfat, Phot. Entwickler.
- Micanit.** Gepreßte Glimmerabfälle; Isolationsmaterial.
- Miedziankit.** Sprengstoff aus  $\text{KClO}_3$ -Mehl, Petroleum u. dergl.
- Mischsäure.** Gemisch aus  $\text{H}^2\text{SO}^4$  und  $\text{HNO}^3$  zum Nitrieren.
- Mondgas.** Generatorgas, bei dessen Herstellung durch Gegenwart von viel Wasserdampf verhältnismäßig viel Ammoniak als Ammonsulfat gewonnen wird. Heizwert ca. 1300 kcal pro  $\text{m}^3$ .
- Monellmetall.** 70 Ni + 30 Cu.
- Monopolseife.** Seife aus sulfuriertem Rizinusöl.
- Muntzmetall.** Schmiedbare Legierung von 59 Cu + 39 Zn + 2 Fe.
- Musivgold.** Künstliches  $\text{SnS}^2$  zum unechten Vergolden und Bronzieren.
- Neradol.** Kondensationsprodukte aus Formaldehyd mit aromatischen Sulfosäuren; synthetische Gerbstoffe.
- Nialit.** Hochhitzebest. Leg. (Krupp).
- Nichrom.** Ni-Cr-Legierung für Widerstände, elektrische Öfen und Thermoelemente.
- Nichrotherm.** Hochhitzebest. Leg. (Krupp).
- Nickelin.** Dem Konstantan ähnliche Legierung.
- Nitragin.** Reinkulturen von stickstoffsammelnden Bakterien.
- Nitron.** 1·4-Diphenyl-3·5-endanilo-dihydrotriazol ( $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{N}^4$ ); dient zur quantitativen Bestimmung von Salpetersäure und Nitraten.
- Norgesalpeter.** Kalksalpeter mit ca. 13% N.
- Norgine.** Leimähnliche Masse aus Seetang und Alkalien; Klebstoff und Appreturmittel.
- Oleomargarin.** Der durch Abpressen gewonnene niedrig schmelzende Anteil des Feintalga.
- Oleostearin.** Der hochschmelzende Anteil.
- Oleum.** Rauchende Schwefelsäure.
- Ölgas.** Aus Mineralölen und Braunkohlenteer durch Zersetzung in der Hitze gewonnenes Gemisch von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Heizwert 9—11000 kcal pro  $\text{m}^3$ ; erhebliche Leuchtkraft.
- Öildag.** Suspension von Graphit in Öl; Schmiermittel.
- Ortizon.** Wasserstoffsperoxyd + Harnstoff; bequeme feste Form, um  $\text{H}^2\text{O}^2$  zu Desinfektionszwecken zu transportieren.
- Oxol.**  $(\text{HO}\cdot\text{C}^2\text{H}^4)\text{S}$ ; Zwischenprod. d. „Lost“-herstellung.
- Oxylquit.** Sicherheitssprengstoff aus flüssiger, sauerstoffreicher Luft mit Watte + Holzkohlenpulver.
- Ozonill.** Seife mit Soda und Perborat.
- Palmin.** Raffiniertes Speisekokosfett.
- Pegamoid.** Pergamentersatz aus Celluloidabfällen und pflanzlichem Öl.
- Perchloron.** Techn. reines Calciumhypochlorit.
- Perhydrol.** 80%ige Lösung von Wasserstoffsperoxyd.

- Perkaglycerin.** Kaliumlaktatlösung, Glycerinersatz.  
**Permanentweiß.** Gefälltes Bariumsulfat; Bleiweißersatz.  
**Permutit.** Künstlicher Zeolith zum Entkalken von Wasser; das Natriumaluminat des Permutits wird gegen ebenfalls unlösliches Kalziumaluminat ausgetauscht; durch Behandeln mit konz. NaCl-Lösung wird wieder Natriumpermutit gewonnen.  
**Peroxol.** Alkalipersulfate zum Bleichen.  
**Persil.** Seife mit Soda und Perborat.  
**Pinksalz**  $(\text{NH}^4)^3\text{SnCl}^6$ ; dient in der Färberei zur Herstellung von Beizen.  
**Polierrot** s. Caput mortuum.  
**Pollopas** (Resopal, Kaurit, Plastopal). Kunststoffe aus Harnstoff + Formaldehyd; härtbar; für Preßstoffe, Lacke usw.  
**Protol.** Durch Gärung von Zucker erhaltenes Glycerin.  
**Pyranon.** Lösungsmittel, s. Tab. „Lösungsmittel“, Bd. II.  
**Resinit.** Kondensationsprod. aus Phenolen und Formaldehyd; Ersatz für Naturharzlösungen.  
**Rhenaniaphosphat.** Mit alkalihaltigen Silikaten aufgeschlossener Phosphorit mit mindestens 22% citratlöslicher Phosphorsäure.  
**Rongalit.** Formaldehydnatriumsulfoxylat; Ätz- und Reduktionsmittel für den Zeugdruck. (Zn-salz = Dekrolin.)  
**Roburit.** Brisanter Sprengstoff aus Ammonitrat, Dinitrobenzol und etwas Chlornaphthalin.  
**Salvarsan.** Ehrlich-Hata-606;  $\text{HCl} \cdot \text{NH}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{OH}) \cdot \text{As} : \text{As} \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{OH}) \cdot \text{NH}^2 \cdot \text{HCl}$ . Spezifikum gegen Syphilis.  
**Segetan.** Kupferoxydammoniak + organ. Quecksilberverbindungen zum Belzen von Saatgut.  
**Si-Guß.** Stark Si-haltiges, säurefestes Gußeisen.  
**Silicagel.** Am. Kieselsäure; Adsorptionsmittel; Träger für Katalysatoren.  
**Silikospegel.** Weißes Roh Eisen mit 10—12% Si, 18—20% Mn, < 2% C.  
**Stlumin.** Al-Si-Legierung.  
**Silundum SiC.** Karborundum, für elektrische Öfen und Widerstände.  
**Sorelzement.** Aus Magnesia usta und Magnesiumchloridlösung hergestellte, härtende elastische Masse.  
**Spiegeleisen.** Weißes Roh Eisen mit 5—20% Mn, 2.0—5.5% C, sehr wenig P und S.  
**Straß.** Stark brechendes, sehr bleihaltiges Glas; weich, also mechanisch nicht widerstandsfähig.  
**Supranorit.** Aktivierte Holzkohle für Adsorptionen.  
**Talgol.** Durch Hydrierung gehärteter Walfischtran.  
**Tallöl;** Gemisch von Harz u. Fettsäuren aus Zelluloseablaugen.  
**Tetra.** Tetrachlorkohlenstoff.  
**Tetrapol.** Lösung von  $\text{CCl}^4$  in Monopoleifenlösung, Entfettungs- und Waschmittel.  
**Tetralin.** Tetrahydronaphthalin  $\text{C}^{10}\text{H}^{12}$ , viel benutztes Lösungsmittel.  
**Tetryl.**  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)^3 \cdot \text{N}(\text{CH}^3) \cdot (\text{NO}^2)$ , höchst brisanter Sprengstoff.  
**Thermit.** Gemisch aus Aluminiumgrieß und Metalloxyd, dient zum autogenen Schweißen von Eisen. Herstellen von Chrom u. dgl.

- Tomback.** Zinkarmes Messing mit Zinnzusatz, in der Farbe gold-ähnlich; dehnbar und widerstandsfähig.
- Tonsil.** Akt. Bleicherde für Fette, Öle.
- Transparit.** Dem Cellophan entsprechendes deutsches Erzeugnis.
- Triolin.** Linoleumersatz.
- Trollit.** Kunstharz, in Aceton lösl. Hartgummiersatz.
- Trotyl.** Trinitrotoluol  $C^6H^2 \cdot (CH^3)(NO^2)^3$ , höchst brisanter Sprengstoff, aber relativ handhabungssicher.
- Türkischrotöl.** Produkt aus Rizinus- oder Olivenöl mit konz.  $H^2SO^4$  in der Wäscherei, Färberei usw. der Gespinnstfasern benutzt.
- Twitchellreaktiv.** Naphthalinstearosulfosäure, emulgierend und fettspaltend wirkend.
- Uspulun,** ähnlich wie Germisan.
- Uviolglas.** Glas, das ultraviolette Strahlen relativ gut durchläßt.
- Viskose.** Cellulosexanthogenatleg. zur Herstellung von Kunstseide, Cellophan, Transparit usw.
- Vitreosil.** Quarzgut, amorph, aus der Schmelze erstarrter Quarz; sehr kleiner Ausdehnungskoeffizient; unempfindlich gegen die meisten Säuren, partieller Platinersatz.
- Voltoöl.** Durch Einwirkung stiller elektrischer Entladungen polymerisiertes Gemisch von Fetten und Mineralölen, zu speziellen Schmierzwecken dienend.
- Vulkanfiber.** Durch heiße konzentrierte Zinkchloridlösung zum Quellen gebrachtes Papier, in vielen Lagen zusammengedrückt.
- V2A-Stahl.** Chromnickelstahl mit austenitischem Gefüge (Krupp), gegen  $HNO^3$  und  $H^2SO^4$  unempfindlich.
- Wassergas.** Ideale Zusammensetzung 50 Vol.-%  $CO$ , 50 Vol.-%  $H^2$ .
- Xylolith.** Sorelzement mit verschiedenen Füllmitteln wie Holzmehl, Asbestflocken. Haltbarer Fußbodenbelag.
- Zaponlack.** Transparentlacke aus Lösungen von Nitrocellulosen in Estern, Alkoholen und anderen Lösungsmitteln unter Zusatz von Harzen, Weichmachungsmitteln und dergleichen.
- Zellon.** Mischung von Acetylcellulose mit unverbrennlichen Stoffen.

#### Kampfstoffe.

- Adamsit*  $(C^6H^5)^2NHAsCl$       *B-stoff*  $CH^3COCH^2Br$ .
- Bn-stoff*  $C^6H^5 \cdot CO \cdot CH^2Br$  (franz. *homomartonite*).
- Clark I*  $(C^6H^5)^2AsCl$       *Clark II*  $(C^6H^5)^2AsCN$ .
- Dick*  $C^6H^6AsCl^2$       *Klop*  $CCl^3(NO^2)$  (franz. *aquinite*).
- Lewisit*  $CHCl:CH \cdot AsCl^2$ .
- Lost* (*Gelbkreuz, Senfgas*)  $S(C^6H^4Cl)^2$  (franz. *yperite*: engl. *mustardgas*).
- Persstoff*  $Cl \cdot CO \cdot OCCl^2$  (franz. *surpalite*: engl. *diphosgen*).
- Tränengas*  $C^6H^5COCH^2Cl$       *T-stoff*  $CH^3 \cdot C^6H^4 \cdot CH^2Br$ .
- Phosgen* (*Zusatz*)  $COCl^2$  (franz. *collongite*).

## II. Spezifisches Gewicht (Dichte).

### (4) Dichte der trockenen atmosphärischen Luft<sup>1)</sup>.

Die Dichte der trockenen atmosphärischen Luft (das Gewicht von 1 cm<sup>3</sup> in g) unter Normalbedingungen beträgt nach den besten Messungen (von Lord Rayleigh, Guye u. a.)

0·0012928, d. h. 1 cm<sup>3</sup> wiegt unter einer geographischen Breite von 45° im Meeresniveau, bei 0° und 760 mm Barometerstand 0·0012928 g. Der Temperatur t und dem Barometerstand b entspricht also unter 45° Breite im Meeresniveau die Dichte:

$$\lambda \text{ trocken} = \frac{0\cdot0012928}{1 + 0\cdot00367 \cdot t} \cdot \frac{b}{760} \quad (\text{S. die folgende Tabelle.})$$

Änderungen der Dichte mit dem Kohlensäuregehalt, der geographischen Breite und dem Meeresniveau.

Für je 0·01 Volumprozent Kohlendioxyd erhöht sich die Dichte der Luft um je 0·0053% vom Wert. Erhöht (erniedrigt) sich die geographische Breite, von 45° aus gerechnet, um 1°, so steigt (sinkt) die Dichte, weil sich die Gravitationskonstante ändert, um 0·009% vom Wert. Erhebt man sich (bei gleichbleibendem Barometerstande) um je 100 m über das Meeresniveau, so sinkt der Wert der Dichte aus demselben Grunde um je 0·003% des Wertes. Hieraus folgt:

Man kann für alle Messungen, die unter mittleren Breiten und in nicht außergewöhnlichen Meereshöhen angestellt werden, den Wert der Dichte bei 0° und 760 mm zu 0·001293 annehmen, ohne einen größeren Fehler als etwa 0·15% zu begehen.

### Dichte der trockenen atmosphärischen Luft,

bezogen auf Wasser von 4°, für die Temp. t u. den Barometerstand b.

t	b=720mm	b=730mm	b=740mm	b=750mm	b=760mm	b=770mm	t
0	0·001225	0·001242	0·001259	0·001276	0·001293	0·001310	0
1	1220	1237	1254	1271	1288	1305	1
2	1216	1233	1250	1266	1283	1300	2
3	1211	1228	1245	1262	1279	1296	3
4	1207	1224	1241	1257	1274	1291	4
5	1203	1219	1236	1253	1270	1286	5
6	1198	1215	1232	1248	1265	1282	6
7	1194	1211	1227	1244	1260	1277	7
8	1190	1206	1223	1239	1256	1272	8
9	1186	1202	1219	1235	1251	1268	9
10	1181	1198	1214	1231	1247	1263	10
11	1177	1194	1210	1226	1243	1259	11
12	1173	1189	1206	1222	1238	1255	12
13	1169	1185	1201	1218	1234	1250	13

<sup>1)</sup> Zur schnellen Interpolation für ein großes Temperatur- und Druckintervall findet man ein bequemes „Nomogramm“ in den „Naturwissenschaften“ 10, 778 (1922).

	t	b=720mm	b=730mm	b=740mm	b=750mm	b=760mm	b=770mm	t
14	1165	1181	1197	1213	1230	1246	1262	14
15	1161	1177	1193	1209	1225	1242	1258	15
16	1157	1173	1189	1205	1221	1237	1253	16
17	1153	1169	1185	1201	1217	1233	1249	17
18	1149	1165	1181	1197	1213	1229	1245	18
19	1145	1161	1177	1193	1209	1224	1240	19
20	1141	1157	1173	1189	1204	1220	1236	20
21	1137	1153	1169	1185	1200	1216	1232	21
22	1133	1149	1165	1180	1196	1212	1228	22
23	1129	1145	1161	1176	1192	1208	1224	23
24	1126	1141	1157	1173	1188	1204	1220	24
25	1122	1137	1153	1169	1184	1200	1216	25
26	1118	1134	1149	1165	1180	1196	1212	26
27	1114	1130	1145	1161	1176	1192	1208	27
28	1111	1126	1141	1157	1172	1188	1204	28
29	1107	1122	1138	1153	1168	1184	1200	29
30	1103	1119	1134	1149	1165	1180	1196	30

### (5) Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit

auf die Dichte der Luft ist nicht immer zu vernachlässigen. Die Dichte des Wasserdampfes beträgt rund  $\frac{1}{8}$  von derjenigen der trockenen Luft (unter sonst gleichen Bedingungen); denn das Molekulargewicht des Wasserdampfes ist 18, das mittlere Molekulargewicht der Luft ist 29 (s. S. 247); ( $\frac{18}{29} = 0.621$ ;  $\frac{1}{8} = 0.625$ ).

Die Dichte der feuchten Luft ergibt sich also, wenn man in der Formel  $\lambda_{\text{trocken}} = \frac{0.001293}{1 + 0.00367 \cdot t} \cdot \frac{b}{760}$  von dem Barometerstande b, dem  $\lambda$  proportional ist,  $\frac{1}{8}$  der für den Augenblick des Versuchs geltenden Spannkraft des Wasserdampfes e (in mm Quecksilber) abzieht:

$$\lambda_{\text{feucht}} = \frac{0.001293}{1 + 0.00367 \cdot t} \cdot \frac{b - 0.375 \cdot e}{960}$$

e hängt mit der direkt meßbaren „absoluten Feuchtigkeit“ der Luft f (der Anzahl g Wasserdampf in 1 m<sup>3</sup> Luft) durch die Gleichung zusammen:

$$e = 0.945 (1 + 0.00367 \cdot t) \cdot f.$$

Das Haarhygrometer gibt die „relative Feuchtigkeit“ a an, d. h. wieviel Prozent des bei der Temperatur t maximalmöglichen Wasserdampfes sich tatsächlich in der Luft befinden:  $e = a \cdot e_0$  oder  $f = a \cdot f_0$ .

Die für verschiedene Temperaturen geltenden Werte von  $e_0$ , dem „Sättigungsdruck“ des Wasserdampfes, und von  $f_0$ , dem maximal möglichen Wassergehalt, findet man in Teil III.

Für Näherungsrechnungen bei der Zimmertemperatur t gelten folgende Formeln, bei denen angenommen ist, daß die Luft etwa zur Hälfte mit Wasserdampf gesättigt ist:

$$\lambda_{\text{feucht}} = \frac{0.001295}{1 + 0.004 \cdot t} \cdot \frac{b}{760} \text{ oder bequemer:}$$

$$\lambda_{\text{feucht}} = \frac{0.001293}{1 + 0.00367 \cdot t} \cdot \frac{b - t/6}{760}; \text{ d. h. man benutzt Tab. 4, setzt aber einen um } t/6 \text{ mm verminderten Barometerstand ein.}$$

**(6) Dichte von feuchter Zimmerluft**  
(relative Feuchtigkeit zu 50% angenommen).

b	t	$\lambda$ feucht	b	t	$\lambda$ feucht	b	t	$\lambda$ feucht
720	10°	0.001180	740	10°	0.001212	760	10°	0.001245
720	15	0.001157	740	15	0.001190	760	15	0.001222
720	20	0.001136	740	20	0.001168	760	20	0.001199
720	25	0.001115	740	25	0.001146	760	25	0.001177
730	10	0.001196	750	10	0.001229	770	10	0.001262
730	15	0.001173	750	15	0.001206	770	15	0.001238
730	20	0.001152	750	20	0.001184	770	20	0.001215
730	25	0.001131	750	25	0.001162	770	25	0.001193

**(7) Reduktion von Wägungen auf den luftleeren Raum.**

Handelt es sich um die Berechnung von Korrektionsgrößen, in die die Dichte der feuchten Luft bei Zimmertemperatur ein- geht, so genügt es in den meisten Fällen, für  $\lambda_{\text{feucht}}$  den ab- gekürzten Wert 0.0012 einzusetzen, so z. B. bei der Reduktion von Wägungen auf den luftleeren Raum.

Ein Körper verliert durch den Auftrieb in Luft so viel an Gewicht, als die von ihm verdrängte Luftmenge wiegt.

Der zu wägende Körper möge das spezifische Gewicht  $s$ , das „scheinbare Gewicht“ in Luft  $p$  besitzen, während das spezifische Gewicht der Gewichtsstücke, die die Summe  $p$  ausmachen,  $s'$  sein möge. Dann erleidet der zu wägende Körper den Auftrieb  $0.0012 \cdot p/s$ , da  $p/s$  sein Volumen, 0.0012 das spezifische Gewicht der verdrängten Luft ist, während die Gewichtsstücke durch den Auftrieb den Gewichtsverlust  $0.0012 \cdot p/s'$  erleiden. Das Gewicht des Körpers im luftleeren Raum wäre also:  $p + p \cdot (1/s - 1/s') \cdot 0.0012$ ; das scheinbare Gewicht also mit

$$[1 + 0.0012 \cdot (1/s - 1/s')] \text{ zu multiplizieren.}$$

Für Messinggewichte, die für den gewöhnlichen Laboratoriums- gebrauch allein in Frage kommen, ist  $s'$  meist gleich 8.4 zu setzen.

Die folgende Tabelle gibt den tausendfachen Wert von  $0.0012 \cdot (1/s - 1/8.4) = R$ .

s	R	s	R	s	R	s	R
0.7	+ 1.57	1.4	+ 0.71	2.5	+ 0.34	7	+ 0.03
0.8	+ 1.36	1.5	+ 0.66	3.0	+ 0.28	8	+ 0.01
0.9	+ 1.19	1.6	+ 0.61	3.5	+ 0.20	9	- 0.01
1.0	+ 1.06	1.7	+ 0.56	4.0	+ 0.16	10	- 0.02
1.1	+ 0.95	1.8	+ 0.52	4.5	+ 0.12	15	- 0.06
1.2	+ 0.86	1.9	+ 0.49	5.0	+ 0.10	17	- 0.07
1.3	+ 0.78	2.0	+ 0.46	6.0	+ 0.08	20	- 0.08

10 g Wasser, in Luft gewogen, haben also ein wahres Gewicht von 10.0106 g, 10 g Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1.80 ein wahres Gewicht von 10.0052 g, während 10 g Gold vom spezifi- schen Gewicht 19.3 im luftleeren Raum 9.9992 g wiegen würden.

## (8) Volumengewichte von Gasen und Dämpfen.

(Koppel 1933.)

Wenn man die Dichten der Gase in der gewöhnlichen Weise angibt ( $\text{g/cm}^3$ ), erhält man unbequeme Zahlen. Es ist daher üblich, entweder das Litergewicht ( $L = \text{g/l}$ ) oder das spez. Gew. ( $s_L$ ), bezogen auf Luft = 1, zu benutzen; da 1 l reine Luft (unter Normalbedingungen) 1.2928 g wiegt (Tab. 4), so gilt

$$s_L = L/1.2928 = 0.7735 \cdot L \quad (\log 1.2928 = 0.1115).$$

Die Beziehungen zwischen Gasdichte (Litergewicht) und Molekulargewicht werden in Bd. III (spez. Gew.) behandelt. Hiernach erfüllt — bei strenger Gültigkeit der Gasgesetze — jedes Mol eines Gases ( $M \text{ g}$ ) unter Normalbedingungen einen Raum von 22.414 l (log 22.414 = 1.3505) oder 1 l Gas enthält 0.04462 Mole. Es ist demnach:

$$L = M/22.414 = 0.04462 M \quad \text{und} \quad s_L = 0.04462 M/1.2928 = 0.03452 M.$$

Die Abweichungen der so berechneten Litergewichte von den experimentell gefundenen lassen die mehr oder minder genaue Gültigkeit der Gasgesetze für das betreffende Gas erkennen.

Soll umgekehrt aus einem bekannten Litergewicht  $L$  das unbekannte Molargewicht  $M$  berechnet werden, so sind ebenfalls die obigen Formeln zu benutzen.

Das mittlere Molargewicht von Luft ist 28.97. Die Verfahren zur Bestimmung von Gas- und Dampfdichten sind in Teil III (spez. Gew.) besprochen.

Die folgende Tabelle enthält einige experimentell bestimmte Litergewichte unter Normalbedingungen ( $0^\circ$ , 760 mm,  $45^\circ$  geogr. Breite, Meereshöhe).

Die Litergewichte der Gase bei  $t^\circ$  und  $p$  mm Druck ( $L_{tp}$ ) ergeben sich nach den Gasgesetzen zu

$$L_{tp} = L p/760 (1 + \alpha t).$$

Zu ihrer Berechnung benutzt man Tab. 7a aus Teil I.

Stoff	Molar- gewicht	Liter- gewicht	Stoff	Molar- gewicht	Liter- gewicht
Elemente			Organische Verbindungen		
Ar	39.88	1.7834	CH <sup>4</sup>	16.03	0.7168
Cl <sup>2</sup>	70.92	3.220	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup>	26.02	1.1708
F <sup>2</sup>	38.00	1.71	C <sup>3</sup> H <sup>4</sup>	28.02	1.2604
H <sup>2</sup>	2.02	0.08987	C <sup>3</sup> H <sup>6</sup>	30.05	1.3564
He	4.00	0.1785	CF <sup>4</sup>	88.00	3.94
Kr	83.7	3.739	CH <sup>3</sup> Cl	50.48	2.3073
N <sup>2</sup>	28.016	1.25049	Anorganische Verbindungen		
Ne	20.18	0.8999	AsH <sup>3</sup>	77.98	3.50
O <sup>2</sup>	32.00	1.42895	B <sup>2</sup> H <sup>6</sup>	27.69	1.2485
O <sup>3</sup>	48.00	2.22	BrH	80.93	3.6443
Em	222	9.98	ClH	36.47	1.6391
X	131.3	5.891	(CN) <sup>2</sup>	52.02	1.806

Stoff	Molar- gewicht	Liter- gewicht	Stoff	Molar- gewicht	Liter- gewicht
<b>Anorganische Verbindungen (Fortsetzg.).</b>					
CO	28·00	1·2500	PH <sup>3</sup>	34·06	1·5293
CO <sup>2</sup>	44·00	1·9768	PF <sup>3</sup>	88·04	3·92
JH	127·93	5·7888	PF <sup>5</sup>	126·04	5·80
NH <sup>3</sup>	17·02	0·7713	SH <sup>2</sup>	34·09	1·5392
NO	30·01	1·3401	SF <sup>6</sup>	146·07	6·50
N <sup>2</sup> O	44·02	1·9804	SO <sup>2</sup>	64·07	2·9256
NOCl	65·47	2·9919	SiH <sup>4</sup>	32·09	1·454

**(9) Spezifische Gewichte der festen und flüssigen Elemente** (bezogen auf Wasser von 4° als Einheit).

Die Zahlen beziehen sich, falls nichts Besonderes bemerkt ist, auf mittlere Zimmertemperatur (15—20°), sie sind also „s m°/4°“.

Die Vorgeschichte der festen Metalle ist meist angegeben. Die auf den flüssigen Zustand bezüglichen Daten sind kursiv gedruckt. Gute Mittelwerte sind an erster Stelle aufgeführt und fett gedruckt, unsichere Mittelwerte sind nicht fett gedruckt.

Element	Spez. Gew.	Beob.	Element	Spez. Gew.	Beob.
Aluminium ..	<b>2·69</b>		Blei, s. auch		
käufli. Blech ..	2·713	Kahlbaum	Uranblei ..	<b>11·34</b>	
Draht, SiO <sup>2</sup> -			gewalzt ...	11·35	Reich
frei .....	2·701	„	in vac. dest.,		
rein .....	2·708	Edwards	ungepreßt	11·342	Kahlbaum
flüss. (Sm.)	2·46	Pascal	starkgepreßt	11·347	„
Antimon ....	<b>6·69</b>		rein .....	11·32	P. T. R. <sup>1)</sup>
in vac. dest.,			327° fest ..	11·005	Vicentini
ungepreßt	6·618	Kahlbaum	327° flüssig	<i>10·645</i>	Omodei
starkgepreßt	6·691	„	Bor.....		
flüssig ....			amorph., ...	2·34	Laves
(Sm. 630°)	6·55	Pascal	Brom flüssig	<i>3·14</i>	
Argon			0° .....	<i>3·187</i>	v. d. Plaats
flüssig ....	<i>1·404</i>	Baly,	25° .....	<i>3·102</i>	Andrews
(Kp.—186°)		Donnan	Kp. 63° ....	<i>2·948</i>	Ramsay
Arsen			Cadmium....	<b>8·64</b>	
grau,			gewalzt oder		
metallisch	<b>5·72</b>		Draht ...	8·66	Spring
Die Daten für die anderen Modi-			in vac. dest.	8·648	Kahlbaum
fikationen sind nicht sicher.			Sm. 318° fest	8·366	Vicentini
[schwarz			Sm. 318°		und
(Spiegel) .	4·7		flüssig ..	7·989	Omodei
braun,			Cäsium .....	<b>1·87</b>	
amorph ..	3·7		27° flüssig.	<i>1·836</i>	Graefe
gelb, regulär	2·0]		Calcium .....	<b>1·54</b>	
Barium ....	3·7		elektrolytisch	1·59	Ruff, Plato
Beryllium ...	<b>1·86</b>	Neuburger	99·5% ig ...	1·55	Molssan
			dest. ....	1·52	Arndt

<sup>1)</sup> P.T.R. = Physikalisch-Technische Reichsanstalt.

Element	Spez. Gew.	Beob.	Element	Spez. Gew.	Beob.
Cer . . . . .	6·8		Krypton		
Chlor			flüssig ca.		
flüssig (Kp.			—146° . . .	2·155	Ramsay, Travers
—33·6°) . .	1·57	Drugman			
Chrom . . . . .	7·14	Hüttig	Kupfer . . . . .	8·933	
rein, ge-			in vac. dest.,		
schmolzen	6·92	Moissan	ungepreßt	8·933	Kahlbaum
Eisen, rein . .	7·86		stark gepreßt	8·938	„
flüss. (1550)	7·21		elektrolytisch	8·952	Schröder
Für andere Eisensorten vgl. Tab. (10).			flüssig . . . .	8·40	Pascal
Erbium,			Lanthan . . . .	6·15	Muthmann
käufl. . . . .	4·8 (?)	St. Meyer	Lithium . . . .	0·534	Richards
Fluor			Magnesium	1·74	Blitz
flüssig (Kp.			Mangan . . . . .	7·3	
—187°) . .	1·11	Drugman,	Molybdän,	10·2	
flüssig		[Ramsay	elektr. ge-	10·28	Müller
—200° . . .	1·14	Moissan	schmolzen	10·2	Lederer
Gallium . . . .	5·91	Richards,	Natrium . . . .	0·971	Richards
flüssig . . . .	6·09	Boyer	Sm. 97·1° fest	0·952	Vicentini
(Germanium) . .	5·40	Winkler	Sm. 97·1°		und
Gold . . . . .	19·30		flüssig . . . .	0·929	Omodei
geschmolzen	19·20	Tilden	Kp. ca. 900°		
Draht, weich	19·260	Kahlbaum	flüssig . . . .	0·741	Ramsay
Draht, hart	19·250	„	Neodym . . . . .	7·00	Muthmann
in vac. dest.,			Nickel . . . . .	8·85	
gepreßt . . .	19·27	„	gegossen . . .	8·90	Schröder
gegossen . . .	19·30	Rose	geschmolzen	8·79	Tilden
Hafnium . . . .	13·3	deBoer, Fast	Draht, hart	8·760	Kahlbaum
Helium flüss.			Draht, weich	8·844	„
—269° . . . .	0·122	Kamerlingh	Niob . . . . .	8·56	Neubürger
flüssig			Osmium . . . . .	22·48	Deville
—271·5° . . .	0·146	Onnes	Palladium . . . .	11·9	
Indium . . . . .	7·30	Richards	gegossen . . .	11·4	Deville
Iridium . . . . .	22·5		gegossen und		
Jod . . . . .	4·93	Gay-Lussac	gehämmert	11·5	Mylius, Dietz
flüssig (Kp.			Phosphor		
184·4°) . . .	3·706	Drugman, Ramsay	a) weiß . . . . .	1·831	Boeseken
Kalium . . . . .	0·862		b. Sm. 44·5°		
Sm. 62·1° fest,	0·851	Vicentini	fest . . . . .	1·81	Damien
Sm. 62·1°		und	b. Sm. 44·5°		
flüssig . . . .	0·830	Omodei	flüssig . . . .	1·75	Hess
Kobalt . . . . .	8·83	Biltz	b) rot . . . . .	2·20	
geschmolzen	8·72	Tilden	c) metallisch	2·33	Hittorf
Kohlenstoff			Platin . . . . .	21·4	Mylius, Dietz
a) Diamant . .	3·51		geschmolzen	21·29	Tilden
	3·514	Roth u. A.	Draht, kalt		
b) Graphit . . .	2·2—2·3		gez. . . . .	21·41	Kahlbaum
	2·255	Le Chatelier	Praseodym . . . .	6·5	Muthmann
	2·226	Roth u. A.	Quecksilber . . .	[vgl. Tab. (15), Teil I.]	
c) Ruß,			flüssig 0° . . .	13·596	P. T. R.
Zuckerkohle			flüssig 25° . .	13·534	P. T. R.
etc. . . . .	1·70—1·80	Le Chatelier	flüssig		
d) Acetylen-			—38·85° . . .	13·690	Vicentini
kohle . . . .	1·919	Mixter	fest —38·85°	14·193	Mallet

Element	Spez. Gew.	Beob.	Element	Spez. Gew.	Beob.
Ra Em (fl.) (Kp.—62°)	5.7	Gray, Ramsay	Stickstoff fest —252.5°	1.027	Dewar
Rhenium . . . .	20.5	Becker	Strontium	2.63	Biltz
Rhodium . . . .	12.4	Deville	Tantal . . . . .	16.6	v. Bolton
Rubidium . . . .	1.52	Bunsen	Tellur		
fl. 38.5° . . . .	1.475	Hackspill	a) krystallin.	6.25	
Ruthenium . . .	12.26	Deville	b) amorph . . .	6.0	
geschmolzen	12.06	Joly	Thallium . . . .	11.85	de la Rive
Samarium . . .	7.7—7.8	Muthmann	Thorium . . . .	11.7	
Sauerstoff			Titan . . . . .	4.5	Hunter
flüssig (Kp. —182.8°)	1.142	Baly, Donnan	Uran . . . . .	19.1	Wilson
flüssig (Sm. —227°) . . . .	1.27	Dewar	Uranblei . . . .	11.27	Richards
fest —252.5°	1.426	„	Vanadium . . .	5.8	
Schwefel			Wasserstoff flüssig (Kp. —252.5°)	0.0700	Dewar
a) rhombisch	2.07	Deville	—258.3°	0.0754	„
b) monoklin	1.96	„	fest —259.9°	0.0763	„
c) amorph.			Wismut . . . . .	9.80	
weich . . . . .	1.92	„	fest(Sm.271°)	9.673	Vicentini
flüssig 113°	1.811	Vicentini	flüssig (Sm. 271°) . . . . .	10.004	und Omodel
Selen			Wolfram . . . .	19.1	v. Wartenberg
a) krystall., rot. . . . .	4.46	Saunders	Xenon flüssig —102° . . . .	3.62	Ramsay, Travers
b) krystall., grau . . . . .	4.81	Coste	Yttrium . . . .	4.5	
c) glasig . . . .	4.30	„	Zink . . . . .	7.1	
d) amorph., rot. . . . .	4.27	„	gegossen . . .	7.04—7.14	Rammelsberg
Silber, gasfrei	10.51		gewalzt . . . .	7.19	Kahlbaum
in vac. dest.	10.492	Kahlbaum	in vac. dest., ungepreßt . . .	6.923	„
in vac. dest., gepreßt . . . .	10.503	„	in vac. dest., gepreßt . . . .	7.127	„
käuflich, rein	10.364	„	flüssig Sm.(419°)	6.92	Pascal
elektro- lytisch . . . .	10.53	P. T. R. Roberts	Zinn		
flüssig . . . .	9.51		a) tetragonal	7.28	P. T. R.
Silicium			fest 226.3° . .	7.184	Vicentini
a) krystallin.	2.34	Winkler	flüssig		
b) graphitisch	2.00		Sm. (232°)	6.966	Omodel
c) amorph., braun . . . . .	2.35	Vigouroux	b) grau . . . . .	5.75	Cohen, Olie
Stickstoff			Zirkon . . . . .	6.53	
flüssig (Kp. —196°) . . . .	0.811	Baly, Donnan			

Spez. Gewicht von Anorgan. Verbindungen s. Tab. 1, S. 1.  
Spez. Gewicht von Organ. Verbindungen s. Tab. 2, S. 58.

### (10) Dichten von Eisensorten.

Roheisen, dunkelgrau	7.03—7.18	Flußstahl . . . . .	7.70
„ hellgrau	7.20	Schweißstahl . . . . .	7.90
„ weiß	7.58—7.78	Schmiedeeisen (Klavier- draht) . . . . .	8.00
Schmiedeeisen . . . . .	7.79—7.85		

**(11) Spezifische Gewichte verschiedener fester Körper bei mittlerer Temperatur. (Holzarten s. nächste Tabelle.)**

Material	Spez. Gewicht	Material	Spez. Gewicht
Achat .....	2.5—2.8	Kork .....	0.24
Anhydrit .....	2.96	Kunstsandstein .....	2.0—2.1
Anthracit .....	1.4—1.7	Leder .....	0.9—1.0
Asbestpappe .....	1.2	Lehm .....	1.5—1.8
Asphalt .....	0.90—1.5	Leim .....	1.27
Basalt .....	2.8—3.2	Linoleum .....	1.15—1.3
Baumwolle (lufttr.) ..	1.47—1.50	Marmor .....	2.5—2.8
Bernstein .....	1.0—1.1	Mauerwerk, Haustein ..	2.4
Beton .....	1.80—2.45	"    Sandstein .....	2.1
Bimsstein, natürl. ...	0.4—0.9	"    Ziegelstein .....	1.5—1.7
Bleiglätte, künstl. ...	9.3—9.4	Mauersteine .....	ca. 2.0
Braunkohle .....	1.2—1.5	Meerschaum .....	0.99—1.28
Braunstein .....	3.7—4.6	Mergel .....	2.3—2.6
Cannelkohle .....	1.16—1.27	Nitroglycerin .....	1.6
Dolomit .....	2.9	Papier .....	0.70—1.15
Elfenbein .....	1.83—1.92	Pech .....	1.07—1.10
Feldspat .....	2.5—2.6	Pflanzenfaser .....	1.51
Fett, tierisches .....	0.92	Porphyr .....	2.4—2.8
Feuerstein .....	2.6—2.8	Porzellan .....	2.2—2.5
Flachs, lufttrocken ...	1.5	Preßkohle .....	1.25
Gerste, geschüttet ...	0.5—0.7	Roggen, geschüttet ..	0.7—0.8
Gips, gebrannt .....	1.81	Sand, feucht .....	1.9—2.1
"    gegossen .....	0.97	"    trocken .....	1.4—1.6
Glas, grünes .....	2.64	Sandstein .....	2.2—2.5
"    Spiegel- .....	2.5—2.7	Schafwolle, lufttr. ...	1.32
"    Krystall- .....		Schamotte .....	1.85—2.2
(böhm.) .....	2.9—3.0	Schlefer .....	2.7
"    Flint- (engl.) ...	3.3—3.5	Schießpulver, lose ...	0.9
Glimmer .....	2.6—3.2	"    gestampft .....	1.75
Gneis .....	2.7—2.9	Schlacke (Hochofen-) ..	2.6—3.0
Granit .....	2.5—3.0	Schmirgel .....	4.0
Gummi arabicum .....	1.3—1.5	Seide, roh .....	1.56
Guttapercha .....	ca. 1.0	Speckstein .....	2.7
Hafer, geschüttet ...	0.43	Steinkohle .....	1.2—1.5
Harz, Fichten- .....	1.07	Steinsalz .....	2.3—2.4
Holzkohle, luffterfüllt.	0.3—0.5	Syenit .....	2.6—2.8
Kalk, gebrannt .....	2.8—3.2	Talg .....	0.94—0.95
"    gelöscht .....	1.2—1.3	Ton .....	1.8—2.6
Kalkmörtel, frisch ...	1.7—1.8	Tonschlefer .....	2.8—2.9
"    trocken .....	1.6—1.65	Torf, trocken .....	0.51
Kalkstein .....	2.5—2.8	"    porenfrei .....	1.3—1.8
Kaolin .....	2.2	Trachyt .....	2.6
Kartoffel .....	1.06—1.18	Wachs, Bienen- .....	0.96
Kautschuk (nicht .....		Weizen, geschüttet ...	0.7—0.8
vulkanisiert) ...	0.92—0.96	Zement, Portland- ...	3.0—3.2
Kies .....	1.8—2.0	"    Roman- .....	2.6—3.0
Knochen .....	1.7—2.0	Ziegelstein, gew. ....	1.4—1.6
Koks .....	1.4	"    Klinker .....	1.7—2.0
Kolophonium .....	1.07	Zucker, weiß .....	1.61

**(12) Spezifisches Gewicht verschiedener Holzarten.**

Holzart	Spez. Gew. frisch	Spez. Gew. lufttr.	Holzart	Spez. Gew. frisch	Spez. Gew. lufttr.
Ahorn ....	0.83—1.05	0.53—0.81	Nußbaum ..	0.91—0.92	0.60—0.81
Birke .....	0.80—1.09	0.51—0.77	Pappel ....	0.61—1.07	0.39—0.59
Birnbaum ..	0.96—1.07	0.61—0.73	Pitchpine .	—	0.83—0.85
Buchsbaum ..	1.20—1.26	0.91—1.16	Pockholz		
Ebenholz ..	—	1.26	(Guajak)	—	1.17—1.39
Eiche .....	0.93—1.28	0.69—1.03	Roß-		
Erle .....	0.63—1.01	0.42—0.58	kastanie .	—	0.58
Esche .....	0.70—1.14	0.57—0.94	Rotbuche ..	0.85—1.12	0.66—0.83
Fichte (Rot-			Steineiche .	—	0.71—1.07
tanne)	0.40—1.07	0.35—0.60	Teakholz ..	—	0.90
Hickory ...	—	0.60—0.90	Ulme		
Kiefer			(Rüster) .	0.78—1.18	0.56—0.82
(Föhre) .	0.38—1.08	0.31—0.76	Weide ....	0.79	0.49—0.59
Kirschbaum	1.05—1.18	0.76—0.84	Weißbuche .	0.92—1.25	0.62—0.82
Lärche ....	0.81	0.47—0.56	Weißtanne	0.77—1.23	0.37—0.75
Linde .....	0.58—0.87	0.32—0.59	Zeder .....	—	0.57

Die Dichten von Wasser und Quecksilber, sowie Daten zum Auswägen von Glasgefäßen findet man in Teil I als Tabellen (13)—(15).

**(13) Dichten ( $dt/_{15}$ ) einiger organischer Flüssigkeiten zwischen 10° und 24°.**

	10°	12°	14°	16°	18°	20°	22°	24°
Aceton .....	0.803	0.801	0.799	0.796	0.794	0.792	0.789	0.787
Äthylacetat .....	0.910	0.907	0.905	0.903	0.900	0.898	0.895	0.893
Äthyläther .....	0.724	0.722	0.720	0.718	0.715	0.713	0.711	0.709
Äthylalkohol .....	0.799	0.797	0.796	0.794	0.792	0.791	0.789	0.788
Amylalkohol .....	0.819	0.817	0.816	0.814	0.813	0.812	0.811	0.809
Benzol .....	0.887	0.885	0.884	0.882	0.881	0.879	0.878	0.876
Chloroform .....	1.496	1.492	1.488	1.484	1.480	1.476	1.472	1.468
Eisessig .....	1.069	1.067	1.065	1.062	1.060	1.058	1.056	1.054
Glycerin (28° Bé) ..	1.232	1.231	1.229	1.228	1.227	1.226	1.224	1.223
Methylalkohol ....	0.804	0.802	0.800	0.799	0.797	0.795	0.794	0.792
Schwefelkohlenstoff	1.277	1.275	1.272	1.269	1.267	1.265	1.262	1.259

**Dichten von Lösungen**

s. Teil I. Tab. 16 bis 252.

### III. Löslichkeit <sup>1)</sup>.

(I. Koppel.)

#### A. Löslichkeit von Gasen in Wasser.

Die Löslichkeit der Gase kann in sehr verschiedener Weise ausgedrückt werden, und es ist keineswegs immer möglich, die verschieden definierten Absorptions- und Löslichkeitskoeffizienten ineinander umzurechnen; daher konnte in den folgenden Tabellen die Löslichkeit der Gase auch nicht in einheitlichem Maße wiedergegeben werden.

Der (Bunsensche) **Absorptionskoeffizient**  $\alpha$  der Gase ist das von 1 Volumen Flüssigkeit bei  $t^\circ$  aufgenommene Gasvolumen (reduziert auf  $0^\circ$  und 760 mm Druck), wenn der Teildruck des Gases = 760 mm Hg ist. Wenn dagegen der Gesamtdruck (Teildruck des Gases + Dampfdruck des Lösungsmittels) = 760 mm beträgt, so wird der **Löslichkeitskoeffizient** (der im übrigen dieselbe Bedeutung wie  $\alpha$  hat) mit  $l$  bezeichnet. —  $q$  sind die Gramme Gas, die bei  $t^\circ$  von 100 g Lösungsmittel aufgenommen werden, wenn der Gesamtdruck 760 mm Hg beträgt.

#### Übersicht.

BrH s. Tab. 20	CO <sup>2</sup> s. Tab. 23/24	Luft s. Tab. 14/16	NO s. Tab. 16
CH <sup>4</sup> „ „ 16	Cl <sup>2</sup> „ „ 17	N <sup>3</sup> „ „ 15	O <sup>2</sup> „ „ 15
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> „ „ 16	ClH „ „ 18/19	NH <sup>3</sup> „ „ 21/22	SH <sup>2</sup> „ „ 16
CO „ „ 16	H <sup>2</sup> „ „ 15	N <sup>2</sup> O „ „ 16	SO <sup>2</sup> „ „ 16

#### (14) Löslichkeit der **Luftgase** <sup>2)</sup> in Wasser (Winkler).

1 Liter Wasser, das mit Luft (frei von CO<sup>2</sup> u. NH<sup>3</sup>) gesättigt ist, enthält bei norm. Druck u.  $t^\circ$ :

$t$	O <sup>2</sup> cm <sup>3</sup>	N <sup>2</sup> , Ar etc. cm <sup>3</sup>	Sum- me cm <sup>3</sup>	O <sup>2</sup> -Gehalt der ge- lösten Luft Proz.	$t$	O <sup>2</sup> cm <sup>3</sup>	N <sup>2</sup> , Ar etc. cm <sup>3</sup>	Sum- me cm <sup>3</sup>	O <sup>2</sup> -Gehalt der ge- lösten Luft Proz.
0	10.19	18.99	29.18	34.91	20	6.36	12.32	18.68	34.03
10	7.87	14.97	22.84	34.47	21	6.23	12.11	18.34	33.99
11	7.69	14.65	22.34	34.43	22	6.11	11.90	18.01	33.95
12	7.52	14.35	21.87	34.38	23	6.00	11.69	17.69	33.90
13	7.35	14.06	21.41	34.34	24	5.89	11.49	17.38	33.86
14	7.19	13.78	20.97	34.30	25	5.78	11.30	17.08	33.82
15	7.04	13.51	20.55	34.25	26	5.67	11.12	16.79	33.77
16	6.89	13.25	20.14	34.21	27	5.56	10.94	16.50	33.73
17	6.75	13.00	19.75	34.17	28	5.46	10.75	16.26	33.68
18	6.61	12.77	19.38	34.12	29	5.36	10.56	15.92	33.64
19	6.48	12.54	19.02	34.08	30	5.26	10.38	15.64	33.60

<sup>1)</sup> Zahlreiche einzelne Löslichkeitsangaben findet man in Tab. 1 für anorg. Stoffe und in Tab. 2 für org. Stoffe.

<sup>2)</sup> Siehe auch Tab. 15 und 16.

**(15) Löslichkeit von Wasserstoff, Sauerstoff,  
Stickstoff in Wasser (L. W. Winkler).**

t	Wasserstoff		Sauerstoff		Stickstoff (+1.185% Ar)		Stickstoff (argonfrei)	
	$\alpha \times 10^2$	$q \times 10^4$	$\alpha \times 10^2$	$q \times 10^3$	$\alpha \times 10^2$	$q \times 10^3$	$\alpha \times 10^2$	$q \times 10^3$
0°	2.148	1.922	4.890	6.948	2.348	2.927	2.312	2.877
1	2.126	1.902	4.759	6.758	2.291	2.855	—	—
2	2.105	1.882	4.633	6.576	2.236	2.785	—	—
3	2.084	1.862	4.512	6.401	2.182	2.717	—	—
4	2.064	1.843	4.397	6.234	2.130	2.650	—	—
5	2.044	1.824	4.286	6.074	2.081	2.588	2.050	2.542
6	2.025	1.806	4.181	5.920	2.032	2.525	—	—
7	2.007	1.789	4.080	5.775	1.986	2.472	—	—
8	1.989	1.772	3.983	5.633	1.941	2.408	—	—
9	1.972	1.756	3.891	5.499	1.898	2.354	—	—
10	1.955	1.739	3.802	5.370	1.857	2.301	1.829	2.260
11	1.940	1.725	3.718	5.248	1.819	2.253	—	—
12	1.925	1.710	3.637	5.129	1.782	2.205	—	—
13	1.911	1.696	3.560	5.011	1.747	2.160	—	—
14	1.897	1.682	3.486	4.908	1.714	2.117	—	—
15	1.883	1.669	3.415	4.804	1.682	2.076	1.656	2.039
16	1.869	1.654	3.347	4.703	1.651	2.035	—	—
17	1.856	1.641	3.283	4.609	1.622	1.997	—	—
18	1.844	1.630	3.220	4.515	1.594	1.962	—	—
19	1.831	1.616	3.161	4.428	1.567	1.926	—	—
20	1.819	1.604	3.102	4.339	1.542	1.893	1.518	1.859
25	1.754	1.534	2.831	3.932	1.431	1.744	1.410	1.713
30	1.699	1.470	2.608	3.588	1.340	1.609	1.319	1.588
35	1.666	1.426	2.440	3.315	1.254	1.475	1.235	1.467
40	1.644	1.385	2.306	3.081	1.183	1.388	1.164	1.361
45	1.624	1.338	2.187	2.860	1.129	1.296	1.111	1.272
50	1.608	1.288	2.090	2.657	1.087	1.213	1.071	1.190
60	1.600	1.178	1.946	2.274	1.022	1.049	—	—
70	1.600	1.021	1.833	1.857	0.976	0.893	—	—
80	1.600	0.790	1.761	1.381	0.957	0.686	—	—
90	1.600	0.461	1.723	0.787	0.952	0.397	—	—
100	1.600	—	1.700	—	0.947	—	—	—

Löslichkeit L von H<sup>2</sup> bei p Atm. und 25°:

$$L = \text{ccm H}^2 (0^\circ, 760 \text{ mm}) / 100 \text{ ccm H}^2\text{O}.$$

p = 20	40	60	80	100	120	140
L = 33	66.4	100.2	132.8	165.3	199.2	231.0

(Ipatiew jr. u. a. Ber. chem. Ges. 65, 568 (1932); daselbst auch Angaben über Temp.-Koeff.).

**(16) Löslichkeit ( $\alpha$ ) einiger Gase in Wasser bei 760 mm Druck.  
1 Vol. Wasser löst Vol. Gas.**

t	Methan (Winkler)	Acetylen (Winkler)	Kohlen- oxyd (Winkler)	Stick- oxydul (Geffcken)	Stickoxyd (Winkler)	Schwefel- wasserstoff (Winkler)	Schwefel- dioxyd (Schönfeld- Freese)	Luft <sup>1)</sup> (Winkler)
0°	0-05563	1-73	0-03537	(1-2469)	0-07381	4-621	79-789	0-02881
1	0-05401	1-68	0-03455	(1-2048)	0-07184	4-475	77-210	0-02808
2	0-05244	1-63	0-03375	(1-1639)	0-06993	4-333	74-691	0-02738
3	0-05093	1-58	0-03297	(1-1241)	0-06809	4-196	72-230	0-02670
4	0-04946	1-53	0-03222	(1-0855)	0-06632	4-063	69-78	0-02606
5	0-04805	1-49	0-03149	1-0480	0-06461	3-935	67-485	0-02543
6	0-04669	1-45	0-03078	1-0118	0-06298	3-811	65-200	0-02482
7	0-04539	1-41	0-03009	0-9767	0-06140	3-692	62-973	0-02424
8	0-04413	1-37	0-02942	0-9428	0-05990	3-578	60-805	0-02369
9	0-04292	1-34	0-02878	0-9100	0-05846	3-468	58-697	0-02316
10	0-04177	1-31	0-02816	0-8778	0-05709	3-362	56-647	0-02264
11	0-04072	1-27	0-02757	0-8480	0-05587	3-265	54-655	0-02217
12	0-03970	1-24	0-02701	0-8187	0-05470	3-172	52-723	0-02171
13	0-03872	1-21	0-02646	0-7906	0-05357	3-082	50-849	0-02127
14	0-03779	1-18	0-02593	0-7637	0-05250	2-996	49-033	0-02085
15	0-03690	1-15	0-02543	0-7378	0-05147	2-913	47-276	0-02045
16	0-03606	1-13	0-02494	0-7134	0-05049	2-834	45-578	0-02005
17	0-03525	1-10	0-02448	0-6899	0-04956	2-759	43-91	0-01970
18	0-03448	1-08	0-02402	0-6677	0-04868	2-687	42-39	0-01935
19	0-03376	1-05	0-02360	0-6466	0-04785	2-619	40-78	0-01901
20	0-03308	1-03	0-02319	0-6294	0-04706	2-554	39-37	0-01869
21	0-03243	1-01	0-02281	0-6080	0-04625	2-491	37-98	0-01838
22	0-03180	0-99	0-02244	0-5904	0-04545	2-429	36-59	0-01808
23	0-03119	0-97	0-02208	0-5740	0-04469	2-370	35-30	0-01779
24	0-03061	0-95	0-02174	0-5587	0-04395	2-312	33-94	0-01751
25	0-03006	0-93	0-02142	0-5443	0-04323	2-257	32-76	0-01724

<sup>1)</sup> Siehe auch Tab. 14.

**(17) Chlor<sup>1)</sup> in Wasser (L. Winkler).**

l = Löslichkeit, wenn der Gesamtdruck 760 mm beträgt.

t	l	q	t	l	q	t	l	q	t	l	q
0	4·610	1·46 <sup>3)</sup>	16	2·553	0·8230	24	2·035	0·6570	40	1·414	0·4589
6	3·411	1·08 <sup>3)</sup>	17	2·474	0·7977	25	1·985	0·6411	45	1·300	0·4227
10	3·095	0·9969	18	2·399	0·7736	26	1·937	0·6257	50	1·204	0·3927
11	2·996	0·9652	19	2·328	0·7508	27	1·891	0·6110	60	1·006	0·3294
12	2·900	0·9344	20	2·260	0·7291	28	1·848	0·5973	70	0·848	0·2792
13	2·808	0·9048	21	2·200	0·7098	29	1·808	0·5845	80	0·672	0·2226
14	2·720	0·8766	22	2·143	0·6916	30	1·769	0·5722	90	0·380	0·1268
15	2·635	0·8493	23	2·087	0·6737	35	1·575	0·5103	100	0·000	0·0000

**(18) Chlorwasserstoff (Deicke).**

1 cm<sup>3</sup> Wasser absorbiert unter 760 mm Druck:

Temp.	cm <sup>3</sup> HCl	Spez. Gew. der entstehenden Säure	Gehalt derselben an HCl in Prozent
0°	525·2	1·2257	45·148
4	497·7	1·2215	44·361
8	480·3	1·2185	43·828
12	471·3	1·2148	43·277
14	462·4	1·2074	42·829
18	451·2	1·2064	42·344
18·25	450·7	1·2056	42·283
23	435·0	1·2014	41·536

**(19) Chlorwasserstoff (Roscoe u. Dittmar).**

t	l	q	t	l	q	t	l	q	t	l	q
0	506·5	82·5	10	473·9	77·2	20	442·0	72·1	30	411·5	67·3
2	499·8	81·4	12	467·7	76·2	22	435·0	71·0	40	385·7	63·3
4	493·7	80·4	14	461·5	75·2	24	428·7	70·0	50	361·6	59·6
6	486·9	79·3	16	455·2	74·2	26	423·0	69·1	60	338·7	56·1
8	480·8	78·3	18	448·8	73·1	28	417·2	68·2			

**(20) Bromwasserstoff (Bakhuis Roozeboom).**

t	l	q	t	l	q	t	l	q
—25°	—	255·0	—5°	630·0	228·0	50°	468·6	171·5
—20	—	247·3	0	611·6	221·2	75	406·7	150·5
—15	—	239·0	10	581·4	210·3	100	344·6	130·0
—10	644·5	233·5	25	582·1	193·0			

<sup>1)</sup> Brom s. Tab. 25; Jod s. Tab. 133. <sup>2)</sup> Nach Roozeboom.

**(21) Ammoniak** (Roscoe u. Dittmar [R]; Sims [S]).  
1 g Wasser löst bei t° und 760 mm Druck:

t	g Ammoniak		t	g Ammoniak		t	g Ammoniak	
	R	S		R	S		R	S
0°	0·875	0·899	24°	0·474	0·467	48°	0·244	0·294
2	0·833	0·853	26	0·449	0·446	50	0·229	0·284
4	0·792	0·809	28	0·426	0·426	52	0·214	0·274
6	0·751	0·765	30	0·403	0·403	54	0·200	0·265
8	0·713	0·724	32	0·382	0·393	56	0·186	0·256
10	0·679	0·684	34	0·362	0·378	58		0·247
12	0·645	0·646	36	0·343	0·363	60		0·238
14	0·612	0·611	38	0·324	0·350	70		0·194
16	0·582	0·578	40	0·307	0·338	80		0·154
18	0·554	0·546	42	0·290	0·326	90		0·114
20	0·526	0·518	44	0·275	0·315	98		0·082
22	0·499	0·490	46	0·259	0·304	100		0·074

**(22) Ammoniak<sup>1)</sup>** (Raoult, korr.).

t° C =	0	4	8	12	16	20	24	28
α =	1176	1047	947	857	775	702	639	586

**(23) Kohlensäure in Wasser** (Bohr und Bock).

t	α	q	t	α	q	t	α	q	t	α	q
0	1·718	0·3347	9	1·237	0·2404	18	0·928	0·1789	27	0·718	0·1367
1	1·646	0·3214	10	1·194	0·2319	19	0·902	0·1736	28	0·699	0·1328
2	1·584	0·3091	11	1·154	0·2240	20	0·878	0·1689	29	0·682	0·1293
3	1·527	0·2979	12	1·117	0·2166	21	0·854	0·1641	30	0·665	0·1250
4	1·478	0·2872	13	1·083	0·2099	22	0·829	0·1591	35	0·592	0·1106
5	1·424	0·2774	14	1·050	0·2033	23	0·804	0·1541	40	0·530	0·0974
6	1·377	0·2681	15	1·019	0·1971	24	0·781	0·1494	45	0·479	0·0862
7	1·331	0·2590	16	0·985	0·1904	25	0·759	0·1450	50	0·436	0·0762
8	1·282	0·2494	17	0·956	0·1845	26	0·738	0·1407	60	0·359	0·0577

**(23a) Kohlensäure unter Druck** (P Atm) in Wasser  
(Sander 1912; Mittelwerte nach I. C. T. III, 260).

A = ccm CO<sup>2</sup> (0°, 760) in 1 ccm Lösung.

P	A (20°)	A (35°)	A (60°)	P	A (60°)	A (100°)
25	16·3	—	—	70	14·2	6·5
30	18·2	10·6	—	80	16·3	7·4
35	20·1	12·4	—	90	18·8	8·5
40	22·0	14·2	8·5	100	21·4	9·7
45	23·9	16·1	9·3	110	24·3	10·8
50	25·7	18·0	10·2	130	—	12·7
60	—	21·7	12·1	150	—	15·1

<sup>1)</sup> Die ursprünglich von Raoult angegebenen Werte sind korrigiert (s. Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Tab. (5. Aufl.) S. 768;

**(24) Kohlensäure, Löslichkeit in Alkohol (O. Müller).**

t	Alkohol Gew.-Proz.	Alkohol Vol.-Proz.	$\alpha$ (O. Müller)	99-proz. Alkohol	
				t	$\alpha$ (Bohr)
20.8°	1.07	1.3	0.8608	—27*	38.41
20.2	5.96	7.4	0.8613	—25	8.75
20.0	22.76	27.7	0.8410	—20	7.51
19.5	28.46	34.4	0.7918	—15	6.59
19.2	31.17	37.6	0.8012	—10	5.75
14.6	32.03	38.5	0.8766	— 5	5.01
18.8	38.68	47.9	0.8400	0	4.44
20.1	42.15	49.5	0.8773	5	3.96
19.1	49.00	56.8	0.9820	10	3.57
18.6	51.44	59.24	1.0069	15	3.25
19.9	71.06	77.8	1.2990	20	2.98
19.7	78.10	84.8	1.7680	25	2.76
20.4	85.30	89.06	1.9740	30	2.57
17.3	95.81	97.3	2.0296	35	2.41
20.3	99.20	99.5	2.6553	40	2.20
19.7	99.71	99.8	2.7193	45	2.01

**B. Gegenseitige Löslichkeit von 2 Flüssigkeiten.**

Bei 2 Flüssigkeiten, die nicht vollständig miteinander mischbar sind, also 2 Schichten bilden, ändert sich die wechselseitige Löslichkeit vielfach so, daß von einer bestimmten Temperatur, der oberen oder unteren kritischen Temperatur (O. K. T. und U. K. T.), an vollständige Mischbarkeit eintritt; manche Paare haben auch eine O. K. T. und U. K. T. Bei den weiterhin aufgeführten Systemen A—B wird der an zweiter Stelle stehende Stoff (B) für beide Schichten als Lösungsmittel betrachtet und es bedeutet L (1) die Löslichkeit von A in der an B reicheren, L (2) in der an B ärmeren Schicht, ausgedrückt in g A in 100 g Lösung (A + B). Bei der K. T. wird die Zusammensetzung beider Schichten naturgemäß übereinstimmend.

**(25) Brom und Wasser.**

t° C = 0 <sup>1)</sup>	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00
L (1) = 4.04	3.60	3.41	3.31	3.33	3.42

<sup>1)</sup> metastabil.

**(26) Äthyläther und Wasser.**

(Ausgeglichenen Werte.)

t° C = 0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
(1) = 11.8	8.9	6.6	5.1	4.7	4.1	3.6	3.1	2.7	—
(2) = 99.1	98.9	98.8	98.7	98.5	98.3	98.2	98.0	97.8	97.7

nach Umrechnung von  $\alpha$  auf q stimmen diese Zahlen mit den oben angeführten Werten von Roscoe und Dittmar sowie Sims bis auf wenige Prozente überein.

**(27) Anilin und Wasser. (Ausgegliche Werte.)**

t° C =	10	20	40	60	80	100	120	140	160	168 (O.K.T.)
L (1) =	3.2	3.3	3.8	4.5	5.7	7.2	9.1	13.4	24.9	} 48.6
L (2) =	—	95.0	94.0	92.8	91.4	89.0	85.1	79.7	71.2	

**(28) Phenol und Wasser. (Ausgegliche Werte.)**

t° C =	0	10	20	30	40	50	60	65	66 (O. K. T.)
L (1) =	7.2	7.8	8.3	8.9	9.8	12.1	17.1	24.2	} 30.8
L (2) =	—	—	72.2	70	66.8	62.6	56.1	48.9	

**(29) Schwefelkohlenstoff und Wasser.**

t° C =	0	10	20	30	40	45	49
L (1) <sup>1)</sup> =	0.204	0.194	0.179	0.155	0.111	0.070	0.014

<sup>1)</sup> gCS<sup>2</sup> in 100 ccm wäss. Lösung; L (2) ist nicht bestimmt.

**(30) Benzol und Wasser.**

t° C =	3	10	20	30	40	50	60	73
L (2) <sup>1)</sup> =	99.97	.955	.943	.925	.905	.873	.836	.700

<sup>1)</sup> L (1) ist nicht bestimmt.

**(31) Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol.**

t° C =	10	15	20	25	30	35	40.5 (O. K. T.)
L (1) =	44.9	47.6	50.4	53.8	57.9	63.9	} 80.5
L (2) =	98.2	97.9	97.4	96.8	95.6	93.3	

**C. Löslichkeit von festen Stoffen.**

**I. Elemente und anorganische Verbindungen.**

Für jeden Stoff wird im allgemeinen nur eine Zahlenreihe mitgeteilt. — Wo zuverlässige Messungen eines Beobachters oder übereinstimmende Werte mehrerer Beobachter vorliegen, sind die ursprünglichen Zahlen entweder unmittelbar angegeben oder aus einer Kurve für passende Temperaturen interpoliert. In den recht zahlreichen Fällen, wo zwischen den Messungen verschiedener Forscher größere Abweichungen auftreten, wurden entweder mit kritischer Auswahl Mittelwerte gebildet oder die den Daten sich am besten anpassende Kurve gezeichnet und zur Interpolation benutzt. Dies Verfahren erklärt, daß vielfach die folgenden Zahlen mit keinem der unmittelbaren Messungsergebnisse genau übereinstimmen. Die erheblichen Abweichungen der Messungsreihen rechtfertigen auch die „Abrundung“ vieler Zahlen.

Die Löslichkeiten (L) sind durchweg ausgedrückt in Prozenten der Lösung; es bedeutet also L = Gramme wasserfreier Substanz in 100 g Lösung. Hieraus ergibt sich die von 100 g Lösungsmittel gelöste Menge x an wasserfreier Substanz zu  $x = \frac{100 L}{100 - L}$ .

Die in der Überschrift angegebene Formel eines Stoffes gibt zugleich die Zusammensetzung des mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht befindlichen Bodenkörpers (B. K.) an; wenn jedoch für gewisse Temperaturen oder Temperaturintervalle ein anderer B. K. auftritt, so ist dessen Zusammensetzung in einer Anmerkung angegeben. Hinter der Formel findet sich an erster Stelle das Mol.-Gew. des wasserfreien Salzes, an zweiter Stelle das des betreffenden Hydrates.

Kongruente Schmelzpunkte, in denen B. K. und Lösung übereinstimmende Zusammensetzung haben, sowie Umwandlungspunkte, in denen 2 B. K. neben Lösung im Gleichgewicht sind, werden durch Fettdruck hervorgehoben; die Art des oder der B. K. ist in einer Anmerkung näher bezeichnet. Über die Theorie der Gleichgewichte zwischen Hydraten und Lösung vgl. Tab. 48, S. 265.

Salze anorganischer Säuren (Teil 1) sind geordnet nach ihren Kationen (Metallen) entsprechend den Gruppen des periodischen Systemes. Doppelsalze und Komplexsalze finden sich bei dem negativeren der beiden Metalle. Für Salze desselben Metalles gilt die Reihenfolge der Anionen: F' — Cl' — Br' — J' — CN' — CNS' — OH' — O'' — S'' — ClO<sup>3'</sup> — BrO<sup>3'</sup> — JO<sup>3'</sup> — SO<sup>3'''</sup> — SO<sup>4'''</sup> — S<sup>2O<sup>3'''</sup></sup> — CrO<sup>4'''</sup> — Cr<sup>2O<sup>7'''</sup></sup> — MoO<sup>4'''</sup> — WO<sup>4'''</sup> — NO<sup>2'</sup> — NO<sup>3'</sup> — PO<sup>4'''</sup> — CO<sup>3'''</sup> — BO<sup>3'</sup>.

Löslichkeiten in Alkohol oder Salzlösungen sind unmittelbar hinter den Löslichkeiten in Wasser angeführt. Löslichkeiten von Gemischen (mit 2 B. K.) finden sich bei dem Salz, das nach dem obigen System an letzter Stelle steht.

Organische Säuren und ihre Salze, sowie einige andere organische Stoffe sind im 2. Teil behandelt. Die folgende Übersicht enthält ein Verzeichnis der Stoffe, deren Löslichkeiten mitgeteilt sind.

### 1. Anorganische Stoffe (Formeln der wasserfreien Salze).

AgCl . . . . .	Tab. 92	B <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	Tab. 119	CrO <sup>3</sup> . . . . .	Tab. 128
AgNO <sup>3</sup> . . . . .	„ 94/95	CaCl <sup>2</sup> . . . . .	„ 98	CuCl . . . . .	„ 89
Ag <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> . . . . .	„ 93	CaCO <sup>3</sup> . . . . .	„ 104	CuCl <sub>2</sub> . . . . .	„ 88a
AlK(SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> . . . . .	„ 121	Ca(HCO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> . . . . .	„ 104	Cu(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> . . . . .	„ 91
Al(NH <sup>4</sup> )(SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> . . . . .	„ 121a	Ca(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> . . . . .	„ 103	CuSO <sup>4</sup> . . . . .	„ 90
Al(NO <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> . . . . .	„ 121a	Ca(OH) <sup>2</sup> . . . . .	„ 99/100	FeCl <sup>2</sup> . . . . .	„ 135
Al <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> . . . . .	„ 120	CaSO <sup>4</sup> . . . . .	„ 101/102	FeCl <sup>3</sup> . . . . .	„ 136
As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	„ 127	CdCl <sup>2</sup> . . . . .	„ 115	FeK <sup>3</sup> (CN) <sup>6</sup> . . . . .	„ 140
BaCl <sup>2</sup> . . . . .	„ 108	Cd(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> . . . . .	„ 117	FeK <sup>4</sup> (CN) <sup>6</sup> . . . . .	„ 139
Ba(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> . . . . .	„ 111	CdSO <sup>4</sup> . . . . .	„ 116	Fe(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> . . . . .	„ 138
Ba(OH) <sup>2</sup> . . . . .	„ 109	CoCl <sup>2</sup> . . . . .	„ 141	FeSO <sup>4</sup> . . . . .	„ 137
BaSO <sup>4</sup> . . . . .	„ 110	Co(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> . . . . .	„ 143	H <sup>2</sup> AsO <sup>4</sup> . . . . .	„ 127
Be(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> . . . . .	„ 95a	CoSO <sup>4</sup> . . . . .	„ 142	H <sup>2</sup> BO <sup>3</sup> . . . . .	„ 119

HJO <sup>3</sup> .....	Tab. 134	Mg(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ..	Tab. 97a	NH <sup>4</sup> Br ...	Tab. 87
HgCl <sup>2</sup> .....	" 118	MgSO <sup>4</sup> .....	" 97	NH <sup>4</sup> Cl .....	" 87/88
J .....	" 133	MnCl <sup>2</sup> .....	" 130	NH <sup>4</sup> HCO <sup>3</sup> ..	" 87
KBr .....	" 68	Mn(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ..	" 132	NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup> ..	" 87
KBrO <sup>3</sup> .....	" 75	MnSO <sup>4</sup> .....	" 131	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ..	" 87
KCl .....	" 68/71	Na <sup>2</sup> B <sup>4</sup> O <sup>7</sup> .....	" 67	NiCl <sup>2</sup> .....	" 144
KClO <sup>3</sup> .....	" 75/76	NaBr .....	" 41	Ni(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ..	" 146
KClO <sup>4</sup> .....	" 77/78	NaBrO <sup>3</sup> .....	" 45	NiSO <sup>4</sup> .....	" 145
KCNS .....	" 73	NaCl ...	Tab. 39/40/71	PbCl <sup>2</sup> ...	Tab. 124/125
KCO <sup>3</sup> .....	" 85	NaClO <sup>3</sup> .....	Tab. 45	PbSO <sup>4</sup> ...	Tab. 125a
K <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup> .....	" 82	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> .....	" 64/65	Pb(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ..	" 126
K <sup>2</sup> Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> .....	" 82	Na <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup> .....	" 54	PtCs <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> ..	" 147
KHCO <sup>3</sup> .....	" 85	Na <sup>2</sup> Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> ..	" 55	PtK <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> ..	" 147
KJ .....	" 68/72	NaF .....	" 38	Pt(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup>	" 147
KJO <sup>3</sup> .....	" 75	NaHCO <sup>3</sup> .....	" 66	PtRb <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> ..	" 147
KMnO <sup>4</sup> .....	" 86	Na <sup>2</sup> HPO <sup>4</sup> ..	" 62	PtTi <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> ..	" 147
KNO <sup>2</sup> .....	" 82a	NaJ .....	" 42	S .....	" 148
KNO <sup>3</sup> .....	" 83/84	NaJO <sup>3</sup> .....	" 45	SrCl <sup>2</sup> .....	" 105
KOH .....	" 74	Na <sup>2</sup> MoO <sup>4</sup> ..	" 56	Sr(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ..	" 107
K <sup>2</sup> SO <sup>3</sup> .....	" 79	NaNO <sup>3</sup> .....	" 58-60	Sr(OH) <sup>2</sup> ..	" 106
K <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>8</sup> .....	" 79	NaNO <sup>2</sup> .....	" 61	Th(SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> ..	" 123
K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	" 80/81	NaOH .....	" 43	TiCl <sup>4</sup> .....	" 122
LiBr .....	" 33	Na <sup>4</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup> ..	" 63	TiJ .....	" 122
LiCl .....	" 32	Na <sup>2</sup> S .....	" 44	TiNO <sup>3</sup> .....	" 122
LiJ .....	" 34	Na <sup>2</sup> SO <sup>3</sup> .....	" 46	Ti <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	" 122
LiNO <sup>3</sup> .....	" 37	Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>8</sup> ..	" 47	UO <sup>2</sup> (NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	" 129
LiOH .....	" 35	Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	" 48-52	ZnCl <sup>2</sup> .....	" 112
Li <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	" 36	Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>8</sup> ..	" 53	Zn(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ..	" 114
MgCl <sup>2</sup> .....	" 96	Na <sup>2</sup> WO <sup>4</sup> ..	" 57	ZnSO <sup>4</sup> .....	" 113

## 2. Organische Stoffe.

Ammoniumformiat ..	Tab. 149	Kaliumtartrate ....	Tab. 153
Ammoniumoxalat ...	" 151	Natriumacetat .....	" 150
Antimonyl-Kalium-		Natriumformiat .....	" 149
tartrat .....	" 153	Natriumoxalat .....	" 151
Benzoesäure .....	" 154	Oxalsäure .....	" 151
Bernsteinsäure .....	" 152	Rohrzucker .....	Tab. 155/57
Brechweinstein .....	" 153	Silberacetat .....	Tab. 150
Kaliumacetat .....	" 150	Traubenzucker .....	" 158
Kaliumformiat .....	" 149	Weinsäure .....	" 153
Kaliumoxalate .....	" 151		

## 3. Verschiedene Löslichkeiten.

Tab. 159: Lösl. v. Teerbestandteilen.
" 160: Lösl. in verd. Alkohol.
" 161: Lösl. in Glycerin.
" 162: Lösl. in Methylalkohol.

## (32) Lithiumchlorid, LiCl · H<sup>2</sup>O (42·4; 60·4).

t° C = 0	10	18	25	30	40	50	60	70
L = 40·8 <sup>1)</sup>	42·8 <sup>1)</sup>	45·2 <sup>2)</sup>	45·8 <sup>3)</sup>	46·3 <sup>3)</sup>	47·4 <sup>3)</sup>	48·6 <sup>3)</sup>	49·9 <sup>3)</sup>	51·4 <sup>3)</sup>
		80	100·5	120	140	160		
		53·1 <sup>3)</sup>	56·7 <sup>4)</sup>	57·4	58·2	59·0		

1) 2 aq. 2) 2 aq + 1 aq. 3) 1 aq. 4) 1 aq + 0 aq.

**(33) Lithiumbromid, LiBr · 2 H<sup>2</sup>O (86.9; 122.9).**

t°C =	0	4	16	32	40	50	60	70	80	90
L =	58.8 <sup>1)</sup>	59.2 <sup>2)</sup>	60.8	65.7 <sup>3)</sup>	67.9 <sup>4)</sup>	68.5 <sup>4)</sup>	69.0 <sup>4)</sup>	69.9 <sup>4)</sup>	70.8 <sup>4)</sup>	71.7 <sup>4)</sup>

1) 3 aq. 2) 3 aq + 2 aq. 3) 3 aq + 1 aq. 4) 1 aq.

**(34) Lithiumjodid, LiJ · 3 H<sup>2</sup>O (133.9; 187.9)**

t°C =	0	19	40	59	70.5	77	99	120	130
L =	60.2 <sup>1)</sup>	62.3 <sup>1)</sup>	64.2 <sup>1)</sup>	66.6 <sup>1)</sup>	75.0 <sup>2)</sup>	81.4 <sup>3)</sup>	82.6 <sup>4)</sup>	85.5 <sup>4)</sup>	89.3 <sup>4)</sup>

1) 3 aq. 2) 3 aq + 2 aq. 3) 2 aq + 1 aq. 4) 1 aq. 5) 1 aq + 1/2 aq.

**(35) Lithiumhydroxyd, LiOH · H<sup>2</sup>O (23.9; 41.9).**

t°C =	10	45.5	60	80	100
L =	11.3	11.7	12.2	13.3	14.9

**(36) Lithiumsulfat, Li<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> · H<sup>2</sup>O (110.0; 128)**

t°C =	0	20	40	60	80	100
L =	26.2	25.7	24.5	24.0	23.1	22.8

**(37) Lithiumnitrat, LiNO<sup>3</sup> · 3 H<sup>2</sup>O (68.9; 122.9).**

t°C =	0.1	10.5	22.1	29.9	29.6	40	50	61.1	70.9
L =	37.9 <sup>1)</sup>	34.8 <sup>1)</sup>	42.9 <sup>1)</sup>	56.1 <sup>2)</sup>	57.8 <sup>2)</sup>	59.2 <sup>4)</sup>	61.5 <sup>4)</sup>	65.0 <sup>4)</sup>	67.7

1) 3 aq. 2) 3 aq, Sm. 3) 3 aq + 1/2 aq. 4) 1/2 aq. 5) 1/2 aq + 0 aq.

**(38) Natriumfluorid, NaF (42.0).**

t°C =	15	18	21	25
L =	3.85	4.22	4.00	4.03

**(39) Natriumchlorid, NaCl (58.5).**

t°C =	-21.2	-14	-6	0	10	20	30	40	50
L =	24.42 <sup>1)</sup>	24.41 <sup>1)</sup>	25.48 <sup>2)</sup>	26.28 <sup>3)</sup>	26.32	26.39	26.51	26.68	26.86
t°C =	60	70	80	90	100	107.7	140	160	180
L =	27.07	27.30	27.55	27.81	28.15	28.39	29.63	30.36	30.99

1) Eis + 2 aq. 2) 2 aq. 3) Inst., bis + 0.15 ist NaCl · 2 H<sup>2</sup>O stabil.

**(40) Natriumchlorid in Äthylalkohol von x Gew.-%.**

x =	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
L (15°)	26.3	22.2	18.4	14.9	11.7	8.9	5.6	—	1.2	—
L (30°)	26.5	22.6	19.0	15.7	12.4	9.3	6.4	3.7	1.6	0.4

(41) Natriumbromid, NaBr (102.9).

$t^{\circ}C = -20$	$-10$	$0$	$+20$	$40$	$50$	$50.7$	$80$	$100$	$110$
$L = 41.8^1)$	$42.9^1)$	$44.8^1)$	$47.5^1)$	$51.4^1)$	$53.7^1)$	$53.9^2)$	$54.2$	$54.8$	$55.1$

<sup>1)</sup> 2 aq. <sup>2)</sup> 2 aq + 0 aq.

(42) Natriumjodid, NaJ (149.9).

$t^{\circ}C = -13.5$	$0$	$10$	$20$	$30$	$40$	$50$	$60$
$L = 60.2^1)$	$61.4^1)$	$62.8^2)$	$64.2^2)$	$65.5^2)$	$67.2^2)$	$69.5^2)$	$72.0^2)$

$t^{\circ}C = 65$	$80$	$100$	$120$	$140$
$L = 74.4^1)$	$74.7$	$75.2$	$76.3$	$77.0$

<sup>1)</sup> 5 aq + 2 aq. <sup>2)</sup> 2 aq. <sup>3)</sup> 2 aq + 0 aq.

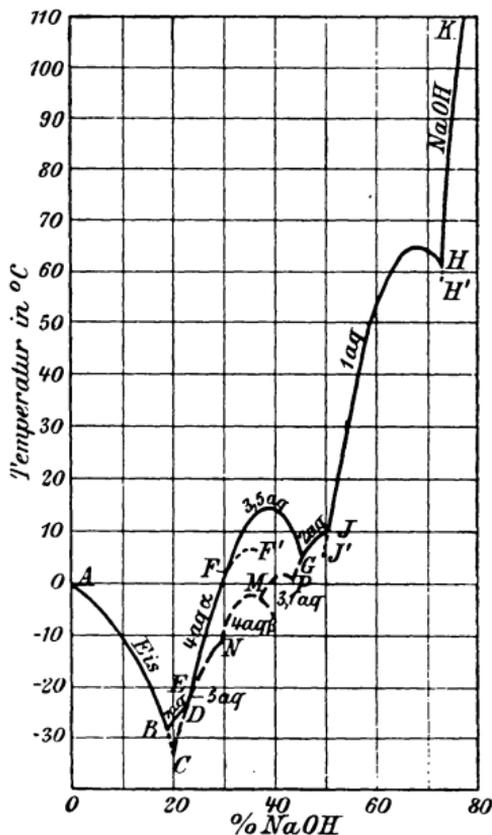


Fig. 1.

**(43) Natriumhydroxyd, NaOH (40.0).**

t° C =	12.3	18	40.2	57.8	64.3	62.0	80	110	159	192
L =	50.8 <sup>1)</sup>	51.7 <sup>2)</sup>	56.4 <sup>2)</sup>	62.8 <sup>2)</sup>	68.5 <sup>2)</sup>	74.2 <sup>4)</sup>	75.8	78.2	81.1	83.9

<sup>1)</sup> 2 aq + 1 aq. <sup>2)</sup> 1 aq. <sup>3)</sup> 1 aq Sm. <sup>4)</sup> 1 aq + 0 aq. Unterhalb 12° treten stabile Hydrate mit 2-3.5-4-5 und 7 aq sowie mehrere instabile Hydrate auf, deren Löslichkeitslinien aus Fig. 1 zu entnehmen sind.

**(44) Natriumsulfid, Na<sup>2</sup>S · 9 H<sup>2</sup>O (78.1; 240.2).**

t° C =	10	18	28	37	45	48	60	70	80	90
L =	13.4	15.3	17.7	21.0	24.2	26.3 <sup>1)</sup>	28.1 <sup>1)</sup>	20.2 <sup>2)</sup>	32.9 <sup>2)</sup>	36.4 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 9 aq + 6 aq. <sup>2)</sup> 6 aq.

**(45) Natriumchlorat, Natriumbromat, Natriumjodat.**

	t° C =	0	15	20	40	60	80	100
NaClO <sup>3</sup> (106.5)	L =	45.1	47.6	49.7	56.5	59.5	63.6	67.1
NaBrO <sup>3</sup> (150.9)	L =	21.6	—	27.7	33.4	38.5	43.1	47.6
NaJO <sup>3</sup> · 5H <sup>2</sup> O (197.9; 288)	L =	2.44	6.76 <sup>1)</sup>	8.34	12.6	17.7	21.7	25.3

<sup>1)</sup> Bei 14.5°.

**(46) Natriumsulfit, Na<sup>2</sup>SO<sup>3</sup><sup>1)</sup> (126.1).**

t° C =	0	10	20	30	33.4	40	50	60
L =	12.5 <sup>2)</sup>	16.0 <sup>2)</sup>	20.7 <sup>2)</sup>	26.1 <sup>2)</sup>	28.0 <sup>2)</sup>	27.0	25.7	24.5
	t° C =	70	80	90	100			
	L =	23.5	22.6	21.7	21.2			

<sup>1)</sup> Aus der Kurve von Foerster, Brosche und Norberg-Schulz (Zeitschr. f. physikal. Chem., Bd. 110, S. 435) interpoliert.

<sup>2)</sup> 7 aq. <sup>3)</sup> 7 aq + 0 aq.

**(47) Natriumpyrosulfit (-bisulfit), Na<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>5</sup><sup>1)</sup> (190.1).**

t° C =	0	10.4	15	22.8	31.4	40.2	59.0	81.4	97.2
L =	37.4 <sup>2)</sup>	38.8	39.2	39.8	40.8	41.6	44.3	47.4	49.1

<sup>1)</sup> Nach Foerster, Brosche und Norberg-Schulz. Aus einer mit SO<sup>2</sup> heiß gesättigten, konzentrierten NaOH-Lösung kristallisiert Na<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>5</sup> oberhalb 25°; bei tiefen Temperaturen sind auch Na<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>5</sup> · 6 H<sup>2</sup>O (labil) und Na<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>5</sup> · 7 H<sup>2</sup>O (stabil) zu erhalten, die bei 3.8° resp. 5.5° in Anhydrid übergehen. Ein Bisulfit NaHSO<sup>3</sup> · aq war nicht erhältlich. <sup>2)</sup> Metastabil.

### (48) Natriumsulfat, $\text{Na}^2\text{SO}^4$ (142-1).

Die Löslichkeitsverhältnisse des Natriumsulfates und seiner Hydrate bilden ein sehr gut untersuchtes Beispiel der Gleichgewichte von Salzhydraten mit ihren Lösungen, an dem sich die typischen Erscheinungen allseitig erläutern lassen.

Das System  $\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{O}$  hat zwei Komponenten; nach der Phasenregel (Teil III) können demnach höchstens 4 Phasen im Gleichgewicht bestehen, wodurch dann gleichzeitig Temperatur und Druck (p) bestimmt sind (invarianter Punkt). Sind nur drei Phasen vorhanden, so ist das Gleichgewicht univariant, d. h. bei gewählter Temperatur sind p und Zusammensetzung bestimmt:

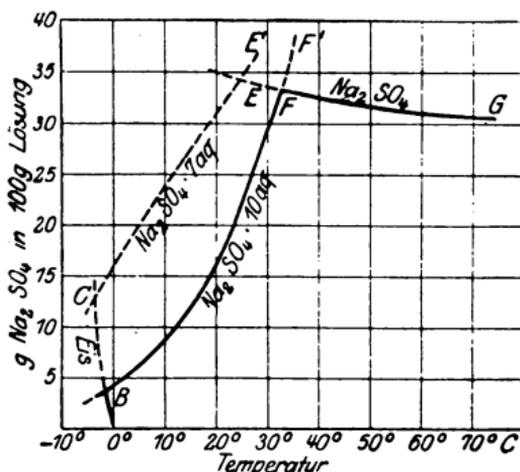


Fig. 2.

treten nur 2 Phasen auf, so sind 2 Freiheiten vorhanden, d. h. man kann von den veränderlichen Größen (T, p, Konz.) 2 beliebig wählen.

Das Natriumsulfat tritt stabil wasserfrei und als 10-Hydrat auf, besitzt außerdem aber auch ein metastabiles 7-Hydrat; neben diesen drei festen Stoffen kann in diesem System auch Eis als feste Phase vorkommen. Die Gleichgewichte der verschiedenen festen Phasen mit den Lösungen lassen sich am besten in der Fig. 2 verfolgen. Von 0° bis B verläuft die Gefrierpunktslinie ungesättigter Natriumsulfatlösungen (univariant; Phasen: Eis, Dampf, Lösung); in B tritt neben Eis als 4. Phase  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$  auf; B, der kryohydratische Punkt, ist demnach invariant. In B beginnt die Löslichkeitslinie von  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$ , die unter normalen Verhältnissen in F endet. Jeder Punkt von BF gibt die Konzentration einer gesättigten Lösung an, die bei  $t^\circ$  mit  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$  und Dampf im univarianten Gleichgewicht ist. In F, dem Umwandlungspunkt, spaltet  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$  sein Wasser ab und geht in  $\text{Na}^2\text{SO}^4$  über:  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10 \text{H}^2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{ges. Lösung}$ ; hier

sind also wiederum 4 Phasen ( $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$ ,  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ , Lösung, Dampf) vorhanden und F ist invariant. In F beginnt die absteigende Löslichkeitslinie von  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ , die bis G gezeichnet ist, sich aber in Wirklichkeit über den Siedepunkt der gesättigten Lösung hinaus (unter Druck) bis zum kritischen Punkt des Wassers (etwa  $360^\circ$ ) verfolgen läßt, wo die Löslichkeit von  $\text{Na}^2\text{SO}^4$  verschwindend klein wird. (S. Tab. 50.)

Das unterhalb BFG liegende Flächenstück umfaßt alle in bezug auf Eis,  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$  und  $\text{Na}^2\text{SO}^4$  ungesättigten Lösungen, also zweiphasige Systeme (Lösung, Dampf), die demnach divariant sind. — Außerhalb des Kurvenzuges OBFG liegen die in bezug auf die soeben genannten stabilen Phasen übersättigten Lösungen. — Die Löslichkeitslinie von  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$  läßt sich über B hinaus verfolgen, wenn Eisabscheidung ausbleibt; unter besonderen Verhältnissen, wenn die Umwandlung des 10-Hydrates in Anhydrid nicht eintritt, scheint sie auch über F hinaus realisierbar zu sein. — Die Verlängerung von GF über F hinaus entspricht den an  $\text{Na}^2\text{SO}^4$  gesättigten (instabilen) Lösungen, bei denen die Bildung von 10-Hydrat im B.-K. ausgeblieben ist. — BC, die Fortsetzung von AB, ist die Gefrierlinie der an  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$  übersättigten Lösungen. Sie schneidet in C die Löslichkeitslinie CE des in seinem ganzen Existenzbereich metastabilen  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$ ; C ist also der (metastabile) kryohydratische Punkt mit den Phasen: Eis,  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$ , Lösung, Dampf. Die stark ansteigende Löslichkeitslinie des 7-Hydrates trifft in E die (metastabile) Verlängerung von FG, und demnach ist E der (metastabile) Umwandlungspunkt von  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$  in  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ , wo diese beiden Stoffe miteinander neben Lösung und Dampf im Gleichgewicht sind. In bezug auf  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$  ist EF nicht instabil. Ließen sich FF' und EE', ohne daß vorher Schmelzung der ihnen entsprechenden Hydrate einträte, verlängern, so würde der Schnittpunkt der Kurven dem (metastabilen) Umwandlungspunkt des 10- in das 7-Hydrat entsprechen.

Aus einer näheren Betrachtung der Figur ergibt sich, daß zur genauen Kennzeichnung einer gesättigten Lösung nicht nur die Angabe der Sättigungstemperatur erforderlich ist, sondern auch die Angabe des B.-K., der mit der Lösung im Gleichgewicht steht. Bei  $20^\circ$  z. B. sind drei verschiedene gesättigte Natriumsulfatlösungen möglich; die erste (stabil, B.-K.  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$ ) enthält  $\sim 16\%$   $\text{Na}^2\text{SO}^4$ , die zweite (metastabil, B.-K.  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$ ) enthält  $\sim 31\%$   $\text{Na}^2\text{SO}^4$  und die dritte (mit B.-K.  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ , doppelt metastabil für 10- und 7-Hydrat) enthält  $\sim 35\%$   $\text{Na}^2\text{SO}^4$ .

Während bei dem System  $\text{Na}^2\text{SO}^4\text{—H}^2\text{O}$  Übersättigungserscheinungen durch „Impfen“ mit den stabilen Formen sehr leicht beseitigt werden können, ist in zahlreichen anderen Fällen die Frage, welches von zwei Hydraten (oder allgemeiner von zwei Formarten) eines Stoffes bei gegebener Temperatur stabil ist, keineswegs leicht zu lösen; eine sichere Antwort gibt die aus der Thermodynamik folgende Regel, daß von zwei Hydraten (oder zwei Modifikationen)

bei gegebener Temperatur die stabile stets die geringere Löslichkeit (oder den geringeren Dampfdruck) besitzt, was sich an der Figur in mehreren Fällen erkennen läßt.

Die Angaben über die Stabilitätsgebiete der verschiedenen Hydrate beziehen sich nur auf die mit den Lösungen im Gleichgewicht befindlichen festen Stoffe; sie sagen aber nichts aus über die Natur, insbesondere den Hydratationszustand der gelösten Stoffe. In der Natriumsulfatlösung sind neben nicht dissoziiertem Salz die Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NaSO}^+$  und  $\text{SO}^{++}$  vorhanden in Verhältnissen, die von Konzentration und Temperatur anhängig sind. Man hat neuerdings Anhaltspunkte dafür gewonnen, daß die Ionen in vielen Fällen hydratisiert sind, doch sind die zur Bestimmung des Hydratationsgrades verfügbaren Verfahren noch wenig sicher.

Die physikalischen Eigenschaften konzentrierter und verdünnter  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ -Lösungen wie spez. Gewicht, spez. Wärme, Leitvermögen für Elektrizität, Dampfdruck, Brechungsvermögen u. dgl. ändern sich bei keinem singulären Punkt des obigen Diagrammes diskontinuierlich; im Schoße der Lösung spielen sich vielmehr alle Übergänge kontinuierlich, ohne Sprünge ab.

In den Tabellen 49–51 sind die Löslichkeitswerte, die zur Herstellung von Fig. 2 gedient haben, zusammengestellt.

**(49) Natriumsulfat-10-Hydrat (Glaubersalz),**  
 $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$  (142.1; 322.2) — BF.

$t^\circ \text{C}$	=	— 0.6	— 1.2	0	10	15	20	25	30	32.38	34
L	=	1.96 <sup>1)</sup>	3.85 <sup>2)</sup>	4.5	8.2	11.7	16.1	21.9	28.8	33.2 <sup>3)</sup>	35.5 <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Eis. <sup>2)</sup> Eis + 10 aq. <sup>3)</sup> 10 aq + 0 aq. <sup>4)</sup> 10 aq, instabil.

**(50) Natriumsulfat, rhomb.,**  $\text{Na}^2\text{SO}^4$  (142.1) — EFG.

$t^\circ \text{C}$	=	19	25	30	32.38	40	50	70	90	100
L	=	34.7 <sup>1)</sup>	34.0 <sup>1)</sup>	33.5 <sup>1)</sup>	33.2 <sup>2)</sup>	32.5	31.9	30.5	30.0	29.9
$t^\circ \text{C}$	=	120	140	160	190	233	280	319	365	
L	=	29.5	29.6	30.4	30.4	32.0 <sup>3)</sup>	25.3 <sup>4)</sup>	17.2 <sup>4)</sup>	~ 0 <sup>4)</sup>	

<sup>1)</sup> 0 aq, instab. <sup>2)</sup> 0 aq + 10 aq. <sup>3)</sup> 0 aq, rhomb. ~ 0 aq, monokl. <sup>4)</sup> 0 aq monokl.

**(51) Natriumsulfat-7-Hydrat,  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$  — CEE'**  
 (142.1; 268.2).

$t^\circ \text{C}$	=	— 3.55	0	10	20	24.4	26
L	=	12.7 <sup>1)</sup>	16.4	23.4	30.9	34.1 <sup>2)</sup>	35.5 <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Eis + 7 aq. <sup>2)</sup> 7 aq + 0 aq. <sup>3)</sup> 7 aq. instab.

**(52) Natriumsulfat und saure Natriumsulfate**  
in Schwefelsäure (System  $\text{Na}^2\text{O}\text{-SO}^3\text{-H}^2\text{O}$ ).

Löslichkeitsisothermen der Natriumsulfate nach Faust und Easselmann (1926).

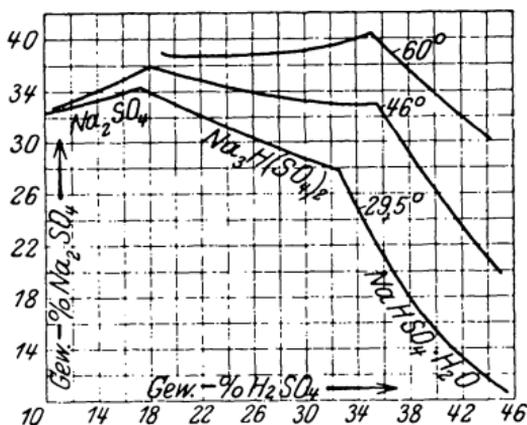


Fig. 3.

**(53) Natriumthiosulfat,  $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 \cdot 5 \text{H}^2\text{O}^1$**   
(158.1; 248.2).

$t^\circ \text{C} = -11^\circ$	0	10	20	30	40	45	48.0	50
$L = 30.0^2)$	34.4	37.9	41.2	45.9	50.6	54.5	61.6 <sup>3)</sup>	62.9 <sup>4)</sup>
$t^\circ \text{C} = 60$		72	80.5	90.5	100			
$L = 67.4^4)$		70.4 <sup>4)</sup>	71.3 <sup>4)</sup>	71.8 <sup>4)</sup>	72.7 <sup>4)</sup>			

<sup>1)</sup> Außer den bekannten 5- und 2-Hydraten treten (metastabil) noch zahlreiche andere Hydrate auf. <sup>2)</sup> Eis + 5 aq. <sup>3)</sup> 5 aq + 2 aq; L extrapol. <sup>4)</sup> 2 aq.

**(54) Natriumchromat,  $\text{Na}^2\text{CrO}^4 \cdot 4 \text{H}^2\text{O}$**   
(162; 234.1).

$t^\circ \text{C} = 0$	10	19.5	25	25.9	40	50	60	62.8	80
$L = 24.1^1)$	33.4 <sup>1)</sup>	44.2 <sup>2)</sup>	45.8 <sup>2)</sup>	46.2 <sup>4)</sup>	48.8	51.0	53.5	55.2 <sup>3)</sup>	55.3 <sup>3)</sup>
$t^\circ \text{C} = 100$									
$L = 55.8^4)$									

<sup>1)</sup> 10 aq. <sup>2)</sup> 10 aq + 6 aq. <sup>3)</sup> 6 aq. <sup>4)</sup> 6 aq + 4 aq. <sup>5)</sup> 4 aq + 0 aq. <sup>6)</sup> 0 aq.

**(55) Natriumbichromat,  $\text{Na}^2\text{Cr}^2\text{O}^7 \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$**

(262; 298.1).

$t^\circ \text{C} =$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	88	98
$L =$	62.0	63.0	64.3	66.3	68.8	71.3	73.9	76.4	79.4	80.6 <sup>1)</sup>	81.24 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 2 aq + 0 aq; L extrapol. <sup>2)</sup> 0 aq.

**(56) Natriummolybdat,  $\text{Na}^2\text{MoO}^4 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$  (206.0; 386.2).**

$t^\circ \text{C} =$	0	6	9	ca. 10	20	30	50	100
$L =$	30.7	35.6	38.2	39.8 <sup>1)</sup>	39.4 <sup>2)</sup>	39.8 <sup>2)</sup>	41.4 <sup>2)</sup>	45.6 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 10 aq + 2 aq. <sup>2)</sup> 2 aq.

**(57) Natriumwolframat,  $\text{Na}^2\text{WO}^4 \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$  (294.0; 330.0).**

$t^\circ \text{C} =$	-5	0	+5	6	10	20	40	80	100
$L =$	30.6 <sup>1)</sup>	36.5 <sup>1)</sup>	41.0 <sup>1)</sup>	41.8 <sup>1)</sup>	41.9	42.2	43.8	47.4	49.2

<sup>1)</sup> 10 aq. <sup>2)</sup> 10 aq + 2 aq.

**(58) Natriumnitrat,  $\text{NaNO}^3$  (85.0).**

$t^\circ \text{C} =$	-18.5	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
$L =$	36.9 <sup>1)</sup>	42.2	44.6	46.8	49.0	51.2	53.3	55.5	57.6	59.7	61.7	
$t^\circ \text{C} =$	100	119										
$L =$	63.5	67.6										

<sup>1)</sup> Eis +  $\text{NaNO}^3$ .

**(59) Natriumnitrat in Äthylalkohol von x Gew.-%.**

$x =$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$L (15^\circ) =$	45.7	39.5	32.8	26.2	20.5	—	10.2	—	2.6	—
$L (30^\circ) =$	49.1	43.4	37.4	31.3	25.1	18.9	13.0	7.8	—	1.2

**(60) Natriumnitrat und Natriumchlorid (2 B. K.)**

(Hölzl, Crotogino, 1926).

$t^\circ \text{C} =$	25.9	0	15	25	50	83	103
$L (\text{NaCl}) =$	13.7 <sup>1)</sup>	17.0	15.1	13.3	10.1	7.9	6.6
$L (\text{NaNO}^3) =$	20.6 <sup>1)</sup>	26.2	28.6	32.0	41.5	50.2	58.2

<sup>1)</sup> Eis +  $\text{NaCl} \cdot 2 \text{H}^2\text{O} + \text{NaNO}^3$ .

**(61) Natriumnitrit,  $\text{NaNO}^2$  (69.0).**

$t^\circ \text{C} =$	-19.5	-5.1 <sup>1)</sup>	0	19	52.5	65	81	92	103	128
$L =$	28.1 <sup>1)</sup>	41.6	41.9	44.9	51.4	54.6	57.9	59.7	62.6	68.7

<sup>1)</sup> Eis +  $\text{NaNO}^2$ . 0,5  $\text{H}^2\text{O}$ . <sup>2)</sup>  $\text{NaNO}^2 \cdot 0,5 \text{H}^2\text{O} + \text{NaNO}^3$ .

**(62) Natrium-ortho-phosphat,  $\text{Na}^2\text{HPO}^4 \cdot 12 \text{H}^2\text{O}^1$ )**

(142·0; 358·2).

t° C =	- 0·47	0	10	15	20	25	29·6	32·5	35·0	40
L =	1·45 <sup>1)</sup>	1·8 <sup>2)</sup>	3·7 <sup>3)</sup>	5·1 <sup>4)</sup>	7·2 <sup>5)</sup>	10·5 <sup>6)</sup>	19·2 <sup>4)</sup>	22·6 <sup>4)</sup>	30 <sup>4)</sup>	35·6 <sup>7)</sup>
t° C =	48·4	59	70	78·5	85	95	99			
L =	44·1 <sup>8)</sup>	47·6 <sup>9)</sup>	48·7 <sup>9)</sup>	48·9 <sup>9)</sup>	49·3 <sup>9)</sup>	51 <sup>10)</sup>	51·0 <sup>11)</sup>			

<sup>1)</sup> Bis 35° nach Hammick, Goadby, Booth, zum Teil interpoliert: für höhere Temperaturen nach d'Ans und Schreiner und Mulder. <sup>2)</sup> Eis +  $\beta$ -12 aq. <sup>3)</sup>  $\beta$ -12 aq. <sup>4)</sup>  $\beta$ -12 aq +  $\alpha$ -12 aq. <sup>5)</sup>  $\alpha$ -12 aq. <sup>6)</sup>  $\alpha$ -12 aq + 7 aq. <sup>7)</sup> 7 aq. <sup>8)</sup> 7 aq + 2 aq. <sup>9)</sup> 2 aq. <sup>10)</sup> 2 aq + 0 aq. <sup>11)</sup> 0 aq. — Wegen des sehr großen Temperaturkoeffizienten stimmen die Messungen verschiedener Beobachter sehr schlecht überein.

**(63) Natrium-pyro-phosphat,  $\text{Na}^4\text{P}^2\text{O}^7 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$**

(266·1; 446·24).

t° C =	0	10	20	30	40	50	60	70	79·5	96·0 <sup>2)</sup>
L =	2·2	3·6	5·2	7·0	9·8	14·0	19·8	27·5	36·5 <sup>1)</sup>	31·2

<sup>1)</sup> 10 aq. + 0 aq (Menzel, Sieg 1932). <sup>2)</sup> 0 aq.

**(64) Natriumcarbonat,  $\text{Na}^2\text{CO}^3 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$  (106·0; 286·2).**

t° C =	- 2·1	0	5	10	15	20	25	30	31·9
L =	5·93 <sup>1)</sup>	6·63	8·6	11·2	14·1	17·8	22·8	29·0	31·5 <sup>2)</sup>
t° C =	35·2	40	50	60	70	88·4	104·8		
L =	33·8 <sup>3)</sup>	33·2 <sup>4)</sup>	32·2 <sup>4)</sup>	31·7 <sup>4)</sup>	31·4 <sup>4)</sup>	31·1 <sup>4)</sup>	31·1 <sup>4)</sup>		

<sup>1)</sup> Eis + 10 aq. <sup>2)</sup> 10 aq + 7 aq. <sup>3)</sup> 7 aq + 1 aq. <sup>4)</sup> 1 aq.

**(65) Natriumcarbonat in Kochsalz-Lösungen bei 15°**  
(K. Reich 1892).

Proz. NaCl	100 Teile lösen $\text{Na}^2\text{CO}^3$	Proz. NaCl	100 Teile lösen $\text{Na}^2\text{CO}^3$
0	16·41	12	10·49
1	15·72	13	10·24
2	15·06	14	10·04
3	14·44	15	9·88
4	13·85	16	9·76
5	13·30	17	9·69
6	12·78	18	9·66
7	12·31	19	9·67
8	11·86	20	9·73
9	11·46	21	9·88
10	11·10	22	9·10
11	10·77		

Nach Ausfällen von Bicarbonat durch Kohlensäure bleibt gelöst:

Lösung von Proz. NaCl . . . .	10.64	15.80	21.82
100 Teile lösen NaHCO <sup>3</sup> . . . .	3.00	1.87	1.06

**(66) Natriumbicarbonat, NaHCO<sup>3</sup> (84.0).**

t° C = 0	10	15	20	30	40	45	50	60
L = 6.45	7.58	8.09	8.76	9.96	11.27	12.17	12.67	14.09

**(67) Natriumtetraborat (Borax), Na<sup>2</sup>B<sup>4</sup>O<sup>7</sup> · 10 H<sup>2</sup>O**  
(201.3; 381.4).

t° C = 0	10	30	45	50	55	cr. 60	65	70
L = 1.3	1.6	3.7	7.5	9.5	12.4	16.7 <sup>1)</sup>	18.0 <sup>2)</sup>	19.6 <sup>2)</sup>

t° C = 80	90	100
L = 23.9 <sup>2)</sup>	29.0 <sup>2)</sup>	34.3 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 10 aq + 5 aq. <sup>2)</sup> 5 aq.

**(68) Kaliumchlorid, KCl (74.6), -bromid, KBr (119.0),  
-jodid, KJ (166.0).**

t° C = 0	10	20	30	40	50	60	70	80
L(KCl) = 22.2	23.8	25.5	27.2	28.7	30.1	31.3	32.6	33.8
L(KBr) = 34.5	38.3 <sup>1)</sup>	39.4	—	43.2	—	46.2	—	48.8
L(KJ) = 56.1	57.7	59.1	60.4	61.5	62.7	63.8	64.8	65.8

t° C = 90	100	110	130	140	180
L(KCl) = 34.9	36.0	—	39.8	—	43.8
L(KBr) = —	51.2	—	—	55.4	59.0
L(KJ) = 66.8	67.6	68.6	69.7	70.4	73.1

<sup>1)</sup> Bei 10,5°.

**(69) Kaliumchlorid in Äthylalkohol<sup>1)</sup> von x Gew.-%.**

x = 10	20	30	40	50	60	80
L (15°) = 19.8	14.7	10.7	7.7	5.0	2.8	0.45

x = 5.3	9.4	16.9	25.1	34.1	43.1	55.9	65.9	78.1	86.2
L (30°) = 25.3	23.2	19.9	16.1	13.5	10.0	6.4	3.5	1.3	0.4

<sup>1)</sup> Von Gérardin (Ann. chim. phys. (4) 5 (1865) 141 sind Interpolationsformeln für bestimmte Alkoholgehalte in größeren Temperaturintervallen angegeben.

**(70) Kaliumchlorid in Magnesiumchloridlösungen**  
(Precht, Wittgen 1882).

Eine Magnesiumchloridlösung von p%  $MgCl^2$  enthält nach Sättigung mit KCl auf 100 g Lösung L (p) g KCl.

t° C =	10	20	30	40	50	60	70	80	100
L (11%) =	14.3	15.9	17.5	19.0	20.5	21.9	23.2	24.5	27.1
L (15%) =	9.9	11.3	12.7	14.2	15.6	17.0	18.3	19.5	22.1
L (21.2%) =	5.3	6.5	7.6	8.8	10.0	11.2	12.4	13.6	15.9
L (30%) =	1.9	2.6	3.4	4.2	5.0	5.8	6.5	7.3	8.9

**(71) Kalium- und Natriumchlorid (2 Bodenkörper)**  
(Precht, Wittgen 1882).

100 g der an KCl und NaCl gleichzeitig gesättigten Lösung enthalten L (KCl) g KCl und L (NaCl) g NaCl.

t° C =	10	20	30	40	50	60	70	80	100
L (KCl) =	8.8	10.2	11.7	13.2	14.7	16.2	17.7	19.2	22.2
L (NaCl) =	20.9	20.3	19.7	19.1	18.5	17.9	17.4	16.9	15.9

System KCl +  $K^2SO^4$  s. S. 273.

**(72) Kaliumjodid in Äthylalkohol von x Gew.-%.**

x =	5.2	9.8	23	29	38	45	59	86	91
L (18°) =	56.7	54.4	50.0	47.3	43.4	39.9	32.5	10.2	5.8

**(73) Kaliumrhodanid, KCNS (97.2).**

t° C =	- 31.2	0	+ 20	25
L =	50.25	63.9	68.5	70.9

**(74) Kaliumhydroxyd, KOH · H<sup>2</sup>O (56.1; 74.1).**

t° C =	- 9	+ 8.8	15	22.5	32.8	33.0	49	88.5
L =	48.1 <sup>1)</sup>	50.5 <sup>1)</sup>	51.7 <sup>1)</sup>	53.4 <sup>1)</sup>	56.7 <sup>1)</sup>	57.0 <sup>2)</sup>	58.5	62.5
t° C =	110	134.6	143.0					
L =	66.4	70.2	75.7 <sup>3)</sup>					

<sup>1)</sup> 2 aq. <sup>2)</sup> 2 aq + 1 aq. <sup>3)</sup> 1 aq, Sm.

**(75) Kaliumchlorat, KClO<sup>3</sup> (122.6), -bromat, KBrO<sup>3</sup> (167.0), -jodat KJO<sup>3</sup> (214.0).**

t° C =	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
L (KClO <sup>3</sup> ) =	3.2	4.8	6.8	9.2	12.7	16.5	20.6	24.5	28.4	32.3	36.0
L (KBrO <sup>3</sup> ) =	3.0	—	6.4	—	11.7	—	18.6	—	25.3	—	33.2
L (KJO <sup>3</sup> ) =	4.5	—	7.5	10.5	11.4	—	15.6	—	19.9	—	24.4

**(76) Kaliumchlorat in Äthylalkohol von x Gew.-%.**

x =	10	20	30	40	50	60	70	80	90
L (80°) =	6.5	4.5	3.2	2.4	1.6	1.0	0.54	0.24	0.06

**(77) Kaliumperchlorat,  $\text{KClO}_4$  (138·6).**

$t^\circ\text{C} = 0$	10	15	20·5	25	30	50	70	100
L = 0·7	1·10	1·4	1·7	2·0	2·05	5·1	10·9	18·2

**(78) Kaliumperchlorat in Äthylalkohol von x Gew.-%.**

x =	93·5	98·8	100	100
L =	0·051 (25°)	0·019 (25°)	0·005 (0°)	0·008 (21°)

**(79) Kaliumsulfid, norm.,  $\text{K}_2\text{S}^{2-}$  (158·3), Kaliumpyrosulfid (Metabisulfid),  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (222·3)<sup>1)</sup>.**

$t^\circ\text{C} = 0$	10	20	40	60	80	90	
L ( $\text{K}_2\text{S}^{2-}$ ) =	51·5	51·6	51·7	52·1	52·3	52·7	52·9
L ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) =	22·1 <sup>2)</sup>	26·6	30·9	39·0	45·4	51·6	54·4

<sup>1)</sup> Aus den Löslichkeitskurven von Foerster, Brosche und Norberg - Schulz (s. Tab. 46) interpoliert. <sup>2)</sup> Metastabil; unterhalb 4° ist  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  stabil.

**(80) Kaliumsulfat,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (174·3).**

$t^\circ\text{C} = 0$	10	20	25	30	40	50	60
L = 6·87	8·47	10·03	10·76	11·49	13·1	14·2	15·4
$t^\circ\text{C} = 70$	80	90	100	120	143	170	
L = 16·6	17·6	18·6	19·4	20·9	22·4	24·7	

**(81) Kaliumsulfat und Kaliumchlorid (2 Bodenkörper) (Precht, Wittgen 1882).**

100 g der an  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und KCl gleichzeitig gesättigten Lösung enthalten L (KCl) g KCl und L ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$t^\circ\text{C} = 10$	20	30	40	50	60	70	80	100	
L (KCl) =	23·4	24·8	26·2	27·6	28·9	30·1	31·3	32·5	34·7
L ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) =	1·00	1·06	1·14	1·20	1·27	1·33	1·39	1·47	1·61

**(82) Kaliumchromat,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (194·2) und -bichromat,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (294·2).**

$t^\circ\text{C} = 0$	10	20	30	40	50	60	70	
L ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) =	36·4	37·9	38·6	39·5	40·1	40·8	42·1	43·6
L ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) =	4·43	7·5	11·1	15·4	20·6	25·9	31·2	36·2
$t^\circ\text{C} = 80$	90	100						
L ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) =	44·5	45·5	46·5					
L ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) =	41·1	45·2	50·5					

**(82a) Kaliumnitrit,  $\text{KNO}^2$  (85.1).**

$t^\circ\text{C} = -31.6^1) - 6.5 \ 0 \ 17.5 \ 25 \ 40 \ 60 \ 80 \ 100 \ 125$   
 $L = 71.8 \ 73.2 \ 73.6 \ 74.5 \ 75.75 \ 77.0 \ 77.75 \ 78.98 \ 80.5 \ 81.8$

<sup>1)</sup> Eis +  $\text{KNO}^2$ .

**(83) Kaliumnitrat,  $\text{KNO}^3$  (101.1).**

$t^\circ\text{C} = -3 \ 0 \ +10 \ 20 \ 30 \ 40 \ 50 \ 60 \ 70 \ 80 \ 90 \ 100$   
 $L = 11.0^1) \ 11.6 \ 17.7 \ 24.1 \ 31.5 \ 39.1 \ 46.2 \ 52.5 \ 58.0 \ 62.8 \ 67.1 \ 71.1$

<sup>1)</sup> Eis + 0 aq.

**(84) Kaliumnitrat in Äthylalkohol von x Gew.-%.**

$x = 10 \ 20 \ 30 \ 40 \ 50 \ 60 \ 80$   
 $L (15^\circ) = 13.2 \ 8.5 \ 5.6 \ 4.3 \ 2.8 \ 1.7 \ 0.4$

**(85) Kaliumcarbonat,  $\text{K}^2\text{CO}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}^1)$  (138.2; 174.2) und  
 -bicarbonat,  $\text{KHCO}^3$  (100.1).**

$t^\circ\text{C} = 0 \ 10 \ 20 \ 30 \ 40 \ 50 \ 60 \ 70$   
 $L (\text{K}^2\text{CO}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}) = 51.9 \ 52.2 \ 52.8 \ 53.4 \ 53.9 \ 54.8 \ 55.9 \ 57.1$   
 $L (\text{KHCO}^3)^2) = 18.4 \ 21.7 \ 24.9 \ 28.1 \ 31.2 \ 34.2 \ 37.5 \ -$   
 $t^\circ\text{C} = 80 \ 90 \ 100 \ 110 \ 120 \ 130$   
 $L (\text{K}^2\text{CO}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}) = 58.3 \ 59.6 \ 60.9 \ 62.5 \ 64.4 \ 66.2$

<sup>1)</sup> Vielleicht 1,5  $\text{H}^2\text{O}$ , das dem techn. Produkt entspricht.

<sup>2)</sup> Die Löslichkeit von  $\text{KHCO}^3$  ist berechnet unter Berücksichtigung des mit steigender Temperatur stetig zunehmenden  $\text{CO}^2$ -Verlustes.

**(86) Kaliumpermanganat  $\text{KMnO}^4$  (158.0).**

$t^\circ\text{C} = 0, \ 10 \ 15 \ 20 \ 25 \ 30 \ 35 \ 40 \ 45 \ 50 \ 55 \ 65$   
 $L = 2.75 \ 4.01 \ 4.95 \ 6.00 \ 7.1 \ 8.3 \ 9.7 \ 11.2 \ 12.7 \ 14.4 \ 16.2 \ 20.0$

**(87) Ammoniumchlorid,  $\text{NH}^4\text{Cl}$  (53.5), Ammoniumbromid,  $\text{NH}^4\text{Br}$  (98.0), Ammoniumnitrat,  $\text{NH}^4\text{NO}^3$  (80.0)  
 Ammoniumsulfat,  $(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$  (132.2), Ammoniumbicarbonat,  $\text{NH}^4\text{HCO}^3$  (79.0).**

$t^\circ\text{C} =$	$L(\text{NH}^4\text{Cl})$	$L(\text{NH}^4\text{Br})$	$L(\text{NH}^4 \cdot \text{NO}^3)^1)$	$L(\text{NH}^4)^2 \cdot \text{SO}^4$	$L(\text{NH}^4 \cdot \text{HCO}^3)$
0	23.0	—	54.2	41.4	10.9
10	25.0	39.8	59.1	42.2	13.7
20	27.1	(25°): 43.9	63.9	43.0	17.5
30	29.3	44.8	70.8	43.8	21.3
40	31.4	—	74.8	44.8	24.2
50	33.5	48.5	78.0	45.8	—
60	35.6	—	81.2	46.8	30.0
70	37.6	—	83.7	47.9	—
80	39.6	—	86.2	48.8	—
90	41.6	—	88.8	49.8	—
100	43.6	56.1	91.0	50.8	—

<sup>1)</sup> Bei  $\text{NH}^4\text{NO}^3$  ist von 0–32.5° ( $L = 72$ ) die  $\alpha$ -rhomb. Form, von 32.5° bis etwa 85° die  $\beta$ -rhomb. Form, von 85–125° die rhomb. boëdr. Form Bodenkörper.

**(88) Ammoniumchlorid in Äthylalkohol von x Gew.-%.**

x = 4.4	8.4	18.7	100	x = 8.3	25.9	54.3	87.9
L (25°) = 27.0	25.3	22.6	0.87	L (30°) = 26.1	21.6	12.3	2.8

**(88a) Kupfer(2)-chlorid,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (134.48; 152.50).**

t° C = 0 <sup>1)</sup>	10	20	40	50	61.2	73	82	90	102
L = 40.7	41.5	42.2	44.7	45.0	46.7	48.5	49.8	50.9	52.8

<sup>1)</sup> Wegen Bodenkörper vgl. Boye sowie Benrath 1933.

**(89) Kupfer(1)-chlorid in HCl- u. NaCl-Lsg.  
bei 19° (99.0).**

g HCl/100 ccm Lsg.:	4.96	14.12	18.29	22.98	25.6		
g CuCl/100 ccm Lsg.:	1.1	7.5	12.2	18.7	21.8		
g NaCl/100 ccm Lsg.:	0.93	4.7	8.0	12.3	17.1	24.3	37
g CuCl/100 ccm Lsg.:	0.12	0.5	1.2	2.9	5.4	12.9	29.8

**(90) Kupfersulfat,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (159.6; 249.7).**

t° C = 0	15	25	31	40	50	60	70	80	90	100 <sup>1)</sup>
L = 12.9	16.2	18.7	20.3	22.8	25.1	28.1	31.4	34.9	38.5	42.4

<sup>1)</sup> 3 aq; Uwp. 5 aq  $\rightleftharpoons$  3 aq liegt bei 95° (Privatmittlg. K racek)

**(91) Kupfernitrat,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (187.6; 295.7).**

t° C = 0	20	24.5	40	60	80
L = 45.0	55.6	61.4 <sup>1)</sup>	61.5 <sup>2)</sup>	64.2 <sup>3)</sup>	67.5 <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 6 aq + 3 aq. <sup>2)</sup> 3 aq.

**(92) Silberchlorid, AgCl (143.3).**

t° C = 1.6	10	18	25	50	100
L $\times 10^4$ = 0.56	0.89	1.6	1.9	5.2	21.7

**(93) Silbersulfat,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (311.8).**

t° C = 18	25	100
L = 0.75	0.82	1.5

**(94) Silbernitrat,  $\text{AgNO}_3$  (169.9).**

t° C = 0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
L = 53.5	61.5	68.3	73.8	77.0	80.0	82.5	84.6	86.7	88.4	90.1
t° C = 110	125	133	159							
L = 91.7	94.2	95.1	100.0							

**(95) Silbernitrat in Äthylalkohol von x Gew.-%.**

In 100 g einer Lösung, die aus wässrigem Äthylalkohol von x Gew.-%  $C^2H^5OH$  und  $AgNO^3$  hergestellt ist, sind bei  $t^\circ$  enthalten L ( $t^\circ$ ) g  $AgNO^3$ .

x =	8.1	16.3	24.7	33.4	42.5	52.2	62.5	73.6	92.5
L (15°) =	61.3	51.7	42.4	36.1	29.8	23.4	10.8	9.3	3.7
L (50°) =	—	68.2	—	49.5	—	36.7	—	—	6.8
L (75°) =	—	77.2	—	61.5	—	47.1	—	29.5	15.5

**(95a) Berylliumnitrat,  $Be(NO^3)^2 \cdot 4 H^2O$  (133.04; 205.1).**

$t^\circ C =$	0.4	15	30	50	61
L =	49.4	51.2	52.3	58.6	64.8 <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 4 aq, Sm.

**(96) Magnesiumchlorid,  $MgCl^2 \cdot 6 H^2O$  (95.2; 203.3).**

$t^\circ C =$	— 33.5	— 20	— 16.8	— 3.4	0	10	20	40
L =	20.6 <sup>1)</sup>	26.7 <sup>2)</sup>	31.6 <sup>3)</sup>	34.3 <sup>4)</sup>	34.6	34.9	35.3	36.5
$t^\circ C =$	60	80	100	116.7	152.6	181.5		
L =	37.9	39.8	42.2	46.1 <sup>5)</sup>	49.1 <sup>6)</sup>	55.8 <sup>7)</sup>		

<sup>1)</sup> Eis + 12 aq. <sup>2)</sup> 12 aq. <sup>3)</sup> 12 aq + 8 aq. <sup>4)</sup> 8 aq + 6 aq.  
<sup>5)</sup> 6 aq + 4 aq. <sup>6)</sup> 4 aq. <sup>7)</sup> 4 aq + 2 aq.

**(97) Magnesiumsulfat,  $MgSO^4 \cdot 7 H^2O$  (120.4; 246.5).**

$t^\circ C =$	— 3.9	+ 1.8	10	20	25	30	40	48	50
L =	19.0 <sup>1)</sup>	21.1 <sup>2)</sup>	23.6	26.2	26.8	29.0	31.3	33.0 <sup>3)</sup>	33.5 <sup>4)</sup>
$t^\circ C =$	55	60	70	80	99.4	164	188		
L =	34.3 <sup>5)</sup>	35.5 <sup>6)</sup>	37.1 <sup>7)</sup>	38.6 <sup>8)</sup>	40.6 <sup>9)</sup>	29.3 <sup>10)</sup>	20.3 <sup>11)</sup>		

<sup>1)</sup> Eis + 12 aq. <sup>2)</sup> 12 aq + 7 aq. <sup>3)</sup> 7 aq + 6 aq. <sup>4)</sup> 6 aq.  
<sup>5)</sup> 6 aq + 1 aq. <sup>6)</sup> 1 aq. Neuere Zahlen von Robson, J. Amer. chem. Soc. 49 (1927) 2772 liegen oberhalb 80° wesentlich niedriger.

**(97a) Magnesiumnitrat,  $Mg(NO^3)^2 \cdot 6 H^2O$  (148.34; 256.44).**

$t^\circ C =$	10	20	30	40	60	80	89
L =	39.8	41.2	42.7	44.1	47.7 (66.7)	51.5 (62.8)	57 <sup>1)</sup>
$t^\circ C =$	55.6	70	80	90	100	120	129
L =	67.4 <sup>2)</sup>	68.5 <sup>3)</sup>	69.6 <sup>4)</sup>	70.7 <sup>5)</sup>	73.3 <sup>6)</sup>	75.3 <sup>7)</sup>	80 <sup>8)</sup>

Zwischen 55.6° und 89° hat das kongruent schmelzende 6-Hydrat je 2 gesättigte Lösungen; die geklammerten Werte beziehen sich auf die jeweilig wasserärmere Lösung.

[Sieverts, Petzold 1932] <sup>1)</sup> 6 aq, Sm. <sup>2)</sup> 6 aq + 2 aq. <sup>3)</sup> 2 aq.  
<sup>4)</sup> 2 aq, Sm.

**(98) Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (111; 219).**

$t^\circ \text{C} =$	-55	-25	0	10	20	29.8	40	45.3	60	70
$L =$	29.9 <sup>1)</sup>	33.3	37.5	39.4	42.7	50.1 <sup>2)</sup>	53.5 <sup>3)</sup>	56.6 <sup>4)</sup>	57.8 <sup>5)</sup>	58.6 <sup>6)</sup>
$t^\circ \text{C} =$	80	90	100	120	140	170	175.5			
$L =$	59.5 <sup>6)</sup>	60.4 <sup>4)</sup>	61.4 <sup>5)</sup>	63.4 <sup>5)</sup>	65.6 <sup>5)</sup>	71.8 <sup>5)</sup>	74.8 <sup>5)</sup>			

<sup>1)</sup> Eis + 6 aq. <sup>2)</sup> 6 aq + 4 aq. <sup>3)</sup> 4 aq. <sup>4)</sup> 4 aq + 2 aq. <sup>5)</sup> 2 aq. <sup>6)</sup> 2 aq + 1 aq.

**(99) Calciumhydroxyd<sup>1)</sup> (Löschkalk),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (74.1)**

( $L = \text{g CaO}/100 \text{ g Lsg.}$ ).

$t^\circ \text{C} =$	0	15	20	25	30	40	50	60	70
$L \times 10^2 =$	13.0	12.2	11.8	11.3	10.9	10.0	9.2	8.2	7.4
$t^\circ \text{C} =$	80	95	120	150	190	} (Von 0–100° nach Bassett 1934)			
$L \times 10^2 =$	6.6	5.8	3.1	1.7	0.8				

<sup>1)</sup> Diese Zahlen sind zugleich die Löslichkeiten von  $\text{CaO}$ , das sich in Berührung mit Wasser sogleich hydratisiert.

Löslichkeit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in Salzlösungen s. Johnston Grove, J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 3976.

**(100) Calciumhydroxyd in Rohrzuckerlösungen.**

a) 100 ccm 10%,ige Rohrzuckerlösung lösen bei  $t^\circ \text{C}$  1 g  $\text{CaO}$

$t^\circ \text{C} =$	0	15	30	50	70	100
$=$	2.5	2.15	1.2	0.53	0.23	0.16

b) In 100 g Rohrzuckerlösung von x Gew.-% sind bei 15° C L g  $\text{CaO}$ .

$x =$	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14
$L (15^\circ) =$	0.5	0.75	1.02	1.22	1.45	1.67	2.22	2.77	3.27	3.85

<sup>1)</sup> Nach Weisberg (Bull. soc. chim. [3] 21 [1899] 773) ist die Löslichkeit bei geringen Konzentrationen von der Beschaffenheit des B. K. abhängig.

**(101) Calciumsulfat (Gips),  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (136.1; 172.2).**

$t^\circ \text{C} =$	0	10	18	25	30	40	55	60	100	120
$L \times 10^2 =$	17.6	19.3	20.2	20.8	20.9	21.1	20.8	20.0 <sup>1)</sup>	6.5 <sup>2)</sup>	4.4 <sup>2)</sup>
$t^\circ \text{C} =$	140	160	180	200		100	120	140	170	200
$L \times 10^2 =$	2.8 <sup>2)</sup>	1.8 <sup>2)</sup>	1.1 <sup>2)</sup>	0.76 <sup>2)</sup>		16.5 <sup>2)</sup>	10.3 <sup>2)</sup>	6.7 <sup>2)</sup>	3.2 <sup>2)</sup>	1.7 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 2 aq + 0 aq. <sup>2)</sup> 0 aq; außer dem stabilen  $\text{CaSO}_4$ , dessen Löslichkeit hier aufgeführt ist, sind noch andere metastabile Formen mit größerer Löslichkeit vorhanden. <sup>3)</sup> Instab. 0.5 aq.

**(102) Calciumsulfat (Gips) in NaCl-, CaCl<sup>2</sup>-, HCl-Lösungen.**

In 100 ccm einer NaCl-(CaCl<sup>2</sup>-, HCl-)Lösung von x % lösen sich bei t° C l g CaSO<sup>4</sup>.

**In Natriumchloridlösung:**

t =	21.5	19.5	21.0	18.0	17.5	101	102.5	103
x =	3.53	7.35	11.1	14.2	17.5	3.53	14.2	17.5
l =	0.51	0.64	0.72	0.73	0.74	0.49	0.62	0.63

**In Calciumchloridlösung:**

t =	23.0	24.0	25.0	25.0	25.0	101	102.5	103.5
x =	3.54	6.94	10.4	15.9	16.9	3.54	10.4	16.9
l =	0.12	0.096	0.089	0.073	0.070	0.137	0.143	0.130

**In Chlorwasserstofflösung:**

t =	25	25	25	25	25	101	102	103
x =	0.77	1.56	3.1	4.7	6.1	0.77	3.1	6.1
l =	0.64	0.88	1.26	1.53	1.65	1.12	3.18	4.69

**(103) Calciumnitrat, α-Ca(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup> · 4 H<sup>2</sup>O<sup>1</sup>) (164.1; 236.1).**

t° C =	0	7.4	25	30	35	42.7	51.1	151
L =	50.2	52.0	57.9	60.2	62.5	69.5 <sup>1</sup> )	75.2 <sup>2</sup> )	78.4 <sup>3</sup> )

<sup>1</sup>) 4 aq, Smp. <sup>2</sup>) 3 aq, Smp. <sup>3</sup>) 0 aq. Neue Werte: Sieverts, Petzold: Z. anorg. Chem. 212, 233 (1933).

**(104) Calciumcarbonat, CaCO<sup>3</sup> (100.1) und -bicarbonat, Ca(HCO<sup>3</sup>)<sup>2</sup> (162.1).**

t° C =	25	50	75
L × 10 <sup>3</sup> (Calcit) =	1.433	1.504	1.779
L × 10 <sup>3</sup> (Aragonit) =	1.528	1.617	1.902
L × 10 <sup>3</sup> (CaCO <sup>3</sup> , gefällt) =	1.445	1.515	1.816

Außer von der Formart hängt die Löslichkeit des CaCO<sup>3</sup> auch sehr von einem CO<sup>2</sup>-Gehalt des Wassers ab. In einem mit CO<sup>2</sup> unter Atmosphärendruck gesättigten Wasser lösen sich bei 0° 0.156, bei 15° 0.117 g CaCO<sup>3</sup> (auf 100 g Lösung) in Form von Ca(HCO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>.

**(105) Strontiumchlorid, SrCl<sup>2</sup> · 6 H<sup>2</sup>O (158.5; 266.6).**

t° C =	0	10	20	40	60	66.5	70	80	90	100
L =	30.7	32.6	35.0	40.0	45.4	47.0 <sup>1</sup> )	47.3 <sup>2</sup> )	48 <sup>3</sup> )	49.0 <sup>3</sup> )	50.5 <sup>3</sup> )

<sup>1</sup>) 6 aq + 2 aq. <sup>2</sup>) 2 aq.

**(106) Strontiumhydroxyd,  $\text{Sr}(\text{OH})^2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  <sup>1)</sup> (121·7; 265·7).**

t° C =	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
L <sup>2)</sup> =	0·35	0·48	0·69	1·00	1·48	2·13	3·03	4·33	6·57	12·0	19·5

<sup>1)</sup> Diese Zahlen gelten auch für SrO, das sich in Berührung mit Wasser hydratisiert. <sup>2)</sup> L = gSrO/100 g Lösung.

**(107) Strontiumnitrat,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)^2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (211·6; 283·6).**

t° C =	0	10	20	30	31·3	40	60	80	100
L =	28·3	35·5	41·5	46·7	47·4 <sup>1)</sup>	47·7 <sup>2)</sup>	48·5 <sup>3)</sup>	49·3 <sup>2)</sup>	50·3 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 4 aq + 0 aq. <sup>2)</sup> 0 aq. (Vgl. Sieverts, Petzold 1933)

**(108) Bariumchlorid,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (208·3; 244·3).**

t° C =	0	10	20	30	40	50	60	80	100
L =	24·0	25·0	26·3	27·6	29·0	30·4	31·7	34·4	37·0

L von BaCl<sup>2</sup> in HCl-lsgg. s. Jellissejew: Chem. Zbl. 1927, I, 2719.

**(109) Bariumhydroxyd,  $\text{Ba}(\text{OH})^2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (171·38; 315·50)**

(L = g BaO/100 g Lsg.).

t° C =	0	10	20	30	40	50	60	70	75	78
L =	1·48	2·17	3·36	4·75	6·85	10·5	15·8	24·2	36·2	48·65 <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Smp.

**(110) Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$  (233·5).**

t° C =	0·77	18	25	50	100
L × 10 <sup>4</sup> =	1·71	2·3	2·5	3·4	3·9

**(111) Bariumnitrat,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)^2$  (261·4).**

t° C =	0	10	15	20	30	40	50	60	80	100
L =	4·8	6·5	7·3	8·1	10·4	12·4	14·6	16·9	21·3	25·5

Übereinstimmende neue Werte bei Sieverts, Petzold 1933.

**(112) Zinkchlorid,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2·5\text{H}_2\text{O}$  (136·3; 181·3).**

t° C =	0	6·5	10	12·5	11·5	20	26	28
L =	67·5 <sup>1)</sup>	71·6 <sup>2)</sup>	73·1	75·2	77·0 <sup>3)</sup>	78·6 <sup>4)</sup>	80·9 <sup>5)</sup>	81·3 <sup>6)</sup>
t° C =	40	60	80	100				
L =	81·9 <sup>7)</sup>	83·0 <sup>7)</sup>	84·4 <sup>7)</sup>	86·0 <sup>7)</sup>				

<sup>1)</sup> 3 aq. <sup>2)</sup> 3 aq + 2·5 aq. <sup>3)</sup> 2·5 aq + 1·5 aq. <sup>4)</sup> 1·5 aq. <sup>5)</sup> 1·5 aq + 1 aq. <sup>6)</sup> 1 aq + 0 aq. <sup>7)</sup> 0 aq.

**(113) Zinksulfat,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (161·4; 287·5).**

t° C =	0	10	15	25	35	39	50	70	80	100
L =	29·4	32·0	33·4	36·6	39·9	41·2 <sup>1)</sup>	43·1 <sup>2)</sup>	47·1 <sup>3)</sup>	46·2 <sup>4)</sup>	44·0 <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> 7 aq + 6 aq. <sup>2)</sup> 6 aq. <sup>3)</sup> 6 aq + 1 aq. <sup>4)</sup> 1 aq.

**(114) Zinknitrat,  $Zn(NO^3)^2 \cdot 6 H^2O$  (189.4; 297.5).**

$t^{\circ}C = 0$	18	25	30	35	36.4	35.6	43.5	45.5
$L = 48.3$	53.7	55.9	58.1	61.2	63.7 <sup>1)</sup>	65.0 <sup>2)</sup>	69.7 <sup>3)</sup>	72 <sup>4)</sup>
$t^{\circ}C = 43.5$	37	51	54	51.8	59	73.1	73.9	73
$L = 75.8^5)$	77.9 <sup>6)</sup>	80.7 <sup>7)</sup>	83.2 <sup>8)</sup>	86.2 <sup>9)</sup>	87.2 <sup>10)</sup>	89.9 <sup>11)</sup>	91.2 <sup>12)</sup>	92.6 <sup>13)</sup>

<sup>1)</sup> 6 aq, Sm. <sup>2)</sup> 6 aq + 4 aq. <sup>3)</sup> 4 aq. <sup>4)</sup> 4 aq, Sm. <sup>5)</sup> 4 aq + 2 aq. <sup>6)</sup> 2 aq. <sup>7)</sup> 2 aq, Sm. <sup>8)</sup> 2 aq + 1 aq. <sup>9)</sup> 1 aq. <sup>10)</sup> 1 aq, Sm.

**(115) Cadmiumchlorid,  $CdCl^2 \cdot 2.5 H^2O$  (183.3; 228.4).**

$t^{\circ}C = 0$	30	34	40	60	80	100	120
$L = 47.4$	56.3	57.4 <sup>1)</sup>	57.5 <sup>2)</sup>	57.8 <sup>3)</sup>	58.4 <sup>4)</sup>	59.5 <sup>5)</sup>	63.0 <sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> 2.5 aq + 1 aq. <sup>2)</sup> 1 aq.

**(116) Cadmiumsulfat,  $CdSO^4 \cdot \frac{8}{3} H^2O$  (208.5; 256.5).**

$t^{\circ}C = 0$	15	20	40	60	74	85	100	112
$L = 43.0$	43.2	43.4	44.0	45.0	46.7 <sup>1)</sup>	39.6 <sup>2)</sup>	37.7 <sup>3)</sup>	37.0 <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>  $\frac{8}{3}$  aq + 1 aq. <sup>2)</sup> 1 aq. <sup>3)</sup> 1 aq + 0 aq.

**(117) Cadmiumnitrat,  $Cd(NO^3)^2 \cdot 4 H^2O$  (236.4; 308.5).**

$t^{\circ}C = 0.3$	3.5	15	25	50	58	59.5	55	48.7	55
$L = 51.8^1)$	56.1 <sup>2)</sup>	58.7	61.3	70.0	74.4	76.6 <sup>3)</sup>	79.9	82.3 <sup>4)</sup>	84.4 <sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> 9 aq. <sup>2)</sup> 9 aq + 4 aq. <sup>3)</sup> 4 aq, Sm. <sup>4)</sup> 4 aq + 2 aq. <sup>5)</sup> 2 aq.

**(118) Quecksilber(2)-chlorid,  $HgCl^2$  (271.5).**

$t^{\circ}C = 0$	10	20	25	40	50	60	70	80	90	100
$L^1) = 4.1$	5.3	6.2	6.8	8.8	10.2	12.2	14.7	19.5	27.1	35.1

<sup>1)</sup> Die Messungen verschiedener Autoren stimmen sehr schlecht überein; die Werte für 10° und 20° sind aus einer „mittleren“ Kurve interpoliert.

**(119) Borsäure,  $H^3BO^3$  (61.9).**

$t^{\circ}C = -0.76$	0	12.2	21	31	40	50	60	69	80
$L = 2.42^1)$	2.59	3.69	4.90	6.44	8.02	10.35	12.90	15.58	19.11
	$t^{\circ}C = 90$	99.5	107.5	115	120				
	$L = 23.3$	28.1	36.7 <sup>2)</sup>	45.0 <sup>3)</sup>	52.4 <sup>4)</sup>				

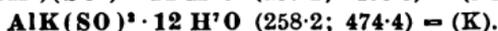
<sup>1)</sup> Eis +  $H^3BO^3$ . <sup>2)</sup>  $H^3BO^3$  +  $HBO^3$ . <sup>3)</sup>  $HBO^3$ .

**(120) Aluminiumsulfat,  $Al^2(SO^4)^3 \cdot 18 H^2O$  <sup>1)</sup> (342.1; 666.4).**

$t^{\circ}C = 0$	10	20	30	40	50	60	80	100
$L = 23.8$	25.1	26.6	28.8	31.4	34.3	37.1	42.2	47.1

<sup>1)</sup> Welche Hydrate bei höheren Temperaturen auftreten, ist nicht bekannt.

**(121) Aluminiumsulfatdoppelsalze (Alaune) <sup>1)</sup>.**



t° C =	0	10	15	20	25	30	40	60	80	100
L (NH <sup>4</sup> ) =	2·55	4·3	—	6·2	—	8·3	11·0	17·4	26·0	41·5
L (K) =	3·1	4·4	4·8	5·7	6·6	9·2	12·0	26·1 <sup>2)</sup>	51·5	—

<sup>1)</sup> Für Na-, Rb-, Cs-Alaun s. Tab. (1). <sup>2)</sup> Bis 60° stimmen verschiedene Messungsreihen leidlich überein, von da ab zeigen sie sehr große Unterschiede.

**(121a) Aluminiumnitrat,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (212·99; 375·13).**

t° C =	0	10	20	30	40	50	60	70	73·5	90	100
L =	37·8	40·2	43·0	44·9	46·3	49·1	50·9	54·6	— <sup>1)</sup>	60·6 <sup>2)</sup>	62·4 <sup>2)</sup>

[Malquori 1927] <sup>1)</sup> 9 aq + 8 aq. <sup>2)</sup> 8 aq.

**(122) Thalliumsälze.**

	0	10	20	40	60	80	100
TlCl (239·8) L =	0·17	0·24	0·32	0·60	1·01	1·58	1·93
TlJ (330·9) L × 10 <sup>3</sup> =	—	3·62	6·37	8·47 <sup>1)</sup>	—	—	—
Tl <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> (504·8) L =	2·63	3·57	4·64	7·06	9·81	12·7	14·2 <sup>2)</sup>
TlNO <sup>3</sup> (266·0) L =	3·78	5·86	8·72	17·3	31·6	52·6	80·5

<sup>1)</sup> Bei 26°. <sup>2)</sup> Bei 90°.

**(123) Thoriumsulfat,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$  (424·2).**

t° C =	0	10	20	30	40	43
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}^{1)}$ (586·3) L =	0·74	0·97	1·36	1·95	2·91	3·24 <sup>2)</sup>
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}^{2)}$ (568·3) L =	0·99	1·20	1·57	2·14	3·14	—
t° C =	50	60	70	95		
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (496·2) L =	2·47	1·60	1·08	0·71		

<sup>1)</sup> 9 aq ist bis 43° das eigentlich stabile Salz; trotzdem tritt praktisch stets das 8-Hydrat auf. <sup>2)</sup> L ist aus der Kurve interpoliert. <sup>3)</sup> 9 aq + 4 aq.

**Zinnsalze und Stannate s. Teil II, Tab. 1.**

**(124) Bleichlorid,  $\text{PbCl}_2$  (278·1).**

t° C =	0	15	25	45	65	80	100
L =	0·64	0·91	1·05	1·55	2·08	2·54	3·20

**(125) Bleichlorid in Chlorwasserstoffsäure** von  
x Gew.-%.

x = 0	5.3	9.1	15.25	18.0	23.95
L (0°) = 0.74	0.273	0.118	0.234	0.45	1.064
L (20°) = 1.06	0.291	0.138	0.458	0.583	1.233
L (40°) = 1.45	0.43	0.31	0.67	0.94	1.60
L (55°) = 1.73	0.61	0.52	0.893	1.143	1.935
L (86°) = 2.36	1.10	1.07	1.65	1.92	2.76

Vgl. Wolkow, Chem. Zbl. 1927, II, 2702.

**(125a) Bleisulfat (303.3) in H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

		L (t°) = mg/lH <sub>2</sub> O bei t°					
% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	L (0°)	L (25°)	L (50°)	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	L (0°)	L (25°)	L (50°)
0	33.0	44.5	57.7	10	1.2	1.6	9.6
0.05	5.2	6.0	15.0	30	0.4	1.2	4.6
0.5	2.0	2.5	11.5	50	0.4	1.2	2.8
5.0	1.6	2.0	10.3	80	6.5	11.5	42.0

(Auszug aus Crockford, Brawley, J. chem. Soc. 1934, 2600.)

**(126) Bleinitrat, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (331.2).**

t° C = 0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
L = 26.7	30.8	34.3	37.8	41.0	44.0	46.8	49.4	51.8	56.0

**(127) Arsentrioxyd, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>1)</sup> (197.9).**

t° C = 0	15	25	39.8	48.2	62	75	98.5
L = 1.19	1.63	2.00	2.85	3.32	4.25	5.32	7.55

<sup>1)</sup> Natur des B. K. nicht genau bekannt.

**(128) Chromtrioxyd, Chromsäure, CrO<sub>3</sub> (100.0).**

t° C = 0	15	25	30	40	50	60	82	90	100	127
L = 62.0	62.4	62.7	62.9	63.5	64.6	65.1	66.0	66.5	67.4	71.2

**(129) Uranylnitrat, UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (394.2; 502.3).**

t° C = 0	5.5	12.3	21.1	25.6	36.7	45.2	51.8	59.5 <sup>1)</sup>
L = 49.5	50.6	52.9	56.0	57.2	61.3	65.1	67.8	78.5 <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 6 aq, Sm.

**(130) Manganchlorid, MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (125.9; 198.0).**

t° C = 8	25	30	50	57.9	60	80	100
L = 38.3	43.6	44.7	49.5	51.4 <sup>1)</sup>	52.1 <sup>2)</sup>	53.0 <sup>3)</sup>	53.7 <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> 4 aq + 2 aq. <sup>2)</sup> 2 aq.

**(131) Mangansulfat, MnSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (151.0; 241.1).**

t° C = 0	5	9	20	25	27	30	50	70	100
L = 34.7 <sup>1)</sup>	36.0 <sup>2)</sup>	37.2 <sup>2)</sup>	38.6	39.3	39.8 <sup>3)</sup>	39.4 <sup>4)</sup>	37.3 <sup>4)</sup>	34.2 <sup>4)</sup>	25 <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> 7 aq. <sup>2)</sup> 7 aq + 5 aq. <sup>3)</sup> 5 aq + 1 aq. <sup>4)</sup> 1 aq.

**(132) Mangannitrat,  $Mn(NO^3)^2 \cdot 6H^2O$  (178.9; 287.0).**

$t^{\circ}C =$	- 16	0	11	25.8	23.5	27	30	35.5
L =	45.5	50.5	54.6	62.4 <sup>1)</sup>	64.6 <sup>2)</sup>	65.6 <sup>3)</sup>	67.6 <sup>3)</sup>	76.8 <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> 6 aq, Sm. <sup>2)</sup> 6 aq + 3 aq. <sup>3)</sup> 3 aq. <sup>4)</sup> 3 aq, Sm.

**(133) Jod, J (126.9).**

$t^{\circ}C =$	0	10	15	25	35	45	55	60	77	96
$L \times 10^3 =$	1.62	1.9	2.3	3.5	4.7	6.7	9.2	10.6	19.5	38.6

**(134) Jodsäure,  $HJO^3$  (175.9).**

$t^{\circ}C =$	0	16	40	60	80	85	101	110	125
L =	70.3	71.7	73.7	75.9	78.3	78.7	80.8	82.1 <sup>1)</sup>	82.7 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>  $HJO^3 + HJ^*O^3$ . <sup>2)</sup>  $HJ^*O^3$ .

**(135) Eisen (2)-chlorid,  $FeCl^2 \cdot 4H^2O$  (126.8; 198.9).**

$t^{\circ}C =$	20	30	40	50	60	70	76.5	90	117.5
L =	38.4	39.6	40.8	42.2	43.9	45.8	47.4 <sup>1)</sup>	47.9 <sup>2)</sup>	50.4 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 4 aq + 2 aq. <sup>2)</sup> 2 aq.

**(136) Eisen (3)-chlorid,  $FeCl^3 \cdot 6H^2O$  (162.2; 270.3).**

$t^{\circ}C =$	- 27	0	10	20	30	37	27.4	32.5
L =	38.3	42.7	45.0	47.9	51.6	60.0 <sup>1)</sup>	68.6 <sup>2)</sup>	72.0 <sup>3)</sup>
$t^{\circ}C =$	30	50	56	55	73.5	66	80	100
L =	73.2 <sup>4)</sup>	75.9 <sup>5)</sup>	78.3 <sup>6)</sup>	78.6 <sup>7)</sup>	81.8 <sup>8)</sup>	84.0 <sup>9)</sup>	84.0 <sup>10)</sup>	84.3 <sup>10)</sup>

<sup>1)</sup> 6 aq, Sm. <sup>2)</sup> 6 aq + 3,5 aq. <sup>3)</sup> 3,5 aq, Sm. <sup>4)</sup> 3,5 aq + 2,5 aq.  
<sup>5)</sup> 2,5 aq. <sup>6)</sup> 2,5 aq, Sm. <sup>7)</sup> 2,5 aq + 2 aq. <sup>8)</sup> 2 aq, Sm. <sup>9)</sup> 2 aq.  
<sup>10)</sup> 0 aq.

**(137) Eisen (2)-sulfat,  $FeSO^4 \cdot 7H^2O$  (151.9; 278.0).**

$t^{\circ}C =$	0	10	20	30	40	50	56.6	60	64.4
L =	13.5	17.0	21.0	24.8	28.7	32.3	35.3 <sup>1)</sup>	35.5 <sup>2)</sup>	35.6 <sup>3)</sup>
$t^{\circ}C =$		68	77	85	90				
L =		34.3 <sup>4)</sup>	31.5 <sup>4)</sup>	28.8 <sup>4)</sup>	27.1 <sup>4)</sup>				

<sup>1)</sup> 7 aq + 4 aq. <sup>2)</sup> 4 aq. <sup>3)</sup> 4 aq + 1 aq. <sup>4)</sup> 1 aq.

**(138) Eisen (2)-Ammoniumsulfat (Mohrsches Salz),  $Fe(NH^4)^2(SO^4)^2 \cdot 6H^2O$  (284.1; 392.2) (H. J. Meyer).**

$t^{\circ}C =$	0	10	20	30	40	50	60	70	80
L =	15.1	18.1	21.2	24.5	27.8	31.3	34.8	38.5	42.2

**(139) Eisen (2) -Kalium-cyanid,  $K^4Fe(CN)^6 \cdot 3H^2O$  <sup>1)</sup>**  
**(Gelbes Blutlaugensalz) (368.3; 422.3).**

t° C =	0	10	20	30	40	60	70	80	90	100
L =	13.0	17.5	22.4	26.9	29.9	35.9	36.0	40.7	42.8	~ 43.6

<sup>1)</sup> Nach neueren Daten interpoliert.

**(140) Eisen (3) -Kalium-cyanid,  $K^3Fe(CN)^6$  (329.2).**  
**(Rotes Blutlaugensalz).**

t° C =	4.4	10	13	15.6	37.8	100
L =	24.8	26.8	27.5	29.0	37.0	43.7

**(141) Kobaltchlorid,  $CoCl^2 \cdot 6H^2O$  (129.9; 238.0).**

t° C =	0	10	20	30	40	50	60	80	100
L =	30.2	31.0	34.9	36.1	39.4	48.3 <sup>1)</sup>	48.4 <sup>2)</sup>	49.0 <sup>3)</sup>	50.7 <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> 6 aq + 2 aq. <sup>2)</sup> 2 aq.

**(142) Kobaltsulfat,  $CoSO^4 \cdot 7H^2O$  (155.0; 281.1).**

t° C =	0	10	20	30	41	50	60	71	80	100
L =	20.3	23.4	26.6	29.7	34.3 <sup>1)</sup>	34.3 <sup>2)</sup>	35.5 <sup>3)</sup>	38.4 <sup>4)</sup>	35.0 <sup>4)</sup>	28.0 <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> 7 aq + 6 aq. <sup>2)</sup> 6 aq. <sup>3)</sup> 6 aq + 1 aq. <sup>4)</sup> 1 aq.

**(143) Kobaltnitrat,  $Co(NO^3)^2 \cdot 6H^2O$  (183.0; 291.1).**

t° C =	0	18	41	55	62	70	84	91
L =	45.7	49.7	56.0	61.7 <sup>1)</sup>	62.9 <sup>2)</sup>	64.9 <sup>3)</sup>	68.8 <sup>3)</sup>	77.2 <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 6 aq + 3 aq. <sup>2)</sup> 3 aq. <sup>3)</sup> 3 aq, Sm.

**(144) Nickelchlorid,  $NiCl^2 \cdot 6H^2O$  (129.6; 237.7).**

t° C =	0	10	20	28.8	40	50	64.3	70	90	100
L =	34.5	36.0	37.9	41.6 <sup>1)</sup>	42.2 <sup>2)</sup>	43.2 <sup>2)</sup>	46.1 <sup>3)</sup>	46.2 <sup>4)</sup>	46.5 <sup>4)</sup>	46.7 <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> 6 aq + 4 aq. <sup>2)</sup> 4 aq. <sup>3)</sup> 4 aq + 2 aq. <sup>4)</sup> 2 aq.

**(145) Nickelsulfat,  $NiSO^4 \cdot 7H^2O$  (154.8; 280.9).**

t° C =	0	15	30	31.5	35.0	45.0	50	53.3
L =	21.8	26.0	30.3	30.6 <sup>1)</sup>	31.2 <sup>2)</sup>	33.1 <sup>3)</sup>	34.1 <sup>3)</sup>	34.7 <sup>3)</sup>
t° C =	60	70	80	99				
L =	35.8 <sup>4)</sup>	37.6 <sup>4)</sup>	39.4 <sup>4)</sup>	43.5 <sup>4)</sup>				

<sup>1)</sup> 7 aq + 6 aq, blau. <sup>2)</sup> 6 aq, blau. <sup>3)</sup> 6 aq, blau + 6 aq, grün.  
<sup>4)</sup> 6 aq, grün. (Benrath, Thiemann 1934).

**(146) Nickelnitrat, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (182·7; 290·8).**

t° C =	0	20	30	40	50	54·0	60	75·4	85·4	99·5
L =	44·2	48·5	51·3	54·3	58·2	60·0 <sup>1)</sup>	61·2 <sup>2)</sup>	64·3 <sup>3)</sup>	67·2 <sup>4)</sup>	69·2 <sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> 6 aq. + 4 aq. <sup>2)</sup> 4 aq. <sup>3)</sup> 4 aq. + 2 aq. <sup>4)</sup> 2 aq. (Sieverts, Schreiner 1934).

**(147) Platindoppelchloride<sup>1)</sup>.**

t° C =	0	10	20	30	40	60	80	100
K <sup>+</sup> PtCl <sup>6-</sup> <sup>2)</sup> (486·2) L · 10 <sup>3</sup> =	48	57	74	95	133	238	360	490
Rb <sup>+</sup> PtCl <sup>6-</sup> <sup>3)</sup> (579·0) L · 10 <sup>3</sup> =	1·37	2·00	2·82	3·97	5·65	9·97	18·2	33·4
Cs <sup>+</sup> PtCl <sup>6-</sup> <sup>4)</sup> (673·6) L · 10 <sup>3</sup> =	0·47	0·64	0·86	1·19	1·58	2·90	5·25	9·15
(NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup> PtCl <sup>6-</sup> <sup>5)</sup> (444·0) L · 10 <sup>3</sup> =	—	66 (15 <sup>6)</sup> )	—	—	—	—	—	1·23
Tl <sup>+</sup> PtCl <sup>6-</sup> <sup>7)</sup> (816·8) L · 10 <sup>3</sup> =	—	0·64 (15 <sup>6)</sup> )	—	—	—	—	—	5·1

<sup>1)</sup> Die hier angeführten neueren Werte für das K-, Rb- und Cs-Salz sind wesentlich niedriger als ältere Messungen von Bunsen und Kirchhoff. <sup>2)</sup> Interpoliert nach Archibald, Wilcox, Buckley (1908). <sup>3)</sup> Nach Archibald und Hallett (1925). <sup>4)</sup> Nach Crookes.

**(148) Schwefel, S (32) in verschiedenen organischen Lösungsmitteln.**

Die Angaben beziehen sich durchweg auf den gewöhnlichen rhombischen Schwefel; die anderen Schwefelformen zeigen zum Teil wesentlich andere Löslichkeitsverhältnisse. L = g S<sub>rh</sub>/100 g Lsg.

t° C =	0	10	15	20	25	30	40	50	60	70
In CS <sub>2</sub>	L <sup>1)</sup> = 19·4	23	26	29·8	34	38·8	49	60	—	—
In C <sup>6</sup> H <sup>6</sup>	L <sup>2)</sup> = —	1·25	1·43	1·7	2·0	2·35	3·3	4·45	5·95	7·8
In C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> · CH <sub>3</sub>	L <sup>3)</sup> = 0·90	1·30	—	1·79	—	2·37	3·11	4·26	5·93	8·14
In CCl <sub>4</sub>	L <sup>4)</sup> = 0·34	0·51	0·61	0·72	0·83	1·0	1·37	1·80	—	—

<sup>1)</sup> Nach Cossa (1868) und Etard (1894). <sup>2)</sup> Nach Etard (1894) und Brönsted (1906) interpol. <sup>3)</sup> Nach Delaplace (1922) und Hildebrand, Jenks (1921). <sup>4)</sup> Nach Hildebrand, Jenks interpol.

Löslichkeit von S<sub>rh</sub> (g/100 ccm Lösung) in Äthylalkohol bei 25°: 0·05; in Äthyläther bei 0°: 0·08, bei 25°: 0·2; in Chloroform bei 0°: 0·79, bei 15·5°: 1·25, bei 40°: 2·4 g/100 ccm Lösung.

## Schwefel in Steinkohlenteerölen.

(g S/100 g Lösungsmittel.)

t	Benzin S. P. 80°-100° D = 0·87	Benzin S. P. 85°-110° D = 0·88	Benzin S. P. 120°-200° D = 0·882	Benzin S. P. 150-200° D = 0·885	Schweres Teeröl S. P. 210°-300° D = 1·01	Schweres Teeröl S. P. 103°-200° D = 2·2
15°	2·1	2·5	2·5	2·6	6·0	7·0
80	8·0	4·0	5·3	5·8	8·5	8·5
50	5·2	6·1	8·3	8·7	10·0	12·0
80	11·8	13·7	15·2	21·0	37·0	41·0
100	15·5	18·3	23·0	26·4	52·5	54·0
110		23·0	26·2	31·0	105·0	115·0
120		27·0	32·0	38·0		
130			38·7	49·8		

### II. Organische Stoffe.

#### (149) Salze der Ameisensäure

(interp. nach Groschuff).

$K(HCO^2)$  (84·1) —  $Na(HCO^2) \cdot 3H^2O$  (68·0; 122·1) —  $NH^4(HCO^2)$   
(63·0).

$t^{\circ}C = 0 \quad 10 \quad 20 \quad 30 \quad 40 \quad 60 \quad 80 \quad 100$   
 $L(K) = 74·7 \quad 75·7 \quad 76·9 \quad 78·1 \quad 79·3 \quad 82·1 \quad 85·2 \quad 88·5$   
 $L(NH^4) = 50·4 \quad 54·6 \quad 58·9 \quad 62·8 \quad 67·0 \quad 75·5 \quad 79·5 \quad 83·6$   
 $t^{\circ}C = 0 \quad 10 \quad 15 \quad 17 \quad 20 \quad 25 \quad 40 \quad 60 \quad 80 \quad 100$   
 $L(Na) = 30·5 \quad 37·7 \quad 41·9 \quad 44·2^1) \quad 46·5^2) \quad 50^3) \quad 51·8^4) \quad 54·6^4) \quad 57·6^4) \quad 61·4^4)$

1) 3 aq + 2 aq. 2) 2 aq. 3) 2 aq + 0 aq. 4) 0 aq.

#### (150) Salze der Essigsäure.

Kallumacetat,  $K(C^2H^3O^2)$  (98·1).

$t^{\circ}C = 5^{\circ} \quad 13·9 \quad 31·2 \quad 62$   
 $L = 65·3 \quad 69·5 \quad 74·2 \quad 83·2$

Natriumacetat,  $Na(C^2H^3O^2) \cdot 3H^2O$  (82·1; 136·1) (nach Green).

$t^{\circ}C = 0 \quad 10 \quad 20 \quad 30 \quad 40 \quad 50 \quad 58 \quad 60 \quad 80 \quad 100$   
 $L = 26·6 \quad 29·0 \quad 31·7 \quad 35·2 \quad 39·5 \quad 45·3 \quad 58^1) \quad 58·2^1) \quad 60·5^1) \quad 63^1)$

1) 3 aq + 0 aq. 2) 0 aq.

Silberacetat,  $Ag(C^2H^3O^2)$  (166·9).

$t^{\circ}C = 0 \quad 10 \quad 20 \quad 30 \quad 40 \quad 50 \quad 60 \quad 70 \quad 80$   
 $L = 0·72 \quad 0·87 \quad 1·02 \quad 1·20 \quad 1·39 \quad 1·61 \quad 1·86 \quad 2·13 \quad 2·46$

#### (151) Oxalsäure und ihre Salze.

Oxalsäure,  $H^2C^2O^4 \cdot 2H^2O$  (90·0; 126·0).

$t^{\circ}C = 0 \quad 10 \quad 20 \quad 30 \quad 40 \quad 50 \quad 60 \quad 70 \quad 80 \quad 90$   
 $L = 3·42 \quad 5·73 \quad 8·69 \quad 12·5 \quad 17·7 \quad 23·9 \quad 30·7 \quad 37·9 \quad 45·8 \quad 54·5$

**Natriumoxalat,  $\text{Na}^2\text{C}^2\text{O}^4$  (134).**

$t^\circ \text{C} =$	15	20	25
L =	3·12	3·30	3·47

**Ammoniumoxalat,  $(\text{NH}^1)^2\text{C}^2\text{O}^4 \cdot \text{H}^1\text{O}$  (124; 142·09).**

$t^\circ \text{C} =$	15	20	25
L =	3·66	4·24	5·0

**Kallumoxalat,  $\text{K}^2\text{C}^2\text{O}^4 \cdot \text{H}^1\text{O}$  (166·2; 184·2).**

$t^\circ \text{C} =$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
L =	20·3	23·7	26·4	28·6	30·8	33·0	35·1	37·2	39·5	41·3	44·0

**Kallumbloxalat,  $\text{KHC}^2\text{O}^4$  (128·1).**

Unterhalb  $50^\circ$  zerfällt  $\text{KHC}^2\text{O}^4$  mit Wasser unter Abscheidung von  $\text{KH}^1(\text{C}^2\text{O}^4)^1 \cdot 2 \text{H}^1\text{O}$ ; ältere Löslichkeitsbestimmungen geben nur Näherungswerte.  $L 60^\circ = 15·2$ ;  $L 102·4^\circ = 31·1$ .

**Kallumtetroxalat (Kleesalz)  $\text{KH}^1(\text{C}^2\text{O}^4)^1 \cdot 2 \text{H}^1\text{O}$  (218·1; 254·1).**

$t^\circ \text{C} =$	— 0·25	0	30	60	103·5
L =	0·98 <sup>1)</sup>	1·25	4·11	10·7	41·9

1) Eis +  $\text{KH}^1(\text{C}^2\text{O}^4)^1 \cdot 2 \text{H}^1\text{O}$ .

**(152) Bernsteinsäure,  $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4$  (118·0).**

$t^\circ \text{C} =$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
L =	2·72	4·31	6·46	9·60	13·9	19·6	26·4	33·8	41·5	54·7

**(153) Weinsäure und ihre Salze.**

**d- u. l-Weinsäure,  $\text{H}^1(\text{CHOH} \cdot \text{CO}^1)^1$  (150·0).**

$t^\circ \text{C} =$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
L =	53·5	55·8	58·2	61·0	63·8	66·1	68·6	71·0	73·2	77·5

**Kallumbitartrat,  $\text{KH}(\text{CHOH} \cdot \text{CO}^1)^1$  (188·1) (Mittelwerte).**

$t^\circ \text{C} =$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
L =	0·34	0·39	0·57	0·95	1·37	1·85	2·40	3·13	4·17	6·15

**Kallumtartrat,  $\text{K}^1(\text{CHOH} \cdot \text{CO}^1)^1 \cdot \frac{1}{2} \text{H}^1\text{O}$  (226·2; 235·2).**

$t^\circ \text{C} =$	2	14	23	64
L =	57·1	60·2	61·3	68·0

**Antimonyl-Kallumtartrat,  $\text{KSbO}(\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}^1\text{O}$  (324·9; 333·9).**

$t^\circ \text{C} =$	8·7	21	31	50	75	100
L =	5·0	7·4	10·9	15·4	23·8	26·4

**(154) Benzoesäure,  $\text{H}(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2)$  (122·0).**

$t^\circ \text{C} =$	0	10	20	25	30	40	50	60	70
L =	0·17	0·21	0·29	0·34 <sup>1)</sup>	0·41	0·55	0·77	1·14	1·75

1) Zuverlässiger neuerer Wert.

**(155) Rohrzucker in Wasser (Herzfeld).**

t	100 g Lösung enthalten Proz.	100 g Wasser lösen g	t	100 g Lösung enthalten Proz.	100 g Wasser lösen g
0°	64·18	179·2	51°	72·44	262·9
1	64·31	180·3	52	72·63	265·5
2	64·45	181·4	53	72·82	268·0
3	64·59	182·5	54	73·01	270·6
4	64·73	183·6	55	73·20	273·1
5	64·87	184·7	56	73·39	276·0
6	65·01	185·8	57	73·58	278·8
7	65·15	187·0	58	73·78	281·6
8	65·29	188·2	59	73·98	284·5
9	65·43	189·3	60	74·18	287·3
10	65·58	190·5	61	74·38	290·4
11	65·73	191·8	62	74·58	293·5
12	65·88	193·1	63	74·78	296·7
13	66·03	194·4	64	74·98	299·8
14	66·18	195·7	65	75·18	302·9
15	66·33	197·0	66	75·38	306·4
16	66·48	198·4	67	75·59	310·0
17	66·63	199·7	68	75·80	313·5
18	66·78	201·1	69	76·01	317·0
19	66·93	202·5	70	76·22	320·4
20	67·09	203·9	71	76·43	324·4
21	67·25	205·4	72	76·64	328·9
22	67·41	206·9	73	76·85	332·2
23	67·57	208·4	74	77·06	336·0
24	67·73	209·9	75	77·27	339·9
25	67·89	211·4	76	77·48	344·4
26	68·05	213·0	77	77·70	348·8
27	68·21	214·7	78	77·92	353·2
28	68·37	216·3	79	78·14	357·6
29	68·53	217·9	80	78·36	362·1
30	68·70	219·5	81	78·58	367·1
31	68·87	221·3	82	78·80	372·0
32	69·04	223·1	83	79·02	376·9
33	69·21	224·8	84	79·24	381·9
34	69·38	226·6	85	79·46	386·8
35	69·55	228·4	86	79·69	392·6
36	69·72	230·3	87	79·92	398·4
37	69·89	232·3	88	80·15	404·2
38	70·06	234·2	89	80·38	409·9
39	70·24	236·1	90	80·61	415·7
40	70·42	238·1	91	80·84	422·8
41	70·60	240·2	92	81·07	428·8
42	70·78	242·3	93	81·30	435·4
43	70·96	244·4	94	81·53	442·0
44	71·14	246·6	95	81·77	448·6
45	71·32	248·7	96	82·01	456·3
46	71·50	251·0	97	82·25	464·0
47	71·68	253·3	98	82·49	471·7
48	71·87	255·7	99	82·73	479·4
49	72·06	258·0	100	82·97	487·2
50	72·25	260·4			

**(156) Zucker in Gemischen von Wasser und Alkohol**  
(Scheibler).

Vgl. Ber. chem. Ges. 5 (1872) 343.

Vol.- Proz. Alkohol	bei 0°		bei 14°		bei 40°
	Spez. Gew. bei 17·5°	g Zucker in 100 cm <sup>3</sup> Lösung	Spez. Gew. bei 17°	g Zucker in 100 cm <sup>3</sup> Lösung	g Zucker in 100 cm. <sup>3</sup> Lösung
0	1·3248	85·8	1·3258	87·5	105·2
10	1·2991	79·4	1·3000	81·0	96·7
20	1·2860	73·4	1·2662	74·9	89·7
30	1·2293	66·0	1·2327	67·7	83·8
40	1·1823	56·7	1·1848	58·4	74·9
50	1·1294	45·7	1·1305	47·1	63·6
60	1·0500	32·9	1·0582	33·9	50·0
70	0·9721	17·8	0·9746	18·7	31·4
80	0·8931	6·4	0·8953	6·7	13·1
90	0·8369	0·7	0·8376	0·9	2·8
97·4	0·8062	0·08	0·8082	0·86	0·5

**(157) Dasselbe nach Schrefeld, t = 14°.**

Gew.- Proz. Alkohol	Proz. Zucker	g Zucker in 100 g Weing.	Gew.- Proz. Alkohol	Proz. Zucker	g Zucker in 100 g Weing.
0	66·20	195·8	55	32·80	48·8
5	64·25	179·7	60	26·70	36·4
10	62·20	164·6	65	19·50	24·2
15	60·40	152·5	70	12·25	13·9
20	58·55	141·2	75	7·20	7·7
25	56·20	128·3	80	4·05	4·2
30	54·05	117·8	85	2·10	2·1
35	51·25	106·3	90	0·95	0·96
40	47·75	91·3	95	0·15	0·15
45	43·50	76·6	100	0·00	0·00
50	38·55	62·7			

**(158) Traubenzucker, C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>O<sup>6</sup> (180·1).**

Im Wasser	In 100 g wäss. Alkohol vom spez. Gew. = d lösen sich 1 g Traubenzucker (wasserfrei)				
	d =	0·837	0·880	0·910	0·950
t° C = 15°	bei 17·5°	1·94	8·10	16·00	32·5
L = 45	b. Siedep.	21·7	136·7	—	—

Milchzucker s. Teil II, Tab. 2.

**(159) Löslichkeit von Teerbestandteilen (v. Bechi.)**

	100 Teile Toluol lösen		100 T. absol. Alkohol lösen	
	in der Kälte	bei 100°	in der Kälte	beim Sieden
Naphthalin . . .	31·94 T. (16·5°)	in allen Verhältnissen	5·29 T. (15°)	in allen Verhältnissen
Anthracen . . .	0·92 „ (16·5°)	12·94 T.	0·076 „ (16°)	0·83 T.
Phenanthren . . .	33·02 „ (16·5°)	in allen Verhältnissen	2·62 „ (16°)	10·08 „
Pyren . . . . .	16·54 „ (18°)	sehr löslich	1·37 „ (16°)	3·08 „
Chrysen . . . . .	0·24 „ (18°)	5·39 T.	0·097 „ (16°)	0·17 „
Carbazol . . . . .	0·55 „ (16·5°)	5·46 „	0·92 „ (14°)	3·88 „
Phenyl-naphthylcarbazol				
C <sup>16</sup> H <sup>11</sup> N . . .	kaum löslich	0·89—0·57 T.	kaum löslich	0·25 „
Anthrachinon . . .	0·19 T. (15°)	2·56 T.	0·05 T. (18°)	2·25 „

**(160) Löslichkeit verschiedener Chemikalien  
in verdünntem Alkohol.**

1 g Subst. erfordert Alkohol vom Vol.-Gew. 0·941 (~40 %) bei 15·5°:

Benzoësäure . . . . .	cm <sup>3</sup> 20·00	Kaliumjodid . . . . .	cm <sup>3</sup> 1·60
Oxalsäure . . . . .	8·00	Kaliumsulfat . . . . .	460·00
Salicylsäure . . . . .	42·00	Kupfersulfat . . . . .	518·03
Weinsäure . . . . .	1·25	Lithiumcarbonat . . . . .	1790·00
Zitronensäure . . . . .	1·00	Lithiumcitrat . . . . .	25·00
Ammoniumbromid . . . . .	3·00	Magnesiumsulfat . . . . .	47·30
Ammoniumcarbonat . . . . .	10·00	Milchzucker . . . . .	58·00
Ammoniumchlorid . . . . .	6·00	Morphiumacetat . . . . .	50·00
Bleiacetat . . . . .	8·00	Morphiumchlorid . . . . .	26·00
Chininsulfat . . . . .	150·00	Morphiumsulfat . . . . .	40·00
Cinchoninsulfat . . . . .	20·00	Natriumacetat . . . . .	8·00
Codeïn . . . . .	4·00	Natriumbicarbonat . . . . .	83·30
Eisen (2) -sulfat . . . . .	236·00	Natriumborat . . . . .	402·00
Kaliumacetat . . . . .	0·50	Natriumhypophosphit . . . . .	5·83
Kaliumbicarbonat . . . . .	22·00	Natriumphosphat . . . . .	298·00
Kaliumbromid . . . . .	4·40	Natriumsalicylat . . . . .	19·60
Kaliumcarbonat . . . . .	1·00	Natriumsulfat . . . . .	81·20
Kaliumchlorid . . . . .	88·60	Natriumsulfocarbonat . . . . .	18·00
Kaliumcitrat . . . . .	1·00	Natriumthiosulfat . . . . .	3·00
Kaliumferrocyanid . . . . .	570·00	Quecksilberchlorid . . . . .	20·00
Kaliumnitrat . . . . .	2·4·00	Silbernitrat . . . . .	2·50
Kalium-Natriumtartrat . . . . .	29·00	Strychninsulfat . . . . .	60·00
Kaliumsulfat . . . . .	700·00	Zinksulfat . . . . .	48·00

**(161) Löslichkeit einiger Stoffe in Glycerin (Klever).**

100 Gewichts-Telle Glycerin lösen bei 15-5°:

Alaun .....	40	Kalliumchlorat .....	3·5
Ammoniumcarbonat ...	20	„ cyanid .....	82
„ chlorid .....	20	„ jodid .....	40
Arsenigsäureanhydrid ..	20	Kupferacetat .....	10
Arsensäureanhydrid ...	20	„ sulfat .....	30
Atropin .....	3	Morphin .....	0·45
„ sulfat .....	33	„ acetat .....	20
Bariumchlorid .....	10	„ chlorid .....	20
Benzoesäure .....	10	Natriumarsenat .....	50
Bleiacetat .....	20	„ biborat .....	60
Borsäure .....	10	„ bicarbonat .....	8
Brechweinstein .....	5·5	„ carbonat .....	98
Brucin .....	2·2	„ chlorat .....	20
Calciumsulfid .....	5	„ chlorid (M) .....	20
Chinin .....	0·5	Oxalsäure .....	15
„ tartrat .....	0·25	Phosphor .....	0·20
Cinchonin .....	0·5	Quecksilberchlorid .....	7·5
Cinchoninsulfat .....	6·7	„ cyanid .....	27
Ferrichlorid (M) .....	sehr l.	Schwefel .....	0·10
Ferrolactat (M) .....	16	Silbernitrat (M) .....	sehr l.
Ferrotartrat (M) .....	8	Strychnin .....	0·25
Ferrosulfat (M) .....	25	„ nitrat .....	4
Gerbsäure .....	50	„ sulfat .....	22·50
Harnstoff .....	50	Veratrin .....	1
Jod .....	1·9	Zinkchlorid .....	50
Kaliumarsenat .....	50	„ jodid .....	40
„ bromid .....	25	„ sulfat .....	35

Die mit (M) bezeichneten Angaben rühren von Q. Marino her.

Löslichkeitsbestimmungen in Glycerin s. auch Herz und Knoch, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 45 (1905) 266.

**(162) Löslichkeit einiger Salze in Methylalkohol.**

Substanz	Temperatur	% Salz in der Lösung	Substanz	Temperatur	% Salz in der Lösung
AgNO <sup>3</sup> . . . . .	19	3·59	KJ . . . . .	19·5	14·1
BaBr <sup>2</sup> . . . . .	15	31·4	LiCl . . . . .	23	14·5
BaCl <sup>2</sup> . . . . .	15·5	2·13	MgBr <sup>2</sup> . . . . .	20	21·8
CaCl <sup>2</sup> . . . . .	20	22·6	MgJ <sup>2</sup> . . . . .	20	31·1
CdCl <sup>2</sup> . . . . .	15·5	1·69	MgSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O	17	28·6
CdJ <sup>2</sup> . . . . .	20	69·0	NH <sup>4</sup> Br . . . . .	19·5	11·1
CoSO <sup>4</sup> . . . . .	18	1·03	NH <sup>4</sup> Cl . . . . .	19·5	3·24
CoSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O	15	33·7	NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup> . . . . .	18·5	14·0
CuCl <sup>2</sup> . . . . .	15·5	40·4	NaBr . . . . .	18·5	14·5
CuSO <sup>4</sup> · 5 H <sup>2</sup> O	18	13·5	NaCl . . . . .	19·5	1·39
HgBr <sup>2</sup> . . . . .	25	41·0	NaJ . . . . .	22·5	43·7
Hg(CN) <sup>2</sup> . . . . .	19·5	30·6	NaNO <sup>2</sup> . . . . .	19·5	0·41
HgCl <sup>2</sup> . . . . .	20	34·3	Pb(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> . . . . .	20·5	1·35
HgJ <sup>2</sup> . . . . .	19·5	3·06	S . . . . .	18·5	0·03
KBr . . . . .	25	1·49	SrCl <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O . . . . .	7	38·7
KCN . . . . .	19·5	4·68	ZnSO <sup>4</sup> . . . . .	18	0·65
KCl . . . . .	17·2	0·5	ZnSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O	17	37

## IV. Analyse.

Tabellen zur Berechnung quantitativer Analysen aller Art findet man in Teil I, Seite 6—24.

### A. Qualitative anorganische Analyse.

#### I. Die Reagenzien und ihre Prüfung.

Von W. Geilmann, Hannover.

**Schwefelsäure:** D. 1·840. In 100 g Lösung sind 95,6 g  $\text{H}^2\text{SO}^4$  enthalten. Verunreinigungen: Pb-As-Fe-Ca-Cl- $\text{HNO}^3$ - $\text{NO}^2$ - $\text{NH}^4$ .

**Prüfung:** 1. 10 cm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{SO}^4$  dürfen beim Abrauchen keinen wägbaren Glührückstand hinterlassen. 2. 2 cm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{SO}^4$  und 8 cm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{O}$  und 5 cm<sup>3</sup> Diphenylaminreagens dürfen keine Blaufärbung ergeben ( $\text{NO}^2$  und  $\text{HNO}^3$ ). 3. 10 cm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{SO}^4$  und 50 cm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{O}$  und 1 Tropfen n/10  $\text{KMnO}^4$  müssen 3—4 Minuten gefärbt bleiben. 4. 10 cm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{SO}^4$  und 50 cm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{O}$  und  $\text{H}^2\text{S}$  müssen farblos bleiben. 5. 10 cm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{SO}^4$  dürfen im Marshschen Apparat innerhalb 1/2 Stunde keinen Spiegel von As geben. 6. 10 cm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{SO}^4$  und 50 cm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{O}$  und  $\text{NH}^4$  im Überschuß werden mit  $(\text{NH}^4)^2\text{S}$  und Ammonoxalat versetzt. Es darf weder Färbung (Fe) noch Trübung eintreten (Ca).

**Salpetersäure:** D. 1·40. 100 g enthalten 65 g  $\text{HNO}^3$ . Verunreinigungen:  $\text{NO}^2$ - $\text{H}^2\text{SO}^4$ -HCl-Schwermetalle und Erden.

**Prüfung:** 1. 10 cm<sup>3</sup> dürfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. 2. 10 cm<sup>3</sup>  $\text{HNO}^3$  und 90 cm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{O}$  und  $\text{BaCl}^2$ -Lösung dürfen nach 24 Stunden keine Abscheidung von  $\text{BaSO}^4$  ergeben. 3. 10 cm<sup>3</sup>  $\text{HNO}^3$  und 90 cm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{O}$  und  $\text{AgNO}^3$  keine Trübung von  $\text{AgCl}$ . 4. 20 cm<sup>3</sup>  $\text{HNO}^3$  und 80  $\text{H}^2\text{O}$  mit  $\text{NH}^4$  übersättigt, dürfen sowohl nach Zusatz von  $(\text{NH}^4)^2\text{S}$  wie Ammonoxalat keine Färbung und Fällung ergeben (Schwermetalle oder Ca).

**Salzsäure:** D. 1·19. 100 g enthalten 37 g HCl. Verunreinigungen Cl- $\text{FeCl}^3$ - $\text{H}^2\text{SO}^4$ - $\text{SO}^2$ -As.

**Prüfung:** 1. 20 g HCl dürfen, in einer Platinschale verdampft, keinen Rückstand lassen. 2. 100 g HCl werden auf 5—10 cm<sup>3</sup> eingengt, mit 20 cm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{O}$  versetzt und mit  $\text{BaCl}^2$  auf  $\text{H}^2\text{SO}^4$  geprüft. 3. 5 cm<sup>3</sup> HCl und 50 cm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{O}$  und 1 cm<sup>3</sup> Jodzinkstärkelösung, Blaufärbung innerhalb 10 Minuten weist auf Cl hin. 4. Prüfung auf  $\text{SO}^2$ : 50 ccm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{O}$ , die durch Stärkelösung und 1 Tropfen n/10 Jodlösung blau gefärbt sind, dürfen durch eine Mischung von 5 cm<sup>3</sup> HCl und 50 cm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{O}$  nicht entfärbt werden. 5. 5 cm<sup>3</sup> HCl und 50  $\text{H}^2\text{O}$  und einige Tropfen Rhodanidlösung dürfen keine Rotfärbung ergeben. 7. Prüfung auf Schwermetalle und CaO in 20 cm<sup>3</sup> Säure wie bei  $\text{HNO}^3$ . 8. As: 200 g HCl und 0,1 g  $\text{KClO}^3$  eingedampft, Rückstand mit 10 cm<sup>3</sup> verdünnter  $\text{H}^2\text{SO}^4$  aufgenommen, darf im Marshschen Apparat keinen Spiegel geben.

**Königswasser:** 3 Teile conc. HCl und 1 Teil conc. HNO<sup>3</sup>

**Essigsäure:** D. 1-064. Siedepunkt 117—118°. 100 Teile enthalten 96 Essigsäure. Verunreinigung: H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>-HCl-Cu-Pb-Fe-Ca.

Prüfung: 10 cm<sup>3</sup> dürfen beim Verdampfen keinen Rückstand lassen. 5 cm<sup>3</sup> Essigsäure, 50 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O und 5 cm<sup>3</sup> HNO<sup>3</sup> dürfen mit AgNO<sup>3</sup> keine Trübung zeigen (Cl). 20 cm<sup>3</sup> Essigsäure werden nach Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> n/1 NaOH eingedampft. Nach Aufnehmen mit 20 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O darf auf Zusatz von 2 cm HCl und BaCl<sup>2</sup> kein BaSO<sup>4</sup> fallen. 20 cm<sup>3</sup> Essigsäure + 100 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O dürfen durch H<sup>2</sup>S nicht gefärbt werden, ebensowenig darf nach der Neutralisation mit NH<sup>3</sup> eine Färbung oder Fällung mit (NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>S oder Oxalat erfolgen. 5 cm<sup>3</sup> Essigsäure + 10 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O + 0,3 cm<sup>3</sup> n/10 KMnO<sup>4</sup>-Lösung dürfen innerhalb 15 Min. nicht entfärbt werden. (SO<sup>2</sup>, org. Stoffe). 5 cm<sup>3</sup> Essigsäure + 5 cm<sup>3</sup> n/10 Jodlösung + NaOH bis zur schwachen Gelbfärbung dürfen nicht nach Jodoform riechen (Alkohol, Aceton, Azetaldehyd).

**Oxalsäure:** Verunreinigung: Fe-K-Na-Ca-SO<sup>3</sup>-HCl-NH<sup>4</sup>.

Prüfung: 1. 3—5 g Oxalsäure werden verascht, ein verbleibender Rückstand wird auf Metalle geprüft. 2. 5 g Oxalsäure, 100 g H<sup>2</sup>O, 1 cm<sup>3</sup> HCl und 1 cm<sup>3</sup> BaCl<sup>2</sup> dürfen innerhalb 24 Stunden keine Trübung von BaSO<sup>4</sup> ergeben. 3. Zur Prüfung auf HCl werden 5 g Oxalsäure in 50 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O gelöst und nach Zusatz von 15 cm<sup>3</sup> HNO<sup>3</sup> mit AgNO<sup>3</sup> geprüft. 4. Ammonsalze: 3 g Oxalsäure in 50 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O lösen, 5 g Kalliumhydroxyd und 1 cm<sup>3</sup> Neßlers Reagens zusetzen. Es darf nur schwache Gelb-, keine Braunfärbung auftreten.

<b>Weinsäure</b>	} Verunreinigungen: Metalle-Ca-H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ,
<b>Zitronensäure:</b>	

**Flußsäure:** Verunreinigungen: H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>-HCl-Schwermetalle-Ca, Mg, K, Na. Am besten in reinen Ceresinflaschen aufbewahren.

Prüfung: 20 g HF dürfen beim Verdampfen in gewogener Platinschale keinen glühbeständigen Rückstand hinterlassen. 2. 2 g HF, 50 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O, 1 cm<sup>3</sup> HNO<sup>3</sup> und 1 cm<sup>3</sup> AgNO<sup>3</sup> dürfen höchstens Opaleszenz geben. 3. 2 g HF werden durch Zusatz von 50 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O, einigen Tropfen HCl und BaCl<sup>2</sup> auf H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> geprüft. 4. Nach Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> zu 5 g HF in 50 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O und einigen Tropfen n/10 KMnO<sup>4</sup> muß längere Zeit bleibende Rotfärbung eintreten. Schwermetalle, Alkali und Ca werden im Verdampfungsrückstand nachgewiesen.

**Kieselfluorwasserstoffsäure:** Wird durch Destillation von 1 Teil CaF<sup>2</sup>, 1 Teil Sand, 6 Teilen conc. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> und Einleiten des Gases in H<sup>2</sup>O bereitet, Einleitungsrohr taucht in Hg; Abfiltrieren der SiO<sup>2</sup>. — Prüfung wie HF.

**Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffwasser.**

**Wasserstoffsuperoxyd 3%.** Aus „Perhydrol Merck“ durch Verdünnen mit H<sup>2</sup>O zu prüfen auf HCl-H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>-H<sup>3</sup>PO<sup>4</sup>, HF, Oxalsäure und vollständige Flüchtigkeit.

**Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd. Verunreinigungen:**  $Al^2O^3$ - $Fe^2O^3$ - $SiO^2$ - $H^2SO^4$ - $HCl$ - $CO^2$ - $HNO^3$ - $HNO^2$ .

**Prüfung:** 5 g NaOH werden in einer Platinschale in 5 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O gelöst, mit HCl (1-12) übersättigt und mehrfach mit HCl abgedampft. Der Rückstand wird bei 120° getrocknet und mit 10 cm<sup>3</sup> HCl und 90 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O aufgenommen. SiO<sup>2</sup> bleibt in Flocken zurück. Die Salzsäurelösung wird durch Zusatz von NH<sup>3</sup> und (NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>S auf Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup> usw. geprüft, wobei höchstens eine schwache Trübung auftreten darf. Ein Zusatz von Ammonoxalat prüft auf CaO. 3 g NaOH, 50 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O, 15 cm<sup>3</sup> conc. HCl und BaCl<sup>2</sup> dürfen nur schwache Trübung von BaSO<sup>4</sup> zeigen. 1 g NaOH, 20 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O und 10 cm<sup>3</sup> conc. HNO<sup>3</sup> dürfen mit AgNO<sup>3</sup> keine Trübung geben.

**Ammoniak:** Verunreinigungen: Chlorid-Sulfat-Phosphat-Teerbasen-Carbonate-Ca-, Mg-Schwermetalle und SiO<sub>2</sub>.

**Prüfung:** 10 cm<sup>3</sup> ohne wägbaren glühbeständigen Rückstand verdampfen. Teerbasen: 5—10 cm<sup>3</sup> Ammoniaklösung werden auf dem Wasserbade mit 20 cm<sup>3</sup> HNO<sup>3</sup> (1-153) eingedampft, wobei ein rein weißer Rückstand bleibt, eine Färbung weist auf Teerbasen hin.

**Carbonate:** 20 cm<sup>3</sup> Ammoniaklösung und 20 cm<sup>3</sup> Kalkwasser sollen nach dem Aufkochen nur eine schwache Trübung zeigen. Auf Chlorid und Sulfat wird in einer Lösung von 10 cm<sup>3</sup> Ammoniak in überschlüssiger HNO<sup>3</sup> durch Zusatz von BaCl<sup>2</sup> und AgNO<sup>3</sup> geprüft. Schwermetalle werden in einer Mischung von 5 cm<sup>3</sup> NH<sup>3</sup>-Lösung und 20 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen. CaO, MgO und SiO<sup>2</sup> zeigen sich im Glührückstande.

**Barythydrat:** Ba(OH)<sup>2</sup>+9 aq. Verunreinigungen: Ca-Alkalien-Chloride-Schwermetalle-Sulfide.

**Prüfung:** 1. Eine Lösung von 1 g Ba(OH)<sup>2</sup> in 5 cm<sup>3</sup> HNO<sup>3</sup> und 15 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O darf durch AgNO<sup>3</sup> nicht getrübt werden. 2. 3—5 g Ba(OH)<sup>2</sup> werden in 100 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O gelöst und mit H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> nach dem Ansäuern mit HCl gefällt. Nach 12stündigem Stehen wird eingedampft, wobei ein verbleibender Rückstand auf Alkalien, Ca usw. hindeutet. Nötige Lösung unmittelbar vor Gebrauch bereiten, da Alkali aus den Gefäßen aufgenommen wird.

**Soda, wasserfrei:** Verunreinigungen: Chloride-Phosphate-Sulfate-Silikate-Schwermetalle.

**Prüfung** ist besonders wichtig. In 10 g Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> wird wie beim NaOH auf Sulfat, Chlorid und Silikat geprüft. Zur Prüfung auf P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> werden 10 g Soda in 50 cm<sup>3</sup> HNO<sup>3</sup> gelöst und mit Molybdänlösung geprüft. In einer Lösung von 10 g Soda in 50 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O und 20 cm<sup>3</sup> HCl wird durch H<sup>2</sup>S, NH<sup>3</sup> und (NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>S auf Schwermetalle, durch Oxalat und Phosphat auf Ca und Mg geprüft.

**Kaliumcarbonat, wasserfrei.**

**Prüfung wie Soda.**

**Natriumphosphat.**  $\text{Na}^2\text{HPO}^4 + 12 \text{ aq.}$  Verunreinigungen:  $\text{H}^2\text{SO}^4\text{-HCl-Ca.}$

Prüfung in der mit 1  $\text{cm}^3$  Säure versetzten Lösung von 2 g Phosphat in 20  $\text{cm}^3$   $\text{H}^2\text{O}$ .

**Ammoniumoxalat:** Verunreinigungen: Sulfat-Chlorid-Alkali.

Prüfung: 5 g müssen bei schwachem Glühen flüchtig sein. Ein Rückstand ist zu prüfen auf Alkalien und Schwermetalle. Sulfat und Chlorid wie üblich in einer stark angesäuerten Lösung von 2 g Salz in 50  $\text{cm}^3$   $\text{H}^2\text{O}$ .

**Ammoniumchlorid:** Verunreinigungen: Schwermetalle und Erden, Sulfat, Rhodanid und Teerbasen.

Prüfung: Rhodanid: 1 g  $\text{NH}^4\text{Cl}$  in 10  $\text{cm}^3$   $\text{H}^2\text{O}$  lösen, Zusatz von 1 cm HCl und einigen Tropfen  $\text{FeCl}^3$ : Rotfärbung. — 1 g  $\text{NH}^4\text{Cl}$  mit 5  $\text{cm}^3$   $\text{HNO}^3$  abrauchen, Färbung des Rückstandes deutet auf Teerbasen. 2 g  $\text{NH}^4\text{Cl}$  müssen ohne Rückstand flüchtig sein, Rückstand auf Alkali prüfen.

**Ammoniumcarbonat** wie Ammoniumchlorid.

**Schwefelammonium:** Man leitet durch 3 Teile  $\text{CO}^2$ -freier Ammoniakflüssigkeit  $\text{H}^2\text{S}$  bis zur Sättigung und fügt 2 Teile derselben Ammoniakflüssigkeit hinzu. Prüfung durch Zusatz von einigen Tropfen  $\text{CaCl}^2$ -Lösung auf  $\text{CO}^2$ .

**Natriumsulfid:**  $\text{Na}^2\text{S} + 9 \text{ aq.}$  Käuflich in genügender Reinheit.

**Natriumacetat:** Verunreinigungen: Chlorid-Sulfat-Schwermetalle-Ca.

Prüfung: 2 g Salz in 20  $\text{cm}^3$   $\text{H}^2\text{O}$  gelöst, werden durch Zusatz von  $\text{H}^2\text{S}$ ,  $(\text{NH}^4)^2\text{S}$  und Oxalat geprüft, wobei keine Reaktion eintreten darf.

**Natriumsuperoxyd:** Verunreinigung: Sulfat-Chlorid- $\text{P}^2\text{O}^6$ .

Prüfung auf Sulfat: 5 g  $\text{Na}^2\text{O}^2$  werden vorsichtig in kleinen Mengen in eine Mischung von 100  $\text{cm}^3$   $\text{H}^2\text{O}$  und 25  $\text{cm}^3$  HCl eingetragen. Die Lösung darf durch  $\text{BaCl}^2$  nicht getrübt werden. Zur Prüfung auf Chlorid und Phosphat trägt man 3 g in eine Mischung von 20  $\text{cm}^3$   $\text{HNO}^3$  (1·153) und 100  $\text{cm}^3$   $\text{H}^2\text{O}$  ein und prüft mit Molybdätlösung oder  $\text{AgNO}^3$ .

**Kaliumnitrat:** Verunreinigung: Sulfat-Chlorid-Chlorat-Perchlorat-Nitrit-Schwermetalle und Ca.

Prüfung: 3 g  $\text{KNO}^3$  werden in 50  $\text{cm}^3$   $\text{H}^2\text{O}$  gelöst und nach dem Ansäuern mit HCl bzw.  $\text{HNO}^3$  auf  $\text{SO}^3$  und HCl geprüft; Chlorat und Perchlorat: 2 g  $\text{KNO}^3$  werden mit 5 g reinem  $\text{CaCO}^3$  gemischt und  $\frac{1}{4}$  Stunde zum Glühen erhitzt. Der Wasserauszug der gesinterten Masse wird mit  $\text{HNO}^2$  angesäuert und mit 1  $\text{cm}^3$  Silbernitratlösung versetzt. Eine Trübung zeigt Chlorat oder Perchlorat an.

**Kaliumbisulfat oder Kaliumpyrosulfat.** Verunreinigung: Schwermetalle,  $\text{As-SiO}^2$ .

Prüfung: 1. 1 g  $\text{KHSO}^4$  wird in  $\text{H}^2\text{O}$  gelöst und mit Schwefelwasserstoffwasser und  $\text{NH}^3$  versetzt, wobei eine Färbung Schwer-

metalle anzeigt. 2. 2 g Salz werden mit 5 cm<sup>3</sup> conc. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> versetzt und dieselbe zur Hälfte abgeraucht. Beim Aufnehmen mit H<sup>2</sup>O bleibt SiO<sup>2</sup> zurück.

**Kalumbichromat:** Verunreinigung: Sulfat.

**Ammoniumbichromat,** wie Kalumbichromat.

**Kaliumpermanganat:** Verunreinigung: Sulfat-Cl.

Prüfung: 1 g KMnO<sup>4</sup> sind in 25 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O gelöst und nach Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> Alkohol zum Sieden erhitzt. Das farblose Filtrat wird mit HNO<sup>3</sup> angesäuert und mit AgNO<sup>3</sup> oder BaCl<sup>2</sup> geprüft.

**Cyankallium:** Verunreinigung: K<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> und Cyanat.

**Kalliumsulfocyanid:** Verunreinigung: Sulfat-Schwermetalle.  
**Ferrieyankallium.**

**Bariumchlorid** BaCl<sup>2</sup> + 2 aq. Verunreinigung: Alkali-Ca-Chlorat.

Prüfung: 3 g BaCl<sup>2</sup> in 100 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O gelöst, werden mit 2 cm<sup>3</sup> HCl angesäuert und zum Sieden erhitzt. Alles Ba wird durch heiße H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> im geringen Überschuß gefällt und das Filtrat in einer Platinschale eingedampft. Ein glühbeständiger Rückstand wird geprüft.

**Bariumnitrat:** Prüfung wie Chlorid. Muß frei von HCl sein.

**Calciumchlorid:** CaCl<sup>2</sup> + 6 aq. Verunreinigung: Sulfat-Schwermetalle.

**Calciumsulfat:** Reines CaCl<sup>2</sup> in H<sup>2</sup>O gelöst wird durch H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> gefällt und chloridfrei gewaschen.

**Magnesiämischung:** 55 g MgCl<sup>2</sup> und 70 g (NH<sup>4</sup>)Cl werden in 650 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O gelöst und mit Ammoniak von spezifischem Gewicht 0,96 zum Liter aufgefüllt. 1 cm<sup>3</sup> fällt 0,04 g P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.

**Eisenchlorid.**

**Bleiacetat.**

**Quecksilberchlorid.**

**Mercuronitrat:** Verunreinigung: Mercurinitrat.

Prüfung: 2 g Mercuronitrat müssen beim Glühen vollständig flüchtig sein. 1 g Mercuronitrat wird in 80 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O unter Zusatz einiger Tropfen HNO<sup>3</sup> gelöst und mit HCl gefällt. Im Filtrat darf kein Hg mit H<sup>2</sup>S nachweisbar sein.

**Neßlers Reagens:**

6 g HgCl<sup>2</sup> werden in 50 cm<sup>3</sup> ammoniakfreien H<sup>2</sup>O von 80° gelöst und mit einer Lösung von 7·4 g KJ in 50 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O gefällt. Das erhaltene HgJ<sup>2</sup> wird 4 mal durch Dekantation mit je 20 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O gewaschen. Man fügt dann 5 g KJ hinzu, worauf auf Zusatz von wenig H<sup>2</sup>O das Mercurijodid in Lösung geht. Die erhaltene Lösung spült man in einen 100 cm<sup>3</sup>-Kolben und füllt nach Zusatz von 20 g NaOH in wenig H<sup>2</sup>O gelöst, bis zur Marke auf. Nachdem sich die Lösung geklärt hat, hebert man in eine reine Flasche ab und bewahrt im Dunkeln auf.

**Zinnchlorür:** Reinstes Zinn wird in HCl gelöst und die Lösung über Zinngranalien aufbewahrt.

**Reagenspapiere:** Lackmuspapier, rotes und blaues, Kongo-papier und Curcumapapier.

**Konzentration der Reagenzien.**

1. Conc. Säuren und Alkalien.

Schwefelsäure: D: 1·84, 96%, H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.

Salzsäure: D: 1·19, 38%, HCl.

Salpetersäure: D: 1·386, 62·4%, HNO<sup>3</sup>.

Ammoniak: D: 0·905, ca. 26% NH<sup>3</sup>.

2. Verdünnte Säuren und Alkalien  $\frac{1}{1}$  n.

1000 cm<sup>3</sup> enthalten in g.

Salzsäure . . . . .	72·92	Natriumhydroxyd . . . . .	80·02
Salpetersäure . . . . .	126·04	Kalliumhydroxyd . . . . .	112·22
Schwefelsäure . . . . .	98·09	Ammoniumhydroxyd . . . . .	70·10
Essigsäure . . . . .	120·06		

3. Salze  $\frac{1}{1}$  n.

Ammoniumcarbonat . . . . .	96·08	Natriumcarbonat . . . . .	106·00
Ammoniumchlorid . . . . .	107·00	Ammoniumsulfid . . . . .	68·15

4. Salze  $\frac{1}{1}$  n.

Natriumacetat . . . . .	136·07	Bariumchlorid . . . . .	122·20
Natriumphosphat (Na <sup>3</sup> HPO <sup>4</sup> +12 aq.) . . . . .	119·40	Eisenchlorid . . . . .	54·10
Natriumhypochlorit . . . . .	87·23	Ferrocyanallium . . . . .	105·60
Kaliumpyrochromat . . . . .	49·03	Ferricyanallium . . . . .	109·74
Magnesiumsulfat . . . . .	123·25	Bleiacetat . . . . .	189·60
Calciumchlorid . . . . .	109·55	Mercuronitrat . . . . .	262·01

5. Salze  $\frac{1}{10}$  n.

Ammoniumoxalat . . . . .	35·53	Kaliumcyanid . . . . .	32·55
Mercurichlorid . . . . .	67·73	Kalliumjodid . . . . .	83·00
Kallumthiosulfat . . . . .	124·11	Kalliumrhodanid . . . . .	49·59
Natriumbromid . . . . .	51·50		
AgNO <sup>3</sup> . . . . .	17·00.		

6. Gesättigte Lösungen.

1000 g enthalten bei 15°

Schwefelwasserstoffwasser . . . . .	4·8 g H <sup>2</sup> S	ca. 0,25 n
Barytwasser . . . . .	59·0 g Ba(OH) <sup>2</sup> · 8 H <sup>2</sup> O	„ 0,37 n
Kalkwasser . . . . .	1·3 g CaO	
Gipswasser . . . . .	etwa 2·0 g CaSO <sup>4</sup> · 2 H <sup>2</sup> O	„ 0,02 n
Chlorwasser . . . . .	7·3 g Cl	„ 0,2 n
Bromwasser . . . . .	36·6 g Br.	„ 0,45 n

**II. Trockenproben.**

Bei einer jeden Analyse sind zuerst die Trockenproben anzustellen, um Anhaltspunkte für die Natur des Stoffes zu finden

und evtl. seltene Bestandteile aufzufinden, die den Analysengang stören oder erschweren können.

Feste Proben werden direkt untersucht, von Lösungen ein Teil eingedampft.

- |  |  |
|--|--|
| <p>1. Die Substanz wird im einseitig geschlossenen Rohr erhitzt.</p>   | <p>a) Die Probe verändert die Farbe:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Wird schwarz, organische Stoffe oder schwarze Oxyde,</li> <li>2. wird heiß gelb, kalt weiß ZnO,</li> <li>3. wird heiß braunrot, kalt gelb PbO,</li> <li>4. wird heiß stahlgrau, kalt rostrot <math>\text{Fe}^2\text{O}^3</math>,</li> <li>5. heiß rot, kalt gelb CdS.</li> </ol> <p>b) Es entweicht Wasser und es bildet sich ein Destillat, Konstitutions- oder Krystallwasser.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Wasser, das sauer reagiert: <math>\text{HNO}^3\text{—HCl—H}^2\text{SO}^4</math>,</li> <li>2. Wasser das alkalisch reagiert: <math>\text{NH}^3</math>.</li> </ol> <p>c) Es bildet sich ein Sublimat:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Weißes Sublimat, Ammonsalze, HgCl,</li> <li>2. weißes Sublimat, krystallin, <math>\text{HgCl}^2\text{—As}^3\text{O}^3\text{—SeO}^3</math>,</li> <li>3. schwarzer As-Spiegel, Arsen, Metallarsenide,</li> <li>4. schwarzes Sublimat, das beim Reiben rot wird, HgS,</li> <li>5. schwarzes Sublimat, das zu Tropfen vereinigt werden kann, Hg,</li> <li>6. schwarzes Sublimat, am Rande rötlich, Se.</li> <li>7. Sublimat, heiß dunkel, kalt gelb-gelbrot, <math>\text{As}^3\text{S}^3</math>,</li> <li>8. Sublimat, heiß dunkel braungelb, kalt gelb S.</li> </ol> <p>d) Es entweichen Gase:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Farb- und geruchlose. O—<math>\text{CO}^2</math>-Edelgase,</li> <li>2. ein glimmender Span flammt auf, O,</li> <li>3. Kalkwasser wird getrübt <math>\text{CO}^2</math>.</li> </ol> <p style="padding-left: 20px;">Farblos, aber riechend:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Aus Ammonsalzen feuerbeständiger Säuren, <math>\text{NH}^3</math>,</li> <li>2. aus wasserhaltigen Sulfiden, <math>\text{H}^2\text{S}</math>,</li> <li>3. organisch riechende Gase. Verkohlende organische Stoffe.</li> </ol> <p style="padding-left: 20px;">Gefärbte Gase:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Braunrote, aus Nitraten, <math>\text{NO}^2</math>.</li> <li>2. Violette, freies Jod.</li> </ol> |
| <p>2. Die Substanz wird im einseitig geschlossenen Rohr mit Kaliumsulfat oder Pyrosulfat erhitzt, hierbei entweichen</p> | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{NO}^2</math> aus Nitraten und Nitriten, braunes Gas.</li> <li>2. Br aus Bromiden, braunes Gas.</li> <li>3. J aus Jodiden, violette Dämpfe.</li> <li>4. Cl aus Chlorat usw. Auch aus Chloriden bei Gegenwart von Superoxyden.</li> <li>5. <math>\text{H}^2\text{S}</math> aus Sulfiden.</li> <li>6. <math>\text{CO}^2</math> aus Carbonaten.</li> <li>7. <math>\text{SO}^2</math> aus Sulfiten. Thiosulfate oder Polythionate scheiden gleichzeitig S ab.</li> <li>8. <math>\text{SO}^2</math> kann auch durch Reduktion aus Bisulfat entstehen (durch Metalle, Kohlenstoff usw.).</li> <li>9. HF stechend riechendes, farbloses Gas, das Glas ätzt, aus Fluoriden.</li> </ol>  |

3. Die Substanz wird im offenen Rohr erhitzt
- Es ergeben sich neben den Reaktionen unter 1. noch die folgenden
1. Geruch nach  $\text{SO}^2$ : Metallsulfide und freier S,
  2. ein weißes leicht flüchtiges Sublimat:  $\text{As}^2\text{O}^3$  aus Arseniden,  $\text{SeO}^3$  aus Seleniden,
  3. ein weißes schwer flüchtiges Sublimat:  $\text{Sb}^2\text{O}^3$ ,  $\text{Sb}^2\text{O}^4$ ,
  4. ein weißer Rauch: Te,
  5. ein Sublimat von Metallkugeln: Hg.

#### 4. Perlenproben.

Herstellung: Man schmilzt etwas Borax bzw. Phosphorsalz an einen Platindraht oder Magnesiastäbchen, heftet an die entstandene Perle etwas Substanz und erhitzt in der Lötrohrflamme.

#### Boraxperlen.

Färbendes Element	Oxydationsperle		Reduktionsperle	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Mn	violett bei starker Sättigung schwarz	rotviolett	farblos	
Ni	violett nur kurze Zeit zu erkennen	rotbraun	farblos oder grau von fein verteiltem Metall	
Co	blau		blau	
Cu	grün	blaugrün bis hellblau	farblos	siegellackrot
V	gelblich	grüngelb	bräunlich	hellgrün
Cr	dunkelgelb bis rot	grün	grün	
U	gelbrot	gelblich	grün bei starker Sättigung schwarzgrün	
Mo	gelblich	farblos	braun	braun- schwarz
W	gelb bis farblos	farblos	gelb	hellbraun- gelb
Ti	gelblich	farblos	gelbbraun	
Fe	gelbrot	gelb bis farblos	grünlich	

**Phosphorsalzperle.**

Färbendes Element	Oxydationsperle		Reduktionsperle	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Mn	violett		farblos	
Co	blau		blau	
Cu	grün	blaugrün bis hellblau	farblos bis grünlich	siegellackrot (mit etwas met. Zinn)
Mo	gelblich	farblos	braun-grün	grün
Cr	rötlich, dann schmutzig-grün, zuletzt rein grün		ebenso, nur tiefer gefärbt	
V	dunkelgelb	gelb	bräunlich	grün
U	gelb	gelbgrün	schmutzig grün	grün
Tl	gelblich	farblos	gelb	violett; mit FeSO <sup>4</sup> geglüht rot
W	gelblich	farblos	schmutzig grün	blau mit FeSO <sup>4</sup> blutrot
Ni	rötlich braun	gelb bis rötlich gelb	rötlich bis gelblich mit SnCl <sup>4</sup> grau	
Fe	gelbrot, dann gelbgrün, zuletzt bräunlich			
SiO <sup>2</sup>	schwimmt in der Perle als Skelett			

5. Etwas Substanz mit HCl befeuchtet, am Platindraht erhitzt, ergibt folgende Flammenfärbung:  
(s. Bd. III, Spektralanalyse.)

Gelbe Flamme Na,  
gelbrot-ziegelrot Ca,  
karmoisinrot Sr—Li,  
gelbgrün Ba—B,  
rein grün Tl,  
blaugrün Cu(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>,  
blau CuCl<sup>2</sup>—Se,  
violett K—Rb—Cs,  
(bei Gegenwart von Na durch Lichtfilter betrachten!)

6. Einige Oxyde nehmen beim Glühen mit Co(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup> (Lösung 1: 10) typische Farben an. Man reibt die Substanz mit etwas Lösung an und erhitzt in der Oxydationsflamme stark mit dem Lötrohr auf Kohle

Blau Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup> und Silikate  
grün rein grün ZnO  
blau-grün SnO<sup>2</sup>  
gelblich-grün TiO<sup>2</sup>  
rosa MgO

### 7. Soda-Salpeterschmelze.

Man bringt an ein erhitztes Magnesiastäbchen einige Körnchen Soda und etwas Salpeter, erhitzt beide eben zum Schmelzen, bringt Substanz hinzu und erhitzt stärker. Hellgelbe Schmelze — Chrom. Blaugrüne Schmelze — Mangan.

Soda-Salpeterschmelze ist sehr zu empfehlen zum Nachweis seltener Elemente.

Man schmilzt zu diesem Zweck mehrere Proben, bzw. etwas größere Mengen auf einem Platinblech oder Porzellanscherven. Die Schmelze wird mit  $H^2O$  zerrieben, wenn nötig filtriert und mit  $H^2SO^4$  angesäuert. In die wenige Kubikzentimeter betragende Lösung legt man etwas Zink.

Molybdän, die Lösung wird langsam braunschwarz, vorher mitunter ultramarinblau. Der wässrige Auszug ergibt nach dem Ansäuern die Xanthogenatreaktion.

Vanadin, erst hellblau, später grün.

Wolfram, langsam satt himmelblau.

### 8. Erhitzen auf der Kohle mit Lötrohr.

Man erhitzt die Substanz auf der Kohle mit der Oxydationsflamme und beobachtet folgende Erscheinungen

1. Es tritt Verpuffung ein, Nitrate-Chlorate-Perchlorate-Permanganate-Persulfate.
2. Geruch nach  $SO^2$ , Sulfide.
3. Geruch nach Knoblauch, As.  
Geruch nach faulem Rettich, Se.
4. Es bildet sich ein Beschlag.
  - a) Gelb, heiß dunkelgelb, Pb—Bi.
  - b) Weiß, heiß gelb, nach dem Glühen mit  $Co(NO^2)^2$  grün, Zn.
  - c) Braun, in bunten Farben schillernd, Cd.
  - d) Weiß, dicht an der Probe, nicht flüchtig, mit  $Co(NO^2)^2$  blaugrün, Sn.
  - e) Weiß, entfernt von der Probe, leicht flüchtig, Knoblauchgeruch, As.
  - f) Weißer Beschlag und weißer Rauch, Sb.
  - g) Grauer Beschlag, Geruch nach faulem Rettich, Se.
  - h) Weiß, beim Anblasen blau, Mo.

Man erhitzt die Probe mit Soda auf Kohle und erhält die gleichen Beschläge wie vorher und Metallkörnchen<sup>1)</sup>

1. Silber, glänzend weiß, geschmeidig, schwerschmelzend.
2. Blei, grauweiß, geschmeidig leicht schmelzend.
3. Wismut, rötlichweiß, spröde.
4. Antimon, spröde, leicht schmelzbar, mit weißem Rauch oxydierend.
5. Zinn, leicht schmelzbar, geschmeidig.
6. Kupfer, rotes Korn oder rote Flitter.
7. Gold, gelbes Korn, geschmeidig, schwer schmelzbar.
8. Eisen, Nickel, Kobalt, graue magnetische Flitter.
9. Platin, graue, unmagnet. Metallflitter und Blättchen.

<sup>1)</sup> Um die Metalle in der Schmelze aufzufinden, zerreibt man die aus der Kohle gebrochene Masse in der Achatschale mit  $H^2O$  und schlämmt mit Wasser ab, wobei die Metalle zurückbleiben.

Heparprobe { Die im guten Reduktionsfeuer erhaltene Sodaschmelze ergibt beim Auflegen auf Silber und Befeuchten mit  $H^2O$  einen schwarzen Fleck, bei Gegenwart von S und Se in der Probe. Der Wasserauszug der Schmelze wird durch eine frisch bereitete Lösung von Nitroprussidnatrium tief blauviolett gefärbt, S. 327.

### III. Prüfung auf Elemente, die sich sonst schwer auffinden lassen.

1. **Fluor:** Man erhitzt die Probe mit gefällter und geglühter  $SiO^2$  und  $H^2SO^4$ , gemischt in einem kleinen Porzellantiegel, der mit einer Glasplatte bedeckt ist, an deren Unterseite ein Tropfen  $H^2O$  hängt. Bei Anwesenheit von Fluor bildet sich in ihm  $H^2SiF^6$ , die mikrochemisch oder durch spez. Reaktionen erkannt werden kann.

2. **Silikate:** Die Probe 1 kann auch in umgekehrter Weise zum Nachweis der  $SiO^2$  dienen, indem man die Substanz mit Ammoniumfluorid und  $H^2SO^4$  in einem Pt Tiegel mischt und diesen mit einem Cellonblatt bedeckt, an dem ein Wassertropfen hängt.

3. **Borsäure:** Man mengt die Substanz mit reinem  $CaF^2$  und conc.  $H^2SO^4$  und erhitzt den Brei am Platindraht am Saume der Flamme, wobei eine grüne Färbung auftritt.

4. **Cyanide und komplexe Cyanide:** Man erkennt sie, wenn man sie mit etwas Natriumthiosulfat schmilzt, bis der Schwefel brennt. Beim Lösen der Schmelze in  $H^2O$ , Ansäuern und Zusatz von  $FeCl^3$  erhält man Rotfärbung von Rhodaneisen.

5. **Selen:** Man schmilzt eine Probe mit Soda und etwas Salpeter im einseitig geschlossenen Rohr, mischt die erkaltete und zerstoßene Schmelze mit etwas  $NH^4Cl$  und macht mit der Mischung eine Sublimationsprobe. Es entsteht ein durch Selen zunächst schwarz, oben rot gefärbtes Sublimat von  $NH^4Cl$ .

6. **Tellur:** Erwärmt man tellurhaltige Erze mit conc.  $H^2SO^4$  schwach, so wird dieselbe rot.

7. **Vanadin:** Aufschluß durch Soda-Salpeterschmelze. Schmelze mit  $H^2O$  ausziehen, filtrieren, Filtrat mit  $H^2SO^4$  ansäuern und  $H^2O^2$  zusetzen. Gelbbraune Färbung.

### IV. Die Analyse auf nassem Wege.

#### Praktische Ausführung der Analyse.

##### A. Basen.

Haben die Vorproben die Anwesenheit von W-Nb-Ta-Se-Te-Mo-Au ergeben, so werden diese zweckmäßig vor der Analyse abgetrennt, um den Gang nicht zu erschweren.

##### I. Gruppe.

Die schwach salpetersaure Lösung, die höchstens 0,2 g Substanz enthalten darf, wird mit einigen Tropfen  $HCl$  versetzt. Ent-

steht ein Niederschlag, erwärmt man schwach, schüttelt die Lösung kräftig, damit sich alles zusammenballt, prüft auf Vollständigkeit der Fällung und filtriert. Gefällt werden Ag, Hg<sup>1</sup>, Pb und Tl<sup>1</sup>. Ein wenig der Fällung dient zur Prüfung auf Tl durch Flammenfärbung grüne Flamme.

Der Filtrerrückstand wird mehrfach mit kleinen Mengen von siedendem H<sup>2</sup>O ausgezogen. In Lösung geht PbCl<sup>2</sup>, die Lösung gibt mit K<sup>2</sup>CrO<sup>4</sup> gelbe Fällung, mit H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> weiße Trübung. Der Filtrerrückstand wird mit Ammoniaklösung extrahiert, wobei alles AgCl gelöst wird und beim Ansäuern der Lösung mit HNO<sup>3</sup> wieder ausfällt. Eine Schwarzfärbung des Filtrerrückstandes weist auf HgCl hin.

## II. Gruppe.

Zum Filtrat der Gruppe I setzt man gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser. Entsteht ein Niederschlag, so erwärmt man, ballt ihn durch Schütteln zusammen und überzeugt sich von der Vollständigkeit der Fällung. In seltenen Fällen (z. B. bei Gegenwart von H<sup>3</sup>AsO<sup>4</sup>) muß man H<sup>2</sup>S einleiten, um vollständige Fällung zu erreichen.

Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Schwefelwasserstoffwasser gut ausgewaschen und mit gelbem Ammoniumsulfid extrahiert. In Lösung gehen As, Sb, Sn als Sulfosalze evtl. etwas Cu. Ungelöst bleiben Cu, Pb, Hg, Bi, Cd.

a) Prüfung des in Ammoniumsulfid unlöslichen Rückstandes. Der Rückstand wird wenn möglich vom Filter gelöst und mit HNO<sup>3</sup> (1 Teil concentrirt auf 1 Teil H<sup>2</sup>O) erwärmt, wobei sich Cu-Pb-Bi-Cd lösen, ungelöst bleiben HgS, S und PbSO<sup>4</sup>.

Das Ungelöste oder das mit ihm imprägnierte Filter wird mit einigen Tropfen HNO<sup>3</sup>, etwas HCl und einigen Körnchen KClO<sup>3</sup> versetzt, wobei sich alles außer S und etwas PbSO<sup>4</sup> löst. Die Lösung wird filtriert und eingeeengt, um die Säure zu vertreiben. Das Unlösliche wird mit Ammoniumacetat extrahiert und mit K<sup>2</sup>CrO<sup>4</sup> versetzt, wobei PbCrO<sup>4</sup> ausfällt. Ein Tropfen der Lösung scheidet auf einem blanken Kupferblech Hg ab. Alsdann ruft Zinnchlorür einen grauen Niederschlag von Hg in der Lösung hervor. Die Lösung von Pb-Bi-Cd-Cu wird zur Abscheidung des Pb mit H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> eingekocht, bis H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>-Dämpfe auftreten. Nach der Aufnahme mit H<sup>2</sup>O bleibt PbSO<sup>4</sup> zurück, das in Ammoniumacetat löslich ist. H<sup>2</sup>S oder K<sup>2</sup>Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup> fällen die Bleiverbindung wieder aus.

Die Lösung wird mit NH<sup>3</sup> versetzt. Cu färbt sie dunkelblau.

Bi bewirkt eine weiße Trübung. Man filtriert, selbst wenn nur schwache Trübung der Lösung vorhanden ist, und übergießt den Filtrerrückstand mit einer frisch bereiteten Lösung von Natriumstannit, die man durch Mischung einiger Tropfen Zinnchlorürlösung mit so viel NaOH erhält, daß der gebildete Niederschlag eben gelöst ist. Eine Schwarzfärbung des Filters beweist Bi.

Die blaue, kupferhaltige Lösung wird durch Zusatz von KCN entfärbt und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Es fällt gelbes CdS aus.

b) Der in  $(\text{NH}^4)_2\text{S}$  lösliche Teil: Sn-Sb-As. Die Lösung wird mit HCl schwach angesäuert, wobei sich die Sulfide neben S abscheiden und durch Schütteln filtrierbar werden.

Der Niederschlag wird mit conc. HCl erwärmt. Sn und Sb lösen sich. As bleibt neben dem vorhandenen S ungelöst.

Der Rückstand wird durch  $\text{KClO}_3$  und HCl oxydiert. As geht in Arsensäure über. Die klar filtrierte Lösung wird mit  $\text{NH}^4$  und Magnesiamischung versetzt, wobei die typischen Krystalle des Arsenalszes ausfallen (Mikroskop).

I. Die zinn- und antimonhaltige salzsaure Lösung wird auf einem Platinblech oder Tiegel mit einem Zinkstab behandelt, indem man diesen so hineintaucht, daß er das Platin berührt. Bei Anwesenheit von Sb scheidet sich dieses schwarz am Pt ab, während sich das Sn als graue Flocken oder Überzug am Zn abscheidet. Nachdem die Wasserstoffentwicklung zu Ende ist, sammelt man die Sn-Flöckchen, löst sie in HCl und prüft die erhaltene  $\text{SnCl}^2$ -Lösung durch Zusatz von  $\text{HgCl}^2$ , wobei Reduktion zu  $\text{HgCl}$  bzw. Hg eintritt.

Den schwarzen Fleck am Pt spült man ab und löst ihn in einigen Tropfen  $\text{HNO}^3$  und einem Körnchen Weinsäure.  $\text{H}^2\text{S}$  bewirkt orange Fällung.

II. Die salzsaure Lösung der Sulfide wird mit einigen Stückchen Blumendraht versetzt und erwärmt. Unter Wasserstoffentwicklung scheidet sich das Sb in der Hauptmenge ab.  $\text{SnCl}^4$  wird zu  $\text{SnCl}^2$  reduziert. Man filtriert das Sb ab und prüft das Filtrat sofort mit  $\text{HgCl}^2$  auf Sn.

### III. Gruppe, Ammoniakgruppe.

Das Filtrat der Gruppe II wird eingeeengt. Nachdem alles  $\text{H}^2\text{S}$  fortgekocht ist, wird durch etwas conc.  $\text{HNO}^3$  das Fe oxydiert. Man fügt dann Ammoniak im Überschuß hinzu, falls nur schwach saure Lösungen vorliegen, auch etwas  $\text{NH}^4\text{Cl}$ .

Es bildet sich ein Niederschlag, der die Oxyhydrate von Fe, Cr, Mn, Al, Ti, seltene Erden usw. evtl. Phosphate von Ba, Ca, Sr usw. enthält. In Lösung bleiben Ni, Co, Mn, Zn.

#### Trennung der Ammoniakgruppe.

Bevor man an die Trennung der Gruppe geht, prüft man ein wenig vom Niederschlag mit der Soda-Salpeterschmelze auf Cr und Mn, falls diese durch die Vorproben nicht einwandfrei nachgewiesen sind. Einen zweiten Teil des Niederschlags löst man

in  $\text{HNO}_3$  und prüft auf  $\text{P}^{2}\text{O}^5$  mit Ammoniummolybdat. Ist kein  $\text{P}^{2}\text{O}^5$  vorhanden, so verfährt man mit der Hauptmasse des Niederschlags wie folgt.

Der Niederschlag wird in  $\text{HCl}$  gelöst und mit einigen Kubikzentimetern  $\text{H}^2\text{O}^2$  versetzt. Eine jetzt auftretende verstärkte Gelbfärbung weist auf  $\text{TiO}^2$  hin. Dann wird  $\text{NaOH}$  im Überschuß zugesetzt und gekocht, bis das  $\text{H}^2\text{O}^2$  zersetzt ist.

$\text{Fe-Mn-Ti}$  werden als Oxyhydrate gefällt,  $\text{Al}$  und  $\text{Cr}$  sind in Lösung.

Der Niederschlag wird in  $\text{HCl}$  gelöst. Ein Teil der Lösung dient zur Probe auf  $\text{Fe}$  (Berlinerblau-Rhodanreaktion), der andere Teil wird mit  $\text{H}^3\text{PO}^4$  bis zur Entfärbung versetzt. Auf Zusatz von einigen Tropfen  $\text{H}^2\text{O}^2$  entsteht in der farblosen Flüssigkeit Gelbfärbung- $\text{Ti}$ .

Die alkalische Lösung enthält  $\text{Cr}$  als Chromat und  $\text{Al}$  als Aluminat.

Bei Gegenwart von  $\text{Cr}$  ist sie gelb gefärbt. Man teilt sie, säuert einen Teil schwach an und setzt  $\text{H}^2\text{O}^2$  hinzu. Eine Blaufärbung, die sich durch Äther ausschütteln läßt, beweist die Gegenwart von  $\text{Cr}$ .

Der zweite Teil dient zur Prüfung auf  $\text{Al}$ , indem man ihn schwach ansäuert und dann mit  $\text{NH}^3$  im Überschuß versetzt. Ein weißer Niederschlag läßt  $\text{Al}$  vermuten; da hier gleichzeitig etwas  $\text{SiO}^2$  ausfallen kann, wird der Niederschlag abfiltriert und  $\text{Al}$  mikrochemisch oder durch Farbreaktion identifiziert.

Ergab die Vorprüfung des  $\text{NH}^3$ -Niederschlags die Gegenwart von  $\text{P}^{2}\text{O}^5$ , so ist diese vor einer Weiterbehandlung zu entfernen. Man löst den feuchten Niederschlag in  $\text{HNO}^3$  und erwärmt die Lösung in einer Schale mit mehr  $\text{HNO}^3$  und einigen reinen Zinngranallen. Die sich bildende Zinnsäure bindet durch Adsorption die  $\text{P}^{2}\text{O}^5$ , wenn man etwa 10—15 Minuten unter Ersatz der verdampfenden  $\text{HNO}^3$  kocht.

Das Gel der Zinnsäure wird abfiltriert und das erhaltene Filtrat eingedampft, mit wenig  $\text{HCl}$  aufgenommen, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt und filtriert. Nach der Entfernung des  $\text{H}^2\text{S}$  und der Oxydation fällt  $\text{NH}^3$  die eigentliche Ammoniakgruppe, die nach dem angegebenen Verfahren verarbeitet wird. Das Filtrat enthält die als Phosphate gefällten Elemente der folgenden Gruppe und wird mit dem Filtrat der ersten Ammoniakfällung gemeinsam verarbeitet. Die ausfallende Zinnsäure kann  $\text{Ti}$  und  $\text{Fe}$  mitreißen, sie ist daher in  $\text{HCl}$  zu lösen und auf  $\text{Fe}$  und  $\text{TiO}^2$  zu prüfen.

Von seltenen Elementen finden sich nach dem beschriebenen Verfahren bearbeitet, Uran, seltene Erden, Thorium und Zirkon beim Eisenniederschlag. Um auf diese Elemente zu prüfen, löst man denselben in wenig  $\text{HCl}$  und gießt die Lösung in eine solche von

$\text{Na}^2\text{CO}^3$ , alle Elemente fallen aus, U bleibt gelöst und erteilt eine gelbgrüne Färbung. Beim schwachen Ansäuern und Zusatz von  $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CN})^6$  entsteht eine Rotbraunfärbung.

Thor und seltene Erden. Die Fällung mit Soda wird in wenig HCl gelöst und die schwach saure Lösung mit Oxalsäure versetzt und erwärmt. Eine krystalline Fällung weist auf Anwesenheit von Th und seltenen Erden hin.

Zirkon-Nachweis. Ein Teil des Ammoniakniederschlags wird in  $\text{HNO}^3$  gelöst mit etwas  $\text{H}^2\text{O}^2$  und einer Lösung von  $\text{Na}^2\text{HPO}^4$  versetzt. Es entsteht in der stark sauren Lösung ein Niederschlag von Zirkonphosphat.

Beryllium begleitet das Al und kann neben diesem durch Prüfung mit Chinalizarin erkannt werden.

#### IV. Ammoniumsulfidgruppe.

Das Filtrat der Ammoniakgruppe vereinigt mit der nach der  $\text{P}^2\text{O}^5$ -Abscheidung erhaltenen Lösung, wird mit farbloser Schwefelammoniumlösung versetzt, worauf Ni-Co-Mn-Zn ausfallen.

Ist der Niederschlag rein weiß oder fleischfarben, so liegt nur Mn und Zn vor, ein dunkler Niederschlag kann Ni und Co enthalten. Man behandelt mit kalter 2—4%iger HCl, wobei Mn und Zn mit wenig Ni und Co gelöst werden. Ein schwarzer Rückstand wird in  $\text{HNO}^3$  gelöst, eingedampft, mit  $\text{H}^2\text{O}$  aufgenommen und die Lösung geteilt. Ein Teil wird mit  $\text{NH}^3$  schwach alkalisch gemacht und mit 2%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung versetzt. Rotfärbung und roter Niederschlag: Ni.

Der andere Teil wird mit festem Ammoniumrhodanid versetzt und mit Äther geschüttelt. Blaufärbung des Äthers: Co.

Die Lösung der Sulfide in HCl wird mit NaOH und  $\text{H}^2\text{O}^2$  versetzt und gekocht. Mn fällt mit etwa gelöstem Ni und Co als schwarzes sauerstoffreiches Oxyd, Zn bleibt in Lösung.

Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filter verascht, ein Teil des Rückstandes dient zur Probe auf Mn. (Soda-Salpeterschmelze.) Der Rest in  $\text{HNO}^3$  gelöst. Ni- und Co-Probe wie vorhin, falls noch nicht nachgewiesen. Die Lösung von Natriumzinkat mit  $\text{H}^2\text{S}$  versetzen, weißer Niederschlag — Zn.

Anmerkung: Ist das Filtrat der Ammonsulfidgruppe dunkel gefärbt, so wird es schwach angesäuert und erwärmt. V und W fallen aus und werden abfiltriert und durch besondere Proben identifiziert. Auch kleine Mengen kolloidal gelösten NiS können hier gefunden und abgeschieden werden.

#### V. Erdalkalimetallgruppe.

Das Filtrat der Gruppe IV wird mit Ammoniumcarbonatlösung versetzt und erwärmt. Es fallen Ba-Sr-Ca als weiße Carbonate aus. Bei Gegenwart von sehr viel Ammoniumsalzen ist die Fällung

unvollständig, daher sind dieselben vorher durch Eindampfen und Glühen zu entfernen. Der Carbonatniederschlag wird in  $\text{HNO}^3$  gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol extrahiert.  $\text{Ca}(\text{NO}^3)^2$  geht in Lösung. Probe: Flammenfärbung und Fällung mit Ammoniumoxalat.

Der Rückstand wird in  $\text{H}^2\text{O}$  gelöst. Zusatz von Natriumacetat und Essigsäure. Fällung mit  $\text{K}^2\text{CrO}^4$ . Ba fällt als gelbes Chromat.

Im Filtrat erzeugt Ammoniumoxalat und Ammoniak eine Fällung von Strontiumoxalat. Flammenfärbung.

Am bequemsten ist die spektralanalytische Untersuchung der salzsauren Lösung des ursprünglichen Carbonatniederschlages.

## VI. Gruppe. Magnesium und Alkalien.

Das Filtrat der Gruppe V wird eingeeengt, ein Teil der Lösung durch Natriumphosphat und Ammoniak auf Mg geprüft. Ist Mg zugegen, so wird die nicht mit  $\text{Na}^3\text{HPO}^4$  versetzte Flüssigkeit eingedampft, die Ammonsalze durch schwaches Glühen verraucht und der Rückstand mit Bariumhydroxydlösung versetzt und gekocht, worauf  $\text{Mg}(\text{OH})^2$  ausfällt. Das Filtrat vom  $\text{Mg}(\text{OH})^2$  wird durch Zusatz von  $(\text{NH}^4)^2\text{CO}^3$  von Ba befreit, eingeeengt und schwach geblüht. Alkalien bleiben zurück und werden durch Abrauchen mit  $\text{HCl}$  in die Chloride überführt. Prüfung durch Flammenfärbung und mikroskopisch.

Zur Trennung wird der schwach salzsaure, feuchte Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiert. Li geht in Lösung und wird nach Verdunsten durch Flammenfärbung geprüft. Der in Alkohol unlösliche Rückstand wird mit Perchlorsäure abgedampft und mit perchlorsäurehaltigem Alkohol aufgenommen. K, Rb und Cs bleiben als Perchlorate ungelöst und werden durch Spektralanalyse identifiziert.

Die alkoholische Lösung wird mit  $\text{NH}^3$  alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade eingedampft und die zurückbleibende Salzmasse durch Flammenfärbung geprüft, rein gelbe Flamme zeigt Na an, wenn sie intensiv ist und lange anhält.

Ammonium wird in der ursprünglichen Probe durch Erwärmen mit  $\text{NaOH}$  nachgewiesen. Geruch, Bläuung von Lackmuspapier.

## B. Auffindung der Säuren.

Auf eine Anzahl von Säuren ist man bereits durch die Lötrohranalyse aufmerksam geworden. Zur Prüfung auf nassem Wege erwärmt man etwas Substanz mit  $\text{HCl}$  und erhält:

1. Farbloses, geruchloses Gas, das Barytwasser trübt —  $\text{CO}^2$ .
2. Farbloses nach  $\text{H}^2\text{S}$  riechendes Gas — leicht zersetzliche Sulfide.
3. Nach  $\text{SO}^2$  riechendes Gas, mit oder ohne Abscheidung von S, Sulfite-Thiosulfate und Polythionate.
4. Farbloses, nach Blausäure riechendes Gas — leicht zersetzliche Cyanide (Vorsicht).

Analysengang zur Aufsuchung der Basen in einer sauren Salzlösung.

Gruppe I.	Gruppe II.	Gruppe III.	Gruppe IV.	Gruppe V.	Gruppe VI.
<p>Es werden als schwer lösliche Chloride gefällt: Ag-Pb-Hg<sup>I</sup></p> <p>Der Niederschlag wird mit heissem H<sub>2</sub>O extrahiert.</p> <p>Lösung Rückst. PbCl<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub></p> <p>Lösg. Rückst. AgCl wird schwarz Hg</p>	<p>Das Filtrat der Gruppe I. bzw. die mit HCl versetzte ursprüngliche Lösung wird mit H<sub>2</sub>S-Wasser gefällt.</p> <p>Als Sulfide werden ausgefällt As-Sb-Sn-Cu, Bi, Pb-Cd-Hg<sup>II</sup></p> <p>Der Niederschlag wird mit gelbem Schwefelammon behandelt.</p> <p>Als Sulfide im Rückstand. Pb-Hg<sup>II</sup>-Bi-Cd-Cu + HNO<sub>3</sub>.</p> <p>Rückst. Lösung Hg<sup>II</sup> Pb-Bi-Cu-Cd + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></p> <p>Ndsch. Lösung Pb Bi-Cu Cd + NH<sub>3</sub></p> <p>Ndsch. Lösung Bi Cu Cd blau farblos + KCN + H<sub>2</sub>S gelb Cd</p>	<p>Das vom H<sub>2</sub>S befreite und oxydierte Filtrat der Gruppe II wird mit NH<sub>3</sub> gefällt.</p> <p>Fe-Al-Ti-Mn-Cr fallen als Hydroxyde, bei Gegenwart von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auch Elemente der folgenden Gruppen.</p> <p>a) Prüfung auf P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.</p> <p>b) bei Anwesenheit von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> seine Abscheidung. Ndschl. in HNO<sub>3</sub> lösen, mit Sn versetzt und mit HNO<sub>3</sub> längere Zeit erwärmt.</p> <p>Rückstand. Lösung Sn-Pb-Fe-Al-Ti-Cr-Mn und Elemente der folgenden Gruppen. + H<sub>2</sub>S. gefällt: Pb-Sn. Lösung wird oxydiert und mit NH<sub>3</sub> gefällt.</p> <p>Niederschlag. Elemente der nächsten Gruppen, die als Phosphate gefällt waren. Sie werden mit dem I. Filtrat der Gruppe III vereinigt.</p> <p>Niederschlag der III. Gruppe. + NaOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Rückstand. Lösung. Fe-Mn-Ti + HCl + NH<sub>3</sub> Al<sup>3+</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Cr</p> <p>Teil Rest in HCl Sal-gelöst peter- Soda- + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + KCNS schm. + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Mn Ti Fe</p>	<p>Es fallen die Sulfide von Co-Ni-Mn-Zn + HCl Rückstand Ni-Co + HNO<sub>3</sub> gelöst Ni-Co + K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> Spezialreaktionen. Lösung. Mn-Zn + NaOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ndschl. Lösung. Mn Zn + H<sub>2</sub>S Zn</p>	<p>Ca-Ba-Sr als Carbonate + HNO<sub>3</sub> + Alkohol Lösg. ungelöst Ca Sr-Ba + H<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> gefällt Lösg. Ba Sr</p>	<p>Gruppe VI. Prüfung in einem Teil auf MgO.</p> <p>Lösung einge-dampft. Ammonsalze verrauchet, mit H<sub>2</sub>O aufgenommen und Ba(OH)<sub>2</sub> versetzt. Niederschlag Mg. Lösung + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Ndschl. Lösg. Ba Alkalien</p>

5. Rote Dämpfe von  $\text{NO}^2$  aus Nitriten.

6. Chlor aus Chloraten, Hypochloriten oder Superoxyden.

Zur systematischen Prüfung auf Säuren erhitzt man die Substanz mit 20 % iger Natriumcarbonatlösung oder schmilzt sie mit Soda. Der Wasserauszug wird vorsichtig mit  $\text{HCl}$ , bzw.  $\text{HNO}^3$  angesäuert, wobei  $\text{SiO}^2$  ausfällt, auch  $\text{WO}^3$ .

Ein Teil der mit  $\text{HCl}$  schwach angesäuerten Lösung wird mit einigen Tropfen Jodlösung versetzt, ein zweiter Teil mit Jodkaliumlösung.

$\text{S}''$ ,  $\text{SO}''$ ,  $\text{S}^3\text{O}''$ ,  $\text{AsO}''$  entfärben Jod.

$\text{ClO}'$ ,  $\text{ClO}''$ ,  $\text{ClO}'''$ ,  $\text{BrO}''$ ,  $\text{JO}''$ ,  $\text{NO}''$ ,  $\text{S}^3\text{O}''$ ,  $\text{CrO}''$ ,  $\text{AsO}''$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})^6]'''$  scheiden Jod aus.

Ein Teil der mit  $\text{HNO}^3$  angesäuerten Lösung wird mit  $\text{AgNO}^3$  versetzt.  $\text{Cl}'$ -weiß,  $\text{Br}'$ -gelblich,  $\text{J}'$ -gelblich,  $\text{CN}'$ -weiß,  $\text{SCN}'$ -weiß,  $\text{S}''$ -schwarz.  $[\text{Fe}(\text{CN})^6]'''$  weißlich,  $[\text{Fe}(\text{CN})^6]'''$  orangebraun.

$\text{SO}''$ — $\text{SiF}''$  beide weiß, gefällt durch  $\text{BaCl}^2$ .

Ein dritter Teil der ursprünglichen Lösung dient zur Spezialprüfung auf die einzelnen Säuren.

**Schwefelhaltige Säuren:** Erwiesen durch die Heparprobe.

**Sulfite-Thiosulfate-Polythionate** — durch Jodprobe und trockne Reaktionen. Schwefelabscheidung durch  $\text{HCl}$  in Thiosulfaten und Polythionaten.

**Persulfate** scheiden aus  $\text{KJ}$   $\text{J}$  aus (langsam).

**Sulfate** werden in saurer Lösung durch  $\text{BaCl}^2$  gefällt.

**Halogene** durch Bisulfatprobe erwiesen. Nachweis nebeneinander.

**$\text{Cl}'$  neben  $\text{Br}$  und  $\text{J}'$ .**

Man mischt die Substanz mit  $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$  und etwas  $\text{H}^2\text{SO}^4$  in einem kleinen trocknen Reagenzglas, das mit einem Gasableitungsröhr versehen ist, welches in ein zweites Reagenzglas mündet, dessen innere Wand mit einer Natriumhydroxydlösung befeuchtet ist. Beim gelinden Erwärmen der Probe treten braungelbe Dämpfe auf und die Natronlauge färbt sich gelblich. Nach dem Ansäuern mit  $\text{H}^2\text{SO}^4$  und Zusatz von Äther und  $\text{H}^2\text{O}^2$  erweist sich die Vorlage als chromhaltig, wenn  $\text{Cl}'$  vorhanden ist, denn nur dieses liefert eine flüchtige Chromverbindung  $\text{CrO}^2\text{Cl}^2$  (Chromylchlorid).

**$\text{Br}$  neben  $\text{J}$ .**

Man versetzt die schwachsaure Lösung mit einigen Tropfen Chloroform und etwas Chlorwasser. Das Chloroform wird violett —  $\text{J}$ . Auf weiteren Zusatz von Chlorwasser verschwindet die Violett-färbung gänzlich: dann ist  $\text{Br}$  abwesend. Macht sie jedoch einer Braunfärbung Platz, so ist  $\text{Br}$  nachgewiesen.

**Cyanide.** Bisulfat und Salzsäureprobe.

**Rhodianwasserstoff.** Die saure Lösung wird mit etwas  $\text{FeCl}^3$  versetzt, es entsteht Rotfärbung, die sich durch Äther ausschütten läßt.

**Ferrocyanwasserstoff.** Mit  $\text{FeCl}^3$  in saurer Lösung Blaufärbung, mit  $\text{CuSO}^4$  dunkelbraun-rot.

**Ferricyanwasserstoff** mit  $\text{FeCl}^3$  bräunlich, mit  $\text{FeSO}^4$  dunkelblau.

**Chlorate.** Verpuffung auf Kohle, Jodabscheidung.  $\text{AgNO}^3$  wird nicht gefällt. Nach der Reduktion mit Zn und  $\text{H}^2\text{SO}^4$  wird  $\text{AgCl}$  gefällt.

**Perchlorate.** Entwickeln bei starkem Erhitzen  $\text{O}^2$ , fällen  $\text{AgNO}^3$ -Lösung auch nach der Reduktion mit Zn nicht. Glüht man sie mit  $\text{CaCO}^3$ , so zerfallen sie, und der Wasserauszug der Schmelze fällt  $\text{AgNO}^3$ .

**Phosphorsäure.** Bei der Untersuchung auf Basen gefunden, ebenso Wolframsäure, Molybdänsäure usw.

**Salpetersäure.** Empfindlichster Nachweis: Man unterschichtet den wäßrigen Auszug der Substanz mit 2 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 1 g Diphenylamin in 200 cm<sup>3</sup> conc.  $\text{H}^2\text{SO}^4$  und 40 cm<sup>3</sup>  $\text{H}^2\text{O}$ . Blaufärbung der Berührungszone —  $\text{HNO}^3$ .

**Ferrosulfatprobe.** Die mit  $\text{H}^2\text{SO}^4$  angesäuerte wäßrige Lösung wird mit conc. Ferrosulfatlösung gemischt und mit conc.  $\text{H}^2\text{SO}^4$  unterschichtet. Braunschwarze Berührungszone.

Beide Reaktionen gibt auch salpetrige Säure.

**Salpetrige Säure.** Die Lösung wird mit einer Auflösung von salzsaurem Metaphenylendiamin versetzt, worauf gelb-braune Färbung erfolgt. Zum Nachweis der Salpetersäure neben salpetriger Säure versetzt man bei Zimmertemperatur die Lösung mit einer conc. Harnstofflösung und säuert schwach mit  $\text{H}^2\text{SO}^4$  an, worauf die salpetrige Säure unter N-Entwicklung rasch völlig zersetzt wird, während  $\text{HNO}^3$  nicht angegriffen wird.

**Organische Säuren.**

**Essigsäure.** Erkennbar am Geruch beim Erwärmen mit  $\text{H}^2\text{SO}^4$ .

Versetzt man die Substanz mit Alkohol und conc.  $\text{H}^2\text{SO}^4$ , so bildet sich beim Erwärmen typisch riechender Essigester. (Die Probe nur dann anstellen, wenn  $\text{KClO}^3$  und  $\text{KMnO}^4$  nicht vorliegen, da diese die Explosion der Mischung bewirken.)

**Oxalsäure.** Der schwach mit Essigsäure angesäuerte Sodauszug gibt mit  $\text{CaCl}^2$  einen weißen Niederschlag.

Andere organische Säuren und Stoffe verraten sich meistens durch die Glühprobe der Substanz. (Schwärzung und Geruch.) Sie sind vor dem Auflösen der Substanz durch schwaches Glühen oder häufiges Abrauchen mit Königswasser zu zerstören, da sie den Analysengang auf Basen störend beeinflussen.

## Analytische Literatur.

### a) Lötrohranalyse.

Plattner, C. F.: Probierkunst mit dem Lötrohr. Bearbeitet von Kolbeck. Verlag J. A. Barth-Leipzig.

Landauer, J.: Lötrohranalyse. Verlag Springer-Berlin.

Krug, C.: Lötrohrprobierkunde. Verlag Springer-Berlin.

b) Allgemeine Analyse.

Classen, A.: Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. Verlag Vieweg & Sohn-Braunschweig.

Fresenius: Lehrbuch der analytischen Chemie. Verlag Vieweg & Sohn-Braunschweig.

Treadwell, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Verlag Deuticke-Leipzig.

Biltz, W.: Ausführung qualitativer Analysen. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1930.

Böttger, W.: Qualitative Analyse und ihre wissenschaftliche Begründung. Verlag Engelmann-Leipzig.

Hillebrand, W. F. and Lundell, G. E. F.: Applied Inorganic Analysis. Chapman & Hall, London 1929.

Meyer, R. J. und O. Hauser: Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren. Verlag Enke-Leipzig.

Noyes, A. and W. C. Bray: A System of Qualitative Analysis for the Rare Elements. London 1927. Macmillan & Co.

Moore, R. B.: Die chemische Analyse seltener technischer Metalle, bearbeitet von Eckstein. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1927.

Der im vorhergehenden dargestellte Analysengang lehnt sich an das empfehlenswerte Werk von W. Biltz an.

### C. Auflösung der Probe.

Man prüft, ob sich die Substanz bzw. ein Teil in  $H_2O$  löst und untersucht die Lösung.

Das in  $H_2O$  Unlösliche wird mit  $HCl$  behandelt und erwärmt. Chlorentwicklung deutet auf vorhandene Superoxyde,  $CO_2$  auf Carbonate.

Versagen  $H_2O$  und  $HCl$  als Lösungsmittel, so wählt man  $HNO_3$ . Diese ist das beste Lösungsmittel für Metalle, Legierungen und Erze. Erweisen sich sowohl  $HCl$  als auch  $HNO_3$  als unwirksam, so dient Königswasser zur Lösung.

Löst ein Mittel einen Teil der Substanz, so empfiehlt es sich, die erhaltene Lösung vollständig zu untersuchen und nicht etwa durch ein neues Lösungsmittel die gesamte Substanz in Lösung zu bringen.

**Metalle.**  $HCl$  löst: Mg, Zn, Fe, Al, Mn, Co, Sn, Ce, Cr leicht, Cd, Pb, Ni schwierig.

$HNO_3$  löst: Ni, Co, Cd, Pb, Cu, Bi, Hg, As, Ag. Sn und Sb werden in unlösliche Oxyde verwandelt.

**Königswasser** löst alle Metalle außer Ag und Ir.

**Einige Eisenlegierungen** werden so gut wie gar nicht von Säure angegriffen, sie sind aufzuschließen.

**Hüttenprodukte.** Sulfidische und arsenische Erze werden zweckmäßig durch Kochen mit conc.  $H_2SO_4$  aufgeschlossen, wenn nötig unter Zusatz einiger Tropfen  $HNO_3$ , wobei  $PbSO_4$  unlöslich bleibt.

### Aufschließen.

**Silikate.** Aufschluß durch Schmelze mit der fünffachen Menge Soda. Zum Nachweis der Alkallen Aufschluß mit HF und conc.  $H^2SO^4$ .

**Fluoride.** Aufschluß durch Abrauchen mit conc.  $H^2SO^4$ .

**Zinndioxyd.** Aufschluß durch Schmelzen mit der sechsfachen Menge eines Gemisches von 3 Teilen  $K^2CO^3$  — 2 Teilen S.

**Oxyde.** Die geglühten Oxyde von Fe, Al, Cr, Ti und gewisse oxydische Naturprodukte, Korund usw. werden durch Schmelzen mit Kallumpyrosulfat oder Bisulfat in Lösung gebracht.

**Chrom Eisenstein.** Aufschluß mit einem Gemisch von Soda und Natriumsuperoxyd. 1: 1.

**Sulfate.** Blei, Barium-Strontiumsulfat werden durch Soda-schmelze aufgeschlossen. Auszug mit  $H^2O$ , der Rückstand in HCl gelöst.

**Eisenlegierungen,** die durch Säuren nicht zersetzt werden, sind durch Soda-Superoxydschmelze aufzuschließen.

**Borate.** Borsäure findet sich vielfach in Gläsern und Silikaten. Sie ist vor dem Analysengang durch Abrauchen der mit  $Na^2CO^3$  aufgeschlossenen Masse mit HCl und Methylalkohol zu entfernen.

**Wolframerze und Minerale.** Aufschluß durch Soda-Salpeterschmelze, Aufnehmen mit  $H^2O$  und Eindampfen mit HCl. Wolfram-, Kiesel-, Niob- und Zinnsäure bleiben zurück. Extraktion des Rückstandes mit  $NH^3$  löst nur  $WO^3$ .

**Molybdänerze.** Aufschluß durch Soda-Superoxydschmelze, Die Lösung wird mit NaOH alkalisch gemacht und mit Natriumpolysulfidlösung gekocht, wobei sich alles Mo löst. Der Rückstand wird nach dem Lösen in Säure nach dem üblichen Gang untersucht. Aus der alkalischen Lösung wird Mo-As-(Sn-Sb) durch Ansäuern in der Siedehitze gefällt. Der Niederschlag wird mit Natriumsuperoxyd und Soda aufgeschmolzen. Sn-Sb bleiben beim Auflösen der Schmelze in  $H^2O$  ungelöst, As-Mo gehen in Lösung. Magnesiainmischung fällt As.

**Niobate-Tantalate.** Aufschluß durch Bisulfatschmelze, Schmelze mit  $H^2O$  und wenig  $H^2SO^4$  erst kalt, dann heiß extrahiert, Rückstand enthält  $SiO^2$ -Sn-W-Nb-Ta, Lösung wie üblich analysieren.

**Ceritminerale.** Aufschluß durch mehrfaches Abrauchen mit HCl und etwas  $HNO^3$  oder Bisulfatschmelze. Unlöslich:  $SiO^2$ - $WO^3$ - $Ta^2O^5$ - $Nb^2O^5$ - $SnO^2$ .

**Vanadinminerale und Schlacken.** Aufschluß Soda-Superoxydschmelze. Auszug mit  $H^2O$ , in Lösung  $V^2O^5$ -Cr-Mo- $P^2O^5$ -Mn-As- $SO^3$ - $SiO^2$ -W. Der Rückstand enthält die noch übrigen Basen und wird nach dem üblichen Gange untersucht, nachdem er in HCl gelöst ist. Manganat durch Zusatz von etwas Alkohol reduzieren, abfiltrieren und einengen, danach mit  $HNO^3$  nahezu neutralisieren. Alkalische Lösung mit Mercuronitratlösung fällen. Niederschlag abfiltrieren und nach dem Trocknen und Entfernen vom Filter schwach glühen. Rückstand im Tiegel mit  $Na^2CO^3$  geschmolzen

Gelbfärbung der Schmelze zeigt Cr an. As und  $P_2O_5$  durch Magnesia-  
mischung fällen, Mo durch  $H_2S$  abscheiden. Nach Verkochen des  
 $H_2S$  im  $CO_2$ -Strom wird Cr durch  $NH_3$  und Zusatz von  $(NH_4)_2S$  gefällt,  
V bewirkt Rotfärbung der Lösung.

**Zirkonminerale.** Aufschluß mit Soda, Extraktion der  
Schmelze mit  $H_2O$ ,  $SiO_2$ , etwas Al und  $P_2O_5$  gehen in Lösung. Rück-  
stand durch HCl lösen.

**Gold- und platinhaltige Substanzen.** Auflösen durch Königs-  
wasser, AgCl abfiltrieren, Eindampfen unter Zusatz von Salmiak  
Pt und Ir bleiben beim Aufnehmen mit  $H_2O$  und wenig HCl zurück.  
Au aus der Chloridlösung durch Äther ausschütteln.

## D. Einige typische Reaktionen der häufigsten Elemente.

1. Silber. AgCl löslich in  $NH_3$  zu  $Ag(NH_3)_2Cl$ . Durch Säure  
wieder fällbar. Das AgCl wird durch  $H_2SO_4$  und ein Stückchen Zn,  
das den Niederschlag berührt, zu metallischem Ag reduziert, der  
ausgewaschene Silberschwamm in wenig  $HNO_3$  gelöst, die Lösung  
zur Entfernung der  $HNO_3$  eingeengt und mit  $H_2O$  aufgenommen.  
Sie gibt folgende Reaktionen: KOH oder NaOH fällen braunes  
 $Ag_2O$ . KJ fällt hellgelbes, in  $NH_3$  unlösliches  $AgJ$ .

2. Blei.  $PbCl_2$  löslich in heißem  $H_2O$ , krystallisiert beim  
Erkalten in Nadeln.  $H_2SO_4$  fällt schwer lösliches  $PbSO_4$ , das sich  
in einer ammoniakhaltigen conc. Lösung von Ammonacetat leicht  
löst. KJ fällt gelbes  $PbJ_2$ , löslich in viel heißem  $H_2O$  und beim  
Erkalten in goldgelben hexagonalen Blättchen krystallisierend.  
 $K_2CrO_4$  fällt gelbes  $PbCrO_4$ , löslich in Säure und Alkalilauge.

3.  $Hg_2Cl_2$ .  $NH_3$  bewirkt Schwarzfärbung unter Bildung von  
Mercuriaminsalz und  $Hg : Hg \begin{matrix} \diagup NH_3 \\ \diagdown Cl \end{matrix} + Hg$ . Sicherste Bestätigung.  
Der schwarze Niederschlag wird getrocknet und mit etwas Soda  
gemischt in ein einseitig geschlossenes Glühröhr gebracht und  
stark erhitzt. Hg verdichtet sich zu Tröpfchen — In Mercurio-  
nitratlösungen bewirkt KJ Fällung von grünem  $Hg_2J_2$ , löslich im  
Überschuß unter Bildung von  $(HgJ_2)K$  und Quecksilber.  $K_2CrO_4$   
fällt  $Hg_2CrO_4$ .

4.  $HgCl_2$ .  $NH_3$  erzeugt eine weiße Fällung von Mercuriamido-  
chlorid  $Hg \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown Cl \end{matrix}$ . KJ fällt rotes  $HgJ_2$ , löslich im Überschuß zu  
 $(HgJ_2)K$ . Auf Zusatz von KOH und  $NH_4Cl$  entsteht braune Fällung  
von  $O \begin{matrix} \diagup Hg \\ \diagdown Hg \end{matrix} NH_2$ —J. Metallisches Cu scheidet aus der Lösung  
Quecksilber ab. Man bringt in die neutrale oder schwach saure  
Lösung eine enge Spirale aus blankem Cu-Draht und läßt einige  
Stunden einwirken. Nach dem Abgießen der Lösung und Trocken  
destilliert man in einseitig geschlossenem und zur Kapillare aus-  
gezogenen Röhrchen. Es entsteht Quecksilberspiegel, sehr emp-  
findlich. Mikrochem. Nachw. S. 332. Spez. Rkk.: S. 324.

**5. Wismut.** Neutrale Wismutsalze werden durch  $\text{H}^2\text{O}$  gefällt, z. B.  $\text{BiCl}^3$  zu  $\text{Bi} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ . —  $\text{KOH}$  fällt weißes  $\text{Bi}(\text{OH})^3$ , im Überschuß unlöslich und beim Kochen gelblich werdend.  $\text{NH}^3$  fällt weißes, basisches Salz; wechselnde Zusammensetzung. —  $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$  fällt gelbes Bismutyldichromat  $(\text{BiO})^2\text{Cr}^2\text{O}^7$  löslich in Säure, unlöslich in Laugen.

Alkalistannit fällt schwarzes metallisches Bi. Zu vermeiden ist starke Lauge und Erwärmen der Lösung, da sich in diesem Fall das Alkalistannit unter Abscheidung von schwarzem Sn bzw.  $\text{SnO}$  zersetzt. Mikrochem. Nachw. S. 334. Spez. Rkk.: S. 324.

**6. Kupfer. Cuprisalze.**  $\text{KOH}$  und  $\text{NaOH}$  fällen blaues Cuprihydroxyd, das beim Erwärmen unter Schwarzfärbung in wasserärmeres Hydroxyd bzw. Oxyd übergeht. Organische Oxydsäuren (Weinsäure usw.) verhindern die Fällung, es tritt nur Blaufärbung der Lösung ein.  $\text{H}^2\text{S}$  fällt schwarzes Cuprisulfid, das in Alkalipolysulfid unter Bildung von  $\text{NH}^4(\text{CuS}^4)$  bzw.  $\text{K}(\text{CuS}^4)$  mit dunkelbrauner Farbe etwas löslich ist. — Rhodankali erzeugt schwarzes Cuprirhodanid, das allmählich in weißes Cuprorhodanid übergeht. — Spez. Rkk.: S. 323.

**Cuprosalze.**  $\text{KOH}$  fällt gelbes Cuprohydroxyd, das beim Erwärmen in rotes  $\text{Cu}^2\text{O}$  übergeht. —  $\text{H}^2\text{S}$  fällt schwarzes  $\text{Cu}^2\text{S}$ . — Cyankaliweißes Cuprocyanid, das sich im Überschuß zu farblosem Kaliumcuprocyanid löst.

**7. Cadmium.**  $\text{KOH}$  fällt weißes Hydroxyd, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels.  $\text{NH}^3$  fällt weißes Hydroxyd, das sich im Überschuß unter Bildung von Komplexsalzen löst. — Ammon- und Alkalicarbonat erzeugen weißes im Überschuß unlösliches basisches Carbonat.  $\text{KCN}$  fällt weißes Cadmiumcyanid, das sich im Überschuß leicht löst und durch  $\text{H}^2\text{S}$  als gelbes  $\text{CdS}$  gefällt wird. —  $\text{H}^2\text{S}$  erzeugt in saurer Lösung gelbes  $\text{CdS}$ , das unlöslich in Schwefelammon ist. Mikrochem. Nachw. S. 322.

**8. Arsen.  $\text{As}^3\text{O}^3$ .**  $\text{H}^2\text{S}$  fällt in stark saurer Lösung gelbes  $\text{As}^3\text{S}^3$ , das sich in Alkalisulfiden, Ammoncarbonat, Alkalien und Ammoniak löst und durch Säure wieder gefällt wird.

$\text{AgNO}^3$  erzeugt in neutralen Lösungen eine gelbe Fällung von  $\text{Ag}^2\text{AsO}^3$ , das sich in  $\text{HNO}^3$  und Ammoniak leicht löst. Magnesiainmischung fällt bei Gegenwart von  $\text{NH}^3$  und  $\text{NH}^4\text{Cl}$  nicht. Erwärmt man eine stark salzsaure Lösung von  $\text{As}^3\text{O}^3$  mit einer solchen von  $\text{SnCl}^4$  in konz.  $\text{HCl}$ , so scheidet sich schwarzes, metallisches As ab.

$\text{As}^3\text{O}^6$ .  $\text{H}^2\text{S}$  reduziert in der Kälte langsam zu  $\text{As}^3\text{S}^3$  und fällt dann das Trisulfid aus, in der Wärme geht die Reaktion schneller. In stark salzsaure Lösung und in der Kälte fällt rasch alles  $\text{As}^3\text{O}^6$  als Pentasulfid, in konz. salzsaure Lösung und in der Wärme fällt ein Gemisch von Tri- und Pentasulfid.  $\text{AgNO}^3$  fällt braunes Arsenat, Magnesiainmischung krystallisiertes Magnesiumammonarsenat, ebenso Ammonmolybdat gelbes Ammonarsenmolybdat. (Analogie mit  $\text{P}^3\text{O}^6$ .) Schärfster Nachweis des As ist der als Arsenwasserstoff nach Marsh-Berzelius. Spez. Rkk.: S. 321.

**9. Antimon.**  $\text{Sb}^{\text{O}^3}$ . Saure Antimonlösungen werden durch  $\text{H}^2\text{O}$  unter Abscheidung von  $\text{SbOCl}$  bzw.  $\text{Sb}^{\text{O}^3}$  gefällt. Alkallauge,  $\text{NH}^3$  und  $(\text{NH}^4)^3\text{CO}^3$  fällen amorphes Oxyhydrat.  $\text{H}^2\text{S}$  fällt orangefarbenes  $\text{Sb}^{\text{S}^3}$ , löslich in Säuren und  $(\text{NH}^4)^3\text{S}$ . Infolge der Löslichkeit des  $\text{Sb}^{\text{S}^3}$  darf die Fällung in nicht zu saurer Lösung vorgenommen werden. Zink fällt metallisches Sb.

$\text{Sb}^{\text{O}^3}$ .  $\text{H}^2\text{S}$  fällt orangefarbenes  $\text{Sb}^{\text{S}^3}$ , löslich in Ammonsulfid. **KJ** wird unter Abscheidung von **J** zersetzt. (Unterschied von  $\text{Sb}^{\text{O}^3}$ .) Bei der Marshschen Probe ergeben Antimonverbindungen einen Spiegel, der sich zum Unterschied von As in Natriumhypochlorit nicht löst. Mikrochem. Nachw. S. 333. Spez. Rkk.: S. 321.

**10. Zinn, Stannosalze.** Alkalien erzeugen weiße Fällungen, die im Überschuß als Stannite leicht löslich sind.

Ammoniak und Ammoncarbonat fällen weißes Hydroxyd, das im Überschuß des Fällungsmittels nicht ganz unlöslich ist.  $\text{H}^2\text{S}$  fällt in nicht zu sauren Lösungen braunes Stannosulfid, das sich in gelbem Ammonsulfid löst;  $(\text{NH}^4)^3\text{SnS}^3$  und bei vorsichtigem Ansäuern als gelbes  $\text{SnS}^2$  ausfällt.  $\text{HgCl}^2$  wird zu  $\text{Hg}^{\text{Cl}^1}$  bzw. **Hg** reduziert.

**Stannisalze** werden durch  $\text{H}^2\text{S}$  als gelbes  $\text{SnS}^2$  gefällt, löslich in Ammonsulfid. Alkallauge fällt  $\text{Sn}(\text{OH})^4$ , löslich im Überschuß.

Mikrochemisch läßt sich **Sn** sicher nachweisen. Siehe S. 333.

**11. Aluminium.** Alkalihydroxyde fällen weißes  $\text{Al}(\text{OH})^3$  löslich im Überschuß zu  $\text{Al}(\text{OK})^3$ .  $\text{NH}^3$  fällt weißes  $\text{Al}(\text{OH})^3$ , nicht löslich im Überschuß. Bei Gegenwart von organischen Oxysäuren (z. B. Wein- oder Zitronensäure) wird die Fällung durch  $\text{NH}^3$  verhindert und das **Al** als komplexes negatives Ion in Lösung gehalten.  $(\text{NH}^4)^3\text{S}$  fällt das Hydroxyd. Sicherster Nachweis als Cäsiumalaun. Siehe S. 334. Spez. Rkk.: S. 321.

**12. Eisen, Ferrosalze.** **KOH** und **NaOH** fällen grünlichweißes  $\text{Fe}(\text{OH})^2$ , das an der Luft schnell in braunes  $\text{Fe}(\text{OH})^3$  übergeht.  $\text{NH}^3$  fällt unvollkommen grünlichweißes Hydroxyd, bei genügend hohem Ammonsalzgehalt in der Flüssigkeit tritt keine Fällung ein. Bei Luftzutritt wird langsam  $\text{Fe}(\text{OH})^3$  gefällt.  $(\text{NH}^4)^3\text{S}$  fällt  $\text{FeS}$ , das in Säuren leicht löslich ist. — Alkalicarbonate fällen weißes  $\text{FeCO}^3$ , das in braunes  $\text{Fe}(\text{OH})^3$  übergeht. Ferrocyankali gibt weißen Niederschlag, Ferricyankali fällt dunkelblaues Ferrocyanid. Rhodankali erzeugt keine Rotfärbung.

**Ferrisalze.**  $\text{NH}^3$  und Alkalihydroxyd fällen braunes  $\text{Fe}(\text{OH})^3$  unlöslich im Überschuß. Alkalicarbonate fällen unter Abspaltung von  $\text{CO}^2$  rotbraunes  $\text{Fe}(\text{OH})^3$ . Alkaliacetate erzeugen in der Wärme braunes basisches Ferriacetat. Rhodankali färbt die saure Lösung blutrot, Kaliumferrocyanid tief dunkelblau unter Bildung von Ferriferrocyanid.  $\text{H}^2\text{S}$  reduziert die sauren Lösungen unter Abscheidung von **S** zu Ferrosalzen.  $(\text{NH}^4)^3\text{S}$  fällt schwarzes  $\text{Fe}^{\text{S}^3}$ , das in Säuren leicht löslich ist. Spez. Rkk.: S. 322.

**13. Titan.** Alkallaugen,  $\text{NH}^3$ ,  $(\text{NH}^4)^3\text{S}$  und Alkalicarbonate fällen weiße, im Überschuß unlösliche Niederschläge aus. Typische

Reaktion: Saure Lösungen von Titan werden durch  $H^2O^2$  tief gelb gefärbt, sehr empfindlich. Sn oder Zn und Säure reduzieren  $TiO^2$  zu violettem  $TiCl^3$ ,  $H^2S$  und  $H^2SO^3$  reduzieren nicht.

**14. Chrom, Chromsalze.**  $NH^3$  fällt graugrünes  $Cr(OH)^3$ , das im Überschuß von  $NH^3$  wenig löslich ist unter Bildung von violett gefärbten Chromammoniakverbindungen, die jedoch durch Kochen völlig zum Hydroxyd zersetzt werden. NaOH und KOH fällen gleichfalls Hydroxyd, das sich im Überschuß zu Chromit löst,  $Cr(OK)^3$ . Bei gleichzeitiger Gegenwart eines Oxydationsmittels ( $H^2O^2$ ) geht dieses in Chromat über.  $(NH^4)^2S$  und  $(NH^4)^2CO^3$  fällen das Hydroxyd. Alkaliacetate ergeben beim Kochen keine Fällung. Ist jedoch gleichzeitig Al und Fe zugegen, so fällt ein Teil des Cr aus; ist Cr in größerer Menge vorhanden, so wird die quantitative Fällung von Fe und Al gehindert.

**Chromate.** S. auch S. 334 und spez. Reaktionen S. 325.

**15. Mangan.**  $(NH^4)^2S$  fällt fleischfarbiges  $MnS$ , leicht löslich in Säuren. Alkalihydroxyd erzeugt eine Fällung von weißem  $Mn(OH)^2$ , das durch Oxydation braun wird.  $NH^3$  fällt bei genügender Gegenwart von Ammonsalzen keinen Niederschlag. Beim Stehen an der Luft geht das in der Flüssigkeit vorhandene  $Mn(OH)^2$  in die schwer lösliche manganige Säure über und scheidet sich in braunen Flocken aus.  $NH^3$  und  $H^2O^2$  fällt Mangansalzlösungen sofort. Ammoncarbonat und Alkalicarbonate fällen weißes Carbonat. Beste und sicherste Manganreaktion ist Salpeter-Sodaschmelze und der Nachweis als Permanganat. S. auch S. 334 und spez. Reaktionen.

**16. Zink.**  $(NH^4)^2S$  fällt weißes  $ZnS$ , leicht löslich in Mineralsäuren.  $H^2S$  fällt in mineral-saurer Lösung kein  $ZnS$ , dagegen in schwach essigsaurer und acetathaltiger Lösung.  $NH^3$ , NaOH und KOH fällen  $Zn(OH)^2$ , leicht löslich im Überschuß zu  $Zn(OK)^2$ . Alkalicarbonate fällen weißes Carbonat, löslich in Ammonsalzen.  $K^+Fe(CN)^4$  fällt weißes Ferrocyanzink, unlöslich in HCl.

**17. Nickel.**  $H^2S$  fällt nur schwach essigsäure und acetathaltige Lösungen als  $NiS$ . Das gefällte  $NiS$  ist in verdünnter HCl schwer löslich, leicht in stärkerer  $HNO^3$  oder Königswasser.  $(NH^4)^2S$  fällt schwarzes  $NiS$ , das sehr leicht in kolloider Lösung bleibt. Durch schwaches Ansäuern mit Essigsäure und Kochen fällt alles  $NiS$ . NaOH fällt apfelgrünes  $Ni(OH)^2$ .  $NH^3$  fällt ein grünes basisches Salz, das sich im Überschuß mit blauer Farbe zu Nickelammonkomplexsalzen löst.

Sicherste Reaktion: Fällung als Nickeldiacetyldioxim. S. auch S. 335 und spez. Reaktionen S. 323.

**18. Kobalt.**  $H^2S$  und  $(NH^4)^2S$  verhalten sich wie beim Nickel. NaOH fällt blaues bis rötliches Hydroxyd.  $NH^3$  bewirkt Fällung eines blauen basischen Salzes, das sich in Ammonsalzen und  $NH^3$  mit braunroter Farbe löst. Mikrochem. Nachw. S. 335. Spez. Bk.: S. 322.

**Erdalkalien.** Sie werden nicht gefällt durch  $H^2S$ ,  $(NH^4)^2S$  und  $NH^3$ . Alkalicarbonate und Ammoncarbonat fällen die Carbonate, Alkaliphosphate die Phosphate, Oxalate die entsprechenden Oxalate. Alle sind leicht löslich in Mineralsäuren.

**19. Calcium.**  $H^2SO^4$  fällt in conc. Lösungen  $CaSO^4 + 2H^2O$  in typischen Krystallen. Gipswasser erzeugt keine Fällung (Unterschied von Sr und Ba). Ammonchromat fällt die Lösungen nicht.  $CaCl^2$  und  $Ca(NO^2)^2$  sind leicht löslich in absolutem Alkohol. Spez. Bkk.: S. 322.

**20. Strontium.**  $H^2SO^4$  fällt nicht zu sehr verdünnte Lösungen. Gipswasser erzeugt eine Trübung. Ammonchromat fällt in conc. Lösungen in  $H^2O$  lösliches  $SrCrO^4$ . Das Nitrat ist unlöslich in Alkohol.

**21. Barium.** Verdünnte  $H^2SO^4$  und Gipswasser fallen in sehr verdünnten Lösungen  $BaSO^4$ . Ammonchromat fällt gelbes Bariumchromat, unlöslich in  $H^2O$  und verdünnter Essigsäure, leicht löslich in Mineralsäuren. Natriumfluosilikat fällt typische Krystalle von Bariumfluosilikat.

**22. Magnesium.**  $NH^3$  und  $(NH^4)^2CO^3$  fallen bei Gegenwart von Ammonsalzen keinen Niederschlag.  $KOH$ ,  $Ba(OH)^2$  und  $Ca(OH)^2$  fallen bei Abwesenheit von Ammonsalzen  $Mg(OH)^2$ . Sicherste Reaktion: Fällung als Magnesiumammonphosphat durch Natrium- oder Ammonphosphat in ammonsalzhaltiger und stark ammoniakalischer Lösung. Krystalliner Niederschlag.

**Alkalimetalle.** Sie werden durch die üblichen Reagenzien nicht gefällt und zeigen nur einige typische mikrochemische Reaktionen. Einfachster und sicherster Nachweis ist durch Spektralanalyse zu führen.

**23. Kalium.** Platinchlorid fällt in conc. Lösungen gelbe Oktaeder des Kaliumplatinchlorids. Mikrochem. Nachw. S. 336.

Perchlorsäure fällt in conc. Lösungen krystallines  $KClO^4$  in  $H^2O$  schwer löslich. Verdünnte Lösungen werden mit Perchlorsäure abgedampft und mit perchlorsäurehaltigem Alkohol aufgenommen, wobei das  $KClO^4$  zurückbleibt. Natriumkobaltnitrit fällt aus neutraler oder schwach saurer Lösung gelbes Kaliumkobaltnitrit.

**24. Natrium.** Gelbe Flammenfärbung.

Typische Fällungsreaktionen fehlen. Einige mikrochemische Reaktionen gestatten den Nachweis auf nassem Wege zu führen. Mikrochem. Nachw. S. 336.

**25. Lithium.** Typisch die rote Flammenfärbung. In nicht zu verdünnten Lösungen entstehen durch Natriumphosphat oder Ammoncarbonat Fällungen der entsprechenden schwer löslichen Lithiumsalze. Lithiumchlorid ist leicht löslich in einem Gemisch gleicher Teile Äther und Alkohol und kann hiermit aus dem Gemisch der Alkalichloride extrahiert werden.

#### Reaktionen der Säuren.

**1. Schwefelsäure.**  $BaCl^2$  und Bleiacetat fallen in Säuren unlösliche Sulfate, die die Heparprobe geben. Spez. Rk.: S. 327.

**2. Schweflige Säure.** Beim Erwärmen mit  $HCl$  Geruch nach  $SO^2$ , ohne Abscheidung von S. Jod- und  $KMnO^4$ -Lösungen werden entfärbt.  $Zn$  und  $HCl$  reduzieren zu  $H^2S$ , kenntlich am Geruch.

**BaCl<sup>2</sup>** fällt in neutralen Lösungen einen weißen Niederschlag, leicht löslich in Säuren. **AgNO<sup>3</sup>** erzeugt in neutralen Lösungen weiße Fällung, leicht löslich in Säuren und **NH<sup>3</sup>**.

**3. Thioschwefelsäure.** **KMnO<sup>4</sup>**- und Jodlösungen werden entfärbt. **HCl** scheidet **S** und **SO<sup>2</sup>** ab. **AgNO<sup>3</sup>** erzeugt in neutralen Lösungen weißen Niederschlag, löslich im Überschuß der Thiosulfatlösung, beim Kochen unter Abscheidung von **Ag<sup>2</sup>S** schwarz werdend. Beim Erwärmen mit **KCN** und **NaOH** bildet sich **KCNS**, das mit Ferrichlorid nach dem Ansäuern blutrote Färbung ergibt. Spez. Rk.: S. 327.

**4. Schwefelwasserstoff.** Typischer Geruch, Bleiacetatpapier wird geschwärzt. In Säure lösliche Sulfide werden beim Erwärmen mit **HCl** zersetzt. Unlösliche Sulfide ergeben Heparprobe und nach der Salpetersäureaschmelze oder dem Erwärmen mit Königswasser Sulfate. Bariumchlorid fällt Alkalisulfidlösungen nicht, **AgNO<sup>3</sup>** und Bleiacetat schwarz. Nitroprussidnatrium erzeugt Violettfärbung. Spez. Rk. S. 327.

**5. Perschwefelsäure.** Alle Alkalipersulfate zerfallen beim Erwärmen in wässriger Lösung in Sulfat und **O<sup>2</sup>**. Die Lösungen machen aus **KJ** langsam Jod frei. **AgNO<sup>3</sup>** fällt schwarzes **Ag<sup>2</sup>O<sup>3</sup>**, Lösungen von Mangan-, Nickel- und Bleisalzen werden auf Zusatz von Alkali als schwarze Peroxyde gefällt.

**6. Salzsäure.** **AgNO<sup>3</sup>** gibt weißen Niederschlag, löslich in **NH<sup>3</sup>**, **Na<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>** und **KCN**. Mit Superoxyden und **H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>** wird **Cl<sup>2</sup>** entwickelt. Mit Chromsäure bildet sich flüchtiges **CrO<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup>**. S. auch S. 325.

**7. Chlorsäure.** **AgNO<sup>3</sup>** und **BaCl<sup>2</sup>** ergeben keine Fällungen. Beim Erwärmen mit **HCl** entsteht **Cl<sup>2</sup>**. Naszierender **H** und Ferrosalze reduzieren zu Chloriden. Beim trocknen Erhitzen Abspaltung von **O<sup>2</sup>**.

**8. Perchlorate.** **AgNO<sup>3</sup>** und **BaCl<sup>2</sup>** fallen nicht, Perchlorate werden durch naszierenden **H** und Ferrosulfat nicht reduziert. Reduktion erfolgt durch Glühen mit **CaCO<sup>3</sup>**. Typische Mischkristalle mit **KMnO<sup>4</sup>**.

**9. Hypochlorite.** Beim Ansäuern Chlorbildung, aus **KJ** wird **J** ausgeschieden. Bleiacetat fällt in alkalischen Lösungen braunes **PbO<sup>2</sup>**. **AgNO<sup>3</sup>** fällt weißes **AgCl** unter gleichzeitiger Bildung von **AgClO<sup>2</sup>**.

**10. Jodwasserstoff.** **AgNO<sup>3</sup>** fällt in saurer Lösung gelblichweißes **AgJ**, schwer löslich in **NH<sup>3</sup>**, leicht in **Na<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>** und **KCN**. **K<sup>2</sup>Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>** macht Jod frei, ebenso Chlorwasser. Jod löst sich in Chloroform mit violetter Farbe und färbt Stärkelösungen blau. Bleiacetat fällt gelbes **PbJ<sup>2</sup>**, **HgCl<sup>2</sup>** rotes **HgJ<sup>2</sup>**. Spez. Rk.: S. 326.

**11. Jodsäure.** **KJ** + **H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>** machen **J** frei. **AgNO<sup>3</sup>** fällt weißes, in **H<sup>2</sup>O** schwer lösliches **AgJO<sup>3</sup>**; **BaCl<sup>2</sup>** in Wasser wenig, in **HCl** leicht lösliches **Ba(JO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>**. Zinkstaub reduziert in alkalischen Lösungen zu Jodid.

**12. Bromwasserstoff.** **AgNO<sup>3</sup>** fällt gelbliches **AgBr**, schwer löslich in **NH<sup>3</sup>**, leicht in **Na<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>** und **KCN**. Oxydationsmittel z. B. **Cl<sup>2</sup>** machen **Br** frei. Spez. Rk.: S. 325.

**13. Bromsäure.**  $\text{AgNO}^3$  fällt weißes  $\text{AgBrO}^3$ , fast unlöslich in  $\text{HNO}^3$ , löslich in  $\text{NH}^3$ . Reduktionsmittel reduzieren zu Bromid.

**14. Cyanwasserstoff.** Verdünnte  $\text{H}^3\text{SO}^4$  macht aus löslichen Cyaniden typisch riechendes  $\text{HCN}$  frei.  $\text{AgNO}^3$  fällt weißes  $\text{AgCN}$ , löslich in  $\text{KCN}$ ,  $\text{NH}^3$  und  $\text{Na}^3\text{S}^2\text{O}^3$ . Beim Erwärmen mit  $\text{FeSO}^4\text{-FeCl}^3$  und  $\text{KOH}$  bildet sich  $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CN})^6$ , das beim Ansäuern eine tiefblaue Färbung von Berliner Blau gibt. Beim Erwärmen mit  $(\text{NH}^4)^3\text{S}$  bildet sich  $\text{KCNS}$ , das beim Ansäuern und bei Zusatz von  $\text{FeCl}^3$  eine blutrote Färbung ergibt.

**15. Ferrocyanwasserstoff.**  $\text{AgNO}^3$  fällt weißen Niederschlag, löslich in  $\text{KCN}$  Ferrisalze ergeben in der sauren Lösung Blaufärbung, mit Kupfersalzen Rotbraunfärbung.

**16. Ferrieyanwasserstoff.**  $\text{AgNO}^3$  fällt einen orangeroten Niederschlag, leicht löslich in  $\text{NH}^3$ , unlöslich in  $\text{HNO}^3$ . Ferrosalze ergeben in saurer Lösung Blaufärbung bzw. Fällung, Ferrisalze ergeben Braunfärbung.

**17. Rhodanwasserstoff.**  $\text{AgNO}^3$  fällt weißes  $\text{AgCNS}$ , schwer löslich in  $\text{NH}^3$ , unlöslich in  $\text{HNO}^3$ . Ferrisalze erzeugen in saurer Lösung Rotfärbung, die durch Äther ausschüttelbar ist und auf Zusatz von Alkali oder Natriumacetat verschwindet. Mit  $\text{Zn}$  und  $\text{H}^3\text{SO}^4$  Entwicklung von  $\text{H}^3\text{S}$ .

**18. Salpetersäure.** Ferrosalze ergeben beim Mischen mit der Nitratlösung und Unterschichten mit conc.  $\text{H}^3\text{SO}^4$  an der Berührungszone einen braunen Ring. — Diphenylamin in conc.  $\text{H}^3\text{SO}^4$  wird blau gefärbt. Nitrate werden durch naszierenden  $\text{H}$  zu Ammoniak reduziert. S. auch S. 326 und 337.

**19. Salpetrige Säure.** Sie ergibt neben den Reaktionen der  $\text{HNO}^3$  die folgenden. Aus Jodkalllösungen wird  $\text{J}$  abgeschieden, Kaliumpermanganatlösung wird entfärbt,  $\text{H}^3\text{SO}^4$  zersetzt unter Bildung brauner Dämpfe. Spez. Rk.: S. 326.

#### 20. Phosphorsäuren.

**Orthophosphorsäure.**  $\text{AgNO}^3$  fällt in neutraler Lösung gelbes  $\text{Ag}^3\text{PO}^4$ , leicht löslich in Säuren. Ammonmolybdat fällt aus  $\text{HNO}^3$  saurer Lösung bei gelindem Erwärmen gelbes Ammonphosphormolybdat, unlöslich in Säure, leicht löslich in  $\text{NH}^3$ , in dieser Lösung wird durch Magnesiamischung krystallines Magnesiumammonphosphat gefällt.

In ammoniakalischen Phosphatlösungen entsteht durch Magnesiamischung sofort die krystalline Fällung von  $\text{Mg}(\text{NH}^4)\text{PO}^4$ . Spez. Rk.: S. 326.

**Metaphosphorsäure.**  $\text{AgNO}^3$  fällt weißes  $\text{AgPO}^3$ , löslich in  $\text{HNO}^3$  und  $\text{NH}^3$ . Magnesiasalze und Ammonmolybdat erzeugen keine Fällung. Beim Kochen einer Metaphosphatlösung mit  $\text{H}^3\text{O}$  und  $\text{HNO}^3$  bildet sich  $\text{H}^3\text{PO}^4$ . — Eiweißlösungen werden durch Metaphosphorsäure gefällt.

**Pyrophosphorsäure.**  $\text{AgNO}^3$  ergibt weiße, käsige Fällung löslich in  $\text{HNO}^3$  und  $\text{NH}^3$ .  $\text{BaCl}^2$  eine weiße amorphe Fällung löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure. Ammonmolybdat wird in der Kälte nicht gefällt, beim Kochen entsteht gelbes Ammonphosphormolybdat.

Durch Kochen mit  $H^2O$  gehen die Pyrophosphate in Orthophosphate über.

**21. Phosphorige Säure.**  $AgNO^3$  erzeugt anfangs weiße Fällung, die beim Kochen schwarz wird unter Ausscheidung von  $Ag$ .  $HgCl^2$  wird beim Erwärmen zu  $Hg^4Cl^2$  bzw.  $Hg$  reduziert.  $H^2SO^4$  und  $Zn$  reduzieren zu typisch riechendem  $PH^3$ , der mit smaragdgrüner Flamme brennt;  $HNO^3$  oxydiert zu  $H^3PO^4$ . Beim Kochen mit  $KOH$  entsteht  $K^3PO^4$ .

## B. Spezifische Nachweise.

(Prof. Dr. F. Feigl - Wien.)

Spezifische Nachweise können durch die Verwendung bestimmter zumeist organischer Reagenzien und durch die Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen erzielt werden; sie ermöglichen die Erkennung zahlreicher Verbindungen ohne vorhergehende Entfernung von Begleitstoffen durch besondere Trennungsoperationen; ihre Anwendung ist vor allem im Verlaufe des systematischen Analysenganges zur Vornahme von Identitätsprüfungen empfehlenswert, desgleichen sind spezifische Reaktionen häufig für die Lösung mikrochemischer Aufgaben, insbesondere solcher der „Spurensuche“ geeignet. Im Hinblick auf eine praktische Anwendung wird von spezifischen Reaktionen außer einer Beschränkung auf möglichst wenig Stoffe noch eine weitgehende Empfindlichkeit verlangt. Über den analytischen Wert spezifischer Reaktionen entscheidet daher neben ihrer Eindeutigkeit noch die Erfassungsgrenze, d. s. die  $\mu g$  eines Stoffes, die im jeweiligen Reaktionsvolumen noch eindeutig nachgewiesen werden können.

In der nachfolgenden Übersicht spezifischer Reaktionen kennzeichnen die in eckiger Klammer stehenden Buchstaben die Art der Durchführung des Nachweises. F = Farbreaktion, Fl = Fällungsreaktion, T = Tüpfelreaktion. Die Zahlen vor dem Buchstaben zeigen die für reine Lösungen gültigen Erfassungsgrenzen in  $\mu g$  (0,001 mg) an; der Exponent der Buchstaben bezeichnet das angewendete Flüssigkeitsvolumen. (Bei Tüpfelreaktionen stets 0,05 ccm.)

Jene Elemente, die einen Nachweis weitgehend beeinträchtigen, sind mit Symbolen und vorgesetzten Minuszeichen in Klammer gesetzt; bemerkt sel, daß aber auch größere Mengen scheinbar ganz indifferenten Stoffe, die Empfindlichkeit von Nachweisen mitunter weitgehend herabsetzen können.

Sonstige Abkürzungen: Abschg. Abscheidung; Ae. Äther; alk. alkalisch; alkoh. alkoholisch; am. ammoniakalisch; anges. angesäuert; Anw. Anwesenheit; Empfdl. Empfindlichkeit; Fbg. Färbung; Flg. Fällung; Filtr. Filtration; gl. gleich; ges. gesättigt; h. heiß; impr. imprägniert; krist. kristallinisch; Lsg. Lösung; Ndg. Niederschlag; nt. neutral; od. oder; s. sauer; Tr. Tropfen; u. und; v. von; verd. verdünnt; Vol. Volumen.

Die Mehrzahl der angeführten Spezialreagenzien sind bei den Firmen Kahlbaum-Schering, Lautenschläger, Merck und Schuchardt erhältlich.

### Kationen.

**Aluminium.** I. (Innerhalb der 3. Gruppe) 5 ccm nt. od. s. Lsg. + 1 ccm 0·1%ig filtrierte Lsg. von Alizarin-S., dann  $\text{NH}^3$ -Zusatz bis Rotfärbung, aufkochen + verd. Essigs: Rotfbg. od. Ndg.<sup>1)</sup> (— viel Cr, — Zr; Fe durch Zitronensäure maskierbar). 0·5 [Fl<sup>8)</sup>; 1 : 10 000 000.

II. Nt. od. essigs. Lsg. + alkoh. Morin od. Morinsulfosäure: Fluoreszenz<sup>2)</sup>. (Bei Anw. v. Metallen, die Flgl. geben: Filtr. durch Pukallkerze.) 0·04 [F<sup>3)</sup>]; 1 : 125 000 000.

**Ammonium.** I. Mit Lauge abdest.  $\text{NH}^3$  in alk. Neblerreagens geleitet: gelbb. Ndg. od. Fbg.<sup>4)</sup> 4·0 [F<sup>100)</sup>]; 1 : 25 000 000.

II. Mit Lauge entbundenes  $\text{NH}^3$  in 1 Tr. nt. Mn ( $\text{NO}^3$ )<sup>2</sup>— $\text{AgNO}^3$ -Lsg. aufgefangen: schwarzer Ndg. od. Fbg.<sup>5)</sup> 0·005 [T]; 1 : 5 000 000.

**Antimon.** I. Schwach s., tartrathaltige Sb (III)-Lsg. + Pyrogallol: weißer moireartig. Ndg.<sup>6)</sup>. (— Bi); 23 [Fl<sup>8)</sup>]; 1 : 217 000.

II. 1 ccm 0·01%ig. Rhodamin-B-Lsg. + 1 Tr. salzs. mit  $\text{NaNO}^2$  versetzter Lsg.: Umfbg. von Hellrot nach Violett<sup>7)</sup> 0·2 [T]; 1:100 000.

**Arsen.** I. Feste Probe mit entwässertem Natrium-Formiat gemischt, im einseitig geschlossenen Verbrennungsrohr (20 cm) auf 400° erhitzt; entstehendes Gas durch Marsh-Röhrchen geleitet. (— Se); Arsen Spiegel bei 0·001 mg As.<sup>8)</sup>.

II. Arseniate mit s. ( $\text{NH}^4$ )<sup>3</sup>  $\text{MoO}^4$ -Lsg. und  $\text{SnCl}^4$ -Lsg. versetzt, erwärmt und mit Amylalkohol ausgeschüttelt: Blaufbg.<sup>9)</sup> (—  $\text{P}^2\text{O}^5$ , —  $\text{SiO}^2$ ); 5 [F<sup>8)</sup>]; 1 : 1 000 000.

**Barium.** 1 Tr. nt. Lsg. auf quant. Filtr. + je 1 Tr. Na-Rhodizonat u. verd.  $\text{HCl}$ : Roter Ndg.<sup>10)</sup> Innerhalb der Erdalkali- u. Alkaligruppe spezifisch. 0·25 [T]; 1 : 200 000.

**Beryllium.** I. Alk. Lsg. + einige Tropfen einer verd. Lsg. von Chinalizarin in Alkalilauge: Blaufbg.<sup>11)</sup> (— viel Fe; farbige Kationen mit KCN entfärben); 0·5 [F<sup>1)</sup>]; 1 : 2 000 000. Bei Gegenwart von Mg (und Abwesenheit von Al) Verwendung einer am. Chinalzarinlösung und Zerstörung des Mg-Lackes durch Bromwasser. 0·1% Be in Mg-Metall.

II. 1 Tr. alk. 0·025%ig. p-Nitrobenzol-azo-orcin-Lsg. auf Filter + 1 Tr. Probelsg.: Orangerotfbg.<sup>11a)</sup> 0·2 [T]; 1:200 000. (Bei Anw. von Ni, Co, Cu, Zn, Cd u. Ag Zusatz von KCN).

**Blei.** I. Nt.-Lsg. + KCN + Lsg. von Dithizon (Diphenylthiocarbazon) in  $\text{CCl}^4$  geschüttelt: Rotfbg.<sup>12)</sup> der  $\text{CCl}^4$ -Schichte; 0,1 [T]; 1 : 500 000.

II. 1 Tr. Lsg. auf Tüfpelpapier + 3 n-Lauge + Brom-Wasser + 2 Tr. 5%ig.  $\text{NH}^3$ , durch Fächeln über Flamme  $\text{NH}^3$  vertreiben + 1 Tr. essigs. Benzdinlsg.: Blaufbg.<sup>17)</sup> (— Mn, — Ce, — Tl): 1 [T]; 1 : 50 000.

**Cadmium.** I. Feste Probe (0·1 g) vermischt mit 0·1 g Reduktionsmittel im einseitig geschlossenen Röhrchen erhitzt; elementares Cd scheidet sich an kalten Stellen als schwarzes Metallsublimat ab<sup>12</sup>). Nach Abkühlen Überführung des Metallbeschlages in CdS durch Einführung eines Schwefelkristalles und neuerliches Erhitzen (— Hg, — As). Red.-Mittel für Oxyde: Eisenspat, für Sulfide: Holzkohle, für Silikate:  $K^2C^2O^4$ . Erfassungsgr.: 0·002—0·0002 mg Cd.

II. S., nt. od. alk. Lsg. + 1 Tr. 10%ig. NaOH + 1 Tr. 10%ig. KCN + 1 Tr. 0·1% alkoh. Lsg. von Dinitro-diphenylcarbazid + 2 Tr. 40%ig. Formaldehyd-Lsg.: Blaugrüne Fllg. od. Fbg.<sup>14</sup>) 0·8 [T]; 1:62 000.

**Calcium.** Nt. od. essigs. Lsg. +  $(NH^4)^2Fe(CN)^6$ : weißer Kryst. Nd g.<sup>15</sup>) (— Mg; spezifisch in der Erdalkaligruppe bei Abwesenheit großer Ba-Mengen); bei Zusatz des gl. Vol. Alk. 1·0 [Fl<sup>1</sup>]; 1:1 000 000.

**Cer.** I. Lsg. nach Zusatz von NaOH aufgekocht, filtriert, gewaschen und mit essigs. Benzidinlsg. angetüpfelt: Blaufbg.<sup>16</sup>) (— Mn, — Co, — Ti, —  $CrO^4$ ); 2 [F<sup>100</sup>]; 1:50 000 000.

II. 1 Tr. Lsg. + 1 Tr. 3%ig.  $H^2O^2$  + 1 Tr. verd.  $NH^3$ : Gelbe Fbg. od. Fllg.<sup>17</sup> (bei Anw. von Fe Tartrat zusetzen). 0·35 [T]; 1:143 000.

**Eisen.** Außer den bekannten spez. Rkk. mit  $K^4Fe(CN)^6$  und  $K^2Fe(CN)^6$  (S. 315) sind die folgenden verwendbar. I. Lsg. + Hydrazinsulfat + gesättigte alkoh. Lsg. von Dimethylglyoxim +  $NH^3$  versetzt und einige Min. gekocht: Rosa fbg.<sup>18</sup>) (— Co, — Cu); 0·05 [F<sup>10</sup>]; 1:165 000 000.

II. S. Lsg. v.  $Fe^{+++}$  + CNS': Rotfärbg.; durch Ae. ausschüttelbar, auch bei Gegw. von Co. (— F, —  $P^2O^6$ , — organ. Oxysäuren, — Nitrite — viel Hg(2)-Salze).

III. S. Lsg. v.  $Fe^{+++}$  + s. Lsg. v.  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl +  $Na^2SO^3$ : Rot fbg.<sup>19</sup>) 0·2 [F<sup>1</sup>]; 1:5 000 000.

**Hydrazin.** 1 Tr. Lsg. + 1 Tr. Salicylaldehyd-Lsg. (5 g Salicylaldehyd in 600 ccm  $H^2O$  + 20 ccm 50%ig. Essigs. heiß gelöst): weiße Fllg.<sup>21</sup>); 0·1 [T]; 1:500 000.

**Hydroxylamin.** 1 Tr. Salicylaldehyd-Lsg. (Bereitung: s. Hydrazin) + 1 Tr. Lsg. + 2 Tr. Cu-acetat-Lsg. (5 g in 150 ccm  $H^2O$  + 1—2 ccm 50%ig. Essigs.): Hellgelbe Fllg.<sup>22</sup>) 1 [T]; 1:50 000.

**Kallium.** I. 1 Tr. nt. od. essigs. Lsg. + 1 Tr. 0·05%ig.  $AgNO^3$ -Lsg. + festes Natrium-Kobaltinitrit: gelber Kryst. Nd g.<sup>23</sup>) (— Li, — Ti, —  $NH^4$ ); 1 [T]; 1:50 000.

II. 1 Tr. nt. Lsg. auf Filterpapier + 1 Tr. 1%ig. Na-Dipyridylamin-Lsg. in 0,1 n- $Na^2CO^3$ -Lsg.: orangefarbene Fbg.<sup>24</sup>), die gegenüber 2 n-HCl stabil ist (— Schwermetalle, — Erdalkalien — Rb, — Cs, —  $NH^4$ ); 3 [T]; 1:10 000.

**Kobalt.** S. Lsg. + ges. KCNS-Lsg. mit Ae + Aceton ausgeschüttelt: Blaufbg. (— Fe); 6 [F<sup>4</sup>]; 1:800 000; bei Anw. von Fe Zusatz von KF od.  $H^2PO^4$ .

**Kupfer.** I. Schwach am. Lsg. + alkoh. Lsg. von Benzoin oxim: grüner Ndg.<sup>24</sup>) (bei Anw. v. durch  $\text{NH}^+$  fällt. Ionen: Seignettesalzzusatz); 25 [Fl<sup>8</sup>]; 1 : 200 000.

II. Auf quantit. Filter wird 1 Tr. Probelsg. gebracht, über  $\text{NH}^+$  geräuchert und mit 1 Tr. einer alkoh. Lsg. von Rubeanwasserstoffsäure angetüpfelt: Schwarzfbg.<sup>25</sup>) (— Ni, — Co, — Ag); 0,05 [T]; 1 : 1 000 000.

**Magnesium.** I. Nt. Lsg. + einige Tr. frisch bereiteter Lsg. von Chinalizarin in 1 n-NaOH: Blaufbg.<sup>27</sup>) bei sehr kleinen Mg-Mengen Lsg. von 10–20 mg Chinalizarin in 100 ccm Alk.; 1 : 1 000 000. (— Be).

II. Nt. Lösg. + einige Tr. alk. Lsg. v. Diaminreinblau od. p-Nitrobenzol-azo- $\alpha$ -naphthol: Blauer Ndg. bzw. Fbg.<sup>28</sup>) 0·2 [F<sup>1</sup>]; 1 : 5 000 000. Bei Gegenwart v. Cu, Co, Ni Zusatz v. KCN. Spezifisch neben den Erdalkalien (Grenzwerte der Empfdl. neben anderen Metallen vgl. Originalliteratur).

III. Identifizierung v.  $\text{MgNH}^+\text{PO}^+$ . Übergießen mit alkoh. alk. Diphenylcarbazid lsg. u. Waschen mit h. Wasser: Rotviolettfg.<sup>29</sup>).

**Mangan.** I. S. Lsg. + 1 Tr. ges.  $\text{CuSO}^+$ -Lsg. + 0·2 g  $\text{KBrO}^+$  + 0·3 g  $\text{KBr}$  +  $\text{KOH}$  kochen: Violettfg.<sup>31</sup>) (— Cr); 3 [F<sup>10</sup>]; 1 : 2 000 000.

II. Nt. Lsg. + festes  $\text{NaJO}^+$  + 1 ccm 2 n-Essigs. mit 0,5%ig. Lsg. v. Tetrabase (Tetramethyldiaminodiphenylmethan) in  $\text{CHCl}^+$  ausschütteln: Blaufbg.<sup>32</sup>) (— Cr). Bei Anw. v. Fe Zusatz v.  $\text{KF}$ . 0·005 [F<sup>1</sup>]; 1 : 200 000 000.

III. 1 Tr. Lsg. auf quant. Filter + je 1 Tr. NaOH und Benzidinacetat: Blaufbg.<sup>16</sup>) (— Co, — Ce, — Tl (3), — Oxydationsmittel); 0·15 [T]; 1 : 333 000.

**Molybdän.** Nt. Lsg. mit einigen Körnchen Kalium-Xanthogenat versetzt und mit  $\text{HCl}$  od.  $\text{H}^+\text{SO}^+$  anges.: Rotblauer Ndg. bzw. Fbg.<sup>33</sup>), mit Ae,  $\text{CS}^+$  od.  $\text{CHCl}^+$  ausschüttelbar (— viel  $\text{WO}^+$ , die durch Weinsäure in Lsg. gehalten werden kann); 0·64 [F<sup>1</sup>]; 1 : 1 500 000.

**Natrium.** 1 Tr. nt. Lsg. + 8 Tr. Zink-Uranyl-Acetat. Lsg. (Bereitung vgl. Originalarbeit): gelber, kryst. Ndg.<sup>35</sup>). 12·5 [T]; 1 : 4000.

**Nickel.** Am. Lsg. + alkoh. Dimethylglyoxim: roter Ndg. <sup>36</sup>) (— Oxydationsmittel); bei Anw. v. Fe Zusatz v. Tartrat. 1 : 400 000. Bei Gegenwart v. viel Co od. Co u. Fe Zusatz v. KCN,  $\text{H}^+\text{O}^+$  u.  $\text{CH}^+\text{O}$  vor dem Reagenszusatz <sup>37</sup>).

**Palladium.** I. S. Lsg. + 1%ig. Dimethylglyoxim-lsg.: gelber Ndg.<sup>38</sup>) (— Au).

II. Lsg. + alkoh.  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol: rotbrauner Ndg.<sup>39</sup>) (spezifisch in der Pt-Gruppe); 1 [Fl<sup>11</sup>]; 1 : 1 000 000.

III. Schwach s. Lsg. auf mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin impr. Tüfelpapier: Violetter Fleck <sup>40</sup>) (— Ag, Au,  $\text{Cu}^+$ ); 0·005 [T]; 1 : 10 000 000. Nachweis neben Ag u. Au vgl. Originalarbeit.

**Platinmetalle.** I. 1 Tr. Lsg. auf ausgeglühtes Asbestpapier aufbringen, ausglühen und nach Erkalten im  $H^2$ -Strom halten. Aufglühen<sup>41</sup>). 0·01  $\mu$ g Pd oder 0·04  $\mu$ g Pt in 0·04 ccm.

II. 10 ccm 1 $\frac{1}{2}$ %ig. Ni-Acetat-Lsg. + 1 ccm ges.  $NaH^2PO^2$ -Lsg. + 1 ccm nt. od. schwach s. Lsg.; nach 2 bis 30 Min. langem Erwärmen im Wasserbad: Abschdg. von metallischem Ni<sup>31</sup>) (Blindversuch); 0·0025 [Fil<sup>1</sup>]; 1:400 000 000.

**Quecksilber.** I. Nt. Lsg. + 1%ig. alkoh. Diphenylcarbazid: Violettfbg.<sup>42</sup>) (—  $CrO^4$ , —  $MoO^4$ , —  $VO^3$  — viel Cl oder Br); 1:100 000. Störung durch Fe u. Cu kann durch Zusatz von  $HNO^3$  aufgehoben werden unter Herabsetzung der Empfdl. auf 1:10 000. Bei Anw. v.  $MoO^4$  Zusatz von  $H^2C^2O^4$ .

II. Elektrolyse der nt. Lsg. unter Verwendung einer Al-Kathode: A n d e r L u f t A b s c h e i d u n g v o n  $Al^2O^3$ <sup>43</sup>) 0·1  $\mu$ g in 100 ccm.

**Silber.** I. Lsg. + einige Tr.  $Mn(NO^3)^2$  + 1–2 Tr.  $NH^3$ : Dunkel fbg.<sup>44</sup>) (— Hg, — Pd. — Oxydationsmittel; Metalle mit farbigen Hydroxyden stören bei kleinen Ag-Mengen). Weit empfindlicher als die AgCl-Reaktion. (Als Tüpfelreaktion: 2  $\mu$ g Ag in 0·025 ccm).

II. Nt. od. schwach s. Lsg. + acetone Lsg. von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin: Rotvioletter Ndg.<sup>45</sup>), bei sehr kleinen Ag-Mengen Ausschütteln mit  $CCl^4$ : an der Grenzschichte Abschdg. eines rotvioletten Häutchens (— Hg); 1 [Fil<sup>6</sup>]; 1:5 000 000.

III. 1 ccm 5·5 $\frac{1}{2}$ %ig.  $HgCl^2$ -Lsg. + 2 ccm gepufferter  $NaH^2PO^2$ -Lsg. (50 ccm mol.  $NaH^2PO^2$  + 3·4 ccm  $\frac{1}{11}$  mol.  $H^2PO^4$  + 16·6 ccm  $KH^2PO^4$  in 200 ccm) + 20 ccm Lsg.; nach einigen Minuten K a l o m e l - A b s c h d g .<sup>46</sup>); 0·02 [Fil<sup>20</sup>].

**Strontium.** 1 Tr. Lsg. auf mit  $K^2CrO^4$  imprägniertes Filterpapier bringen u. mit Na-rhodizonat-Lsg. antüpfeln: Braunrot fbg.<sup>10</sup>) (— viel Ba). 3·9 [T]; 1:12800.

**Thallium.** 100 ccm Tl (3) Lsg. + KOH filtrieren und am Filter mit essigs. Benzidin antüpfeln<sup>16</sup>): Blaufärbung (— Ce, — Mn, — Co. — Oxyd.- und Red.-Mittel); 93 [T<sup>100</sup>]; 1:1 070 000.

**Uran.** Erwärmung eines mit  $NH^3$  erzeugten Ndg. mit  $(NH^4)^2CO^3$ , filtr., neutralisieren +  $K^4Fe(CN)^6$ : Braunrot. Ndg. bzw. Fbg. (— organ. Oxsäuren).

**Vanadin.** 1 ccm Lsg. + 1 ccm konz. HCl auf 0·4 ccm einkochen, abkühlen + 1 Tr. 0·1%ig.  $FeCl^3$ -Lsg. + 2 Tr. 1%ig. Dimethylglyoxim + konz.  $NH^3$ : Rotfbg.<sup>47</sup>).

**Wismut.** I. Schwach s. Lsg. + Pyrogallol: gelb. kryst. Ndg.<sup>48</sup>); (— Sb).

II. Salzs. Lsg. + 2 Tr. 3%ig.  $Pb(C^2H^3O^2)^2$  + 3 ccm Stannitlsg. (gl. Vol. 25%ig. NaOH + Lsg. v. 5 g  $SnCl^2$  in 5 ccm konz. HCl + 90 ccm  $H^2O$ ): Schwarzer Ndg., bzw. Braunfbg.<sup>49</sup>) (— Hg, — Cu); 0·02 [F<sup>1</sup>]; 1:50 000 000. Bei Anw. v. Cu Zusatz v. KCN.

III. 1 Tr. Lsg. auf Filterpapier gebracht, getrocknet + 1 Tr. 3%ig. alkoh. Kaliumchromirhodanid-Lsg.: Rot fbg.<sup>50</sup>) (— Hg, — Ag, — Tl, — Pb). 0·4 [T]; 1:31 250.

**Wolfram.** Auf quant. Filter 1 Tr. HCl + 1 Tr. Lsg. + je 1 Tr.  $KCNS$  u.  $SnCl^2$ : Blaufbg.<sup>51</sup>) 4 [T]; 1:12500.

**Zink.** I. Lsg. + NaOH fällen u. zentrifugieren; 1 Tr. Zinkatlsg. in Mischung v. schwefels. Diäthylanilinlsg. +  $K^3Fe(CN)^6$  eintragen. Nach etwa 5 Min. Rotbraunf. oder Ndg. <sup>52)</sup>; 1 [T]; 1:50000.

II. Auf Tüpfelplatte 1 Tr. nt. Lsg. + 1 Tr. 0·02% Co-Lsg. in 0·5 n-HCl + 1 Tr.  $(NH^4)^2 [Hg(CNS)^4] \cdot 10$ —15 Sek. mit Glasstab reiben: Blauer Ndg. (— Ca, Ni, Cu, Fe); bei Gegenw. v. FeZusatz v.  $NH^4F$ . <sup>53)</sup> 0·2 [T]; 1:250 000.

III. Auf Uhrglas 1 Tr. Lsg. + 1 Tr. 1n-NaOH + einige Tr. Dithizon-Lsg. (10 mg in 100 ccm  $CCl^4$ ),  $CCl^4$  verdampfen: Himbeerrotf. <sup>54)</sup> (— Cu, — Hg). 5 [T]; 1:10 000.

**Zinn.** I. In Porzellanschale 3 ccm Lsg. od. feste Probe + konz. HCl + Zu-Granalien mit einem mit kaltem Wasser gefüllten Reagensglas durchrühren. Reagensglas in entleuchtete Flamme gehalten: Blauer Flammenmantel <sup>55)</sup> (— viel As).

II. 1 Tr. Lsg. von Sn(2)salz + wässrig. Kakothelinlsg.: Violettf. <sup>56)</sup> 0·2 [T]; 1:250 000.

**Zirkon.** S. Lsg. auf mit p-Dimethylaminoazophenylarsinsäure impr. quant. Filter: Brauner Fleck nach Baden in 2n HCl <sup>57)</sup> (— Ta, viel Sn; bei Gegenwart von  $MoO^3$ ,  $WO^3$  und Ti Zusatz von  $H^2O^2$ ); 0·1 [T]; 1:500 000.

#### Anionen.

**Borsäure.** Alk. Lsg. eindampfen + 0,01%ig. Lsg. v. Chinalizarin in konz.  $H^2SO^4$  erwärmen: Blauf. <sup>58)</sup> (— F); 0·06 [T]; 1:830000.

**Bromwasserstoffs.** I. Nt. Lsg. + Lsg. von 15—18%ig.  $NH^3$  u. 2% NaOH, die mit AgCl gesättigt ist: weißer Ndg. <sup>59)</sup> (— Iodide).

II. Lsg. in einem Kölbchen + 5 ccm konz.  $KMnO^4$  + 0·2 ccm  $H^2SO^4$  versetzt, mit Fluoresceinpapier bedeckt und bei Zimmertemp. stehen gelassen: Rotf. des Papiers <sup>60)</sup> (— Jod); 0·01 mg KBr in 50 ccm  $H^2O$ .

**Chlorwasserstoffs.** Nachweis neben Br' und J': Die gefällten Ag-Halogenide werden mit  $Na^3AsO^3$  digeriert u. filtr.; im Filtr. +  $HNO^3$  +  $AgNO^3$ :  $AgCl$  <sup>61)</sup>.

**Chromsäure.** I. Lsg. +  $H^2SO^4$  +  $H^2O^2$ : Blauf. <sup>62)</sup>; durch Ae. ausschüttelbar (— V, — Mo, — W). 1:1 250 000.

II. Salzs. Lsg. + festes Diphenylkarbazid: Violettf. <sup>63)</sup> (— Hg, — Mo-, — Oxydationsmittel); 1:100000000. Verhinderung der Reaktion mit Hg oder Mo durch Zusatz v. KBr bzw.  $C^2H^2O^4$ .

**Ferricyanwasserstoffs.** 1 Tr. nt. Lsg. + 1 Tr. Benzidinazetat: Blauf. <sup>64)</sup>, 1 [T]; 1:50 000. Bei Anw. v. Ferrocyanid Zusatz v.  $Pb(NO^2)^2$  <sup>65)</sup>.

**Ferrocyanwasserstoffs.** 1 Tr. nt. Lsg. + 1 Tr.  $UO^2$ -Azetat: Brauner Ndg., 1 [T]; 1:50 000.

**Flußsäure.** Feste Probe +  $SiO^3$  vermischt, im Porzellantiegel mit konz.  $H^2SO^4$  befeuchtet, mit Uhrglas bedeckt, an dessen unterer Seite ein  $H^2O$ -Tr. hängt. Erwärmung, bis  $H^2SO^4$ -Dämpfe entweichen. und Tr. in Proberöhrchen spülen. Weitere Behandlung vgl. Kiesel-säure. Erfassungsgrenze: 0·005 mg F <sup>66)</sup>.

**Jodwasserstoffs.** I. Nt. Lsg. + Lsg. von 15–18%ig.  $\text{NH}^3$  u. 2%ig.  $\text{NaOH}$ , die mit  $\text{AgBr}$  gesättigt ist: gelber Ndg. <sup>69</sup>) (— S'').

II. 1 Tr. nt. Lsg. + 2 Tr. Bromw. + 1 Tr. 80%ig. Ameisensäure + 1 Tr. 5%ig. KJ-Lsg. + 1 Tr. Stärke-Lsg.: Blaufbg. <sup>65</sup>) 0·1 [T]; 1:500 000.

III. 1 Tr. + 1 Tr. 0·01 n- $\text{Na}^3\text{AsO}^3$  + 1 Tr. 0·05 n- $(\text{NH}^4)^2\text{Ce}(\text{SO}^4)^2$  Beschleunigung der Entfärbung <sup>66</sup>). (— viel  $\text{Cl}'$  od.  $\text{Br}'$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{UO}^2$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Os}$ ) 0·05 [T]; 1:1000·000.

**Jodsäure.** 1 Tr. nt. Lsg. + 1 Tr. Stärke-Lsg. + 1 Tr. verd. Lsg. v. unterphosphoriger Säure: vorübergehende Blaufbg. <sup>67</sup>) 1 [T]; 1:50000.

**Perjodsäure.** 1 Tr. + je 1 Tr.  $\text{MnSO}^4$  und  $\text{H}^3\text{PO}^4$  (syr.) erwärmt: Violettfbg. <sup>67</sup>). (Nach Zusatz von Diphenylcarbazid Farbvertiefung.) 5 [T]; 1:10 000.

**Kieselsäure.** Nt. od. s. Lsg. + salpeters.  $(\text{NH}^4)^2\text{MoO}^4$  erwärmt, nach Erkalten einige Tr. Benzidinazetat + gl. Vol. ges.  $\text{NaC}^2\text{H}^3\text{O}^3$ : Blauer Ndg. bzw. Fbg. <sup>69</sup>) (—  $\text{P}^2\text{O}^5$  od.  $\text{As}^2\text{O}^5$ ); 0·4 [F<sup>3</sup>]; 1:2 500 000. Bei Anwesenheit v.  $\text{P}^2\text{O}^5$  od.  $\text{As}^2\text{O}^5$  Filtr. nach Fllg. mit  $(\text{NH}^4)^2\text{MoO}^4$  u. Zusatz v.  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^4$ . Unlösl. Silikate in  $\text{Na}^2\text{CO}^3$ -Perle aufschließen u. Schmelze in  $\text{HNO}^3$  lösen.

**Kohlensäure.** Durch verd. S.  $\text{CO}^2$  entbinden u. auf mit Phenolphthalein gerötete  $\text{NaHCO}^3$ -Lsg. einwirken lassen: Entfärbung <sup>68</sup>); 4 [F]; 1:12500. Bei Anw. v. Sulfid, Thiosulfat od. Sulfit vor dem Ansäuern Zusatz v.  $\text{H}^3\text{O}^2$ , bei Anw. v. Cyanid Zusatz v.  $\text{HgCl}^2$ .

**Phosphorsäure.** Auf quantitat. Filter werden nacheinander je 1 Tr. Probelsg., salpeters. weinsäurehaltig.  $(\text{NH}^4)^2\text{MoO}^4$  und Lsg. von Benzidinhydrochlorid aufgetragen, schwach erwärmt und der entst. Fleck über  $\text{NH}^3$  gehalten: Blaufbg. <sup>69</sup>) (neben 1000 Tl.  $\text{As}^2\text{O}^5$  anwendbar); 1·2 [T]; 1:40000.

**Salpetersäure.** 1 ccm nt. Lsg. + 1 g Pb (durch Erhitzen von Pb-Formiat) 15–30 Min. am Wasserbad erwärmt: Reduktion zu Nitrit <sup>70</sup>); weitere Nachweis vgl. salpetrige Säure II. 1:10 000 000. (— Schwermetalle — viel  $\text{NH}^4$ ). — Schnelle Entfernung von Nitrit: Nt. Lsg. mit  $\text{NaN}^3$  versetzt, anges. u. erwärmt, bis  $\text{Fe}(\text{III})$  Zusatz kleine Rotfbg. hervorbringt <sup>71</sup>) oder Zusatz v. Aminosulfosäure <sup>72</sup>).

**Salpetrige Säure.** I. Im Wasser. 100 ccm filtr. Probe + 1 ccm 25%ige Phosphorsäure + 0·2 g KJ + Stärke: Blaufbg. <sup>73</sup>). Bis 0·05 mg  $\text{N}^2\text{O}^3$  im Liter.

II. 20 ccm Lsg. + 2–3 ccm Griebreagens auf 70–80° erwärmt: Rosafbg. <sup>74</sup>) 0·2 [F<sup>2</sup>]; 1:100 000 000. — Griebreagens: 0·5 g Sulfanilsäure werden in 150 ccm 30%ig. Essigsäure gel. (Lsg. I). 0·1 g Naphthylamin in 20 ccm Wasser gekocht, vom Ungelösten abgossen und mit 150 ccm Essigs. versetzt (Lsg. II). I und II werden vereingt in einer Flasche aufbewahrt.

### Schwefel.

a) **Frei und in jeder Bindung:** Hepar-Reaktion (vgl. S. 302).

b) **Lösliche Sulfide.** I. In alk. Lsg. + Nitroprussidnatrium: Violettfgb.

II. Wie bei d) ( $-\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 - \text{CNS}$ ). Erfassungsgrenze:  $2 \mu\text{g}$  in 5 ccm; 1: 2 500 000.

c) **Unlösliche Sulfide.** Die gepulverte Probe wird mit einer Lsg. von  $\text{NaN}^3$  und Jodjodkali (etwa n/5) übergossen: stürmische Gasentwicklung<sup>76)</sup> (Stickstoff). Spuren Sulfide sind nachweisbar.

d) **Thiosulfate.** Nt. Lsg. + Natriumazid-Jodlsg.: stürmische Gasentwicklung<sup>76)</sup> ( $-\text{lösl. Sulfide,} - \text{CNS}$ ).  $0.8 \mu\text{g}$  in 5 ccm; 1: 6 250 000.

e) **Sulfate.** S. Lsg. +  $\text{BaCl}^2$ : weißer Ndg. ( $-\text{H}^2\text{SiF}^6$ ).

Unlös. Sulfate können durch metall. Kalium zu Sulfid reduziert und dann nach c) erkannt werden.

f) **Sulfite.** I. Durch verd. S.  $\text{SO}^3$  entbinden u. auf frisch gefälltes  $\text{Ni}(\text{OH})^2$  einwirken lassen: Schwarzfgb.; bei kl.  $\text{SO}^3$ -Mengen Antüpfeln mit essigs. Benzidin: Blaufbg.<sup>31)</sup>;  $0.4 [\text{T}]$ ; 1: 125 000. Bei Anw. v.  $\text{S}^2\text{O}^{3''}$  od.  $\text{S}''$  Zusatz v.  $\text{HgCl}^3$  vor dem Ansäuern.

g) **Rhodanide:** Nt. Lsg. +  $\text{NaN}^3$ -Jodlsg.: Gasentwicklung<sup>76)</sup>: Anwesende Sulfide od. Thiosulfate vorerst mit  $\text{HgCl}^3$  ausfällen. Erfassungsgrenze  $14 \mu\text{g}$  CNS in 2 ccm.

**Selenige Säure.** Gepulverter Thioharnstoff wird mit 1 Tr. Lsg. befeuchtet: Rotfgb.<sup>79)</sup> ( $-\text{NO}^3, -\text{viel Cu}$ )  $0.1 [\text{T}]$ ; 1: 500 000.

**Tellurige Säure.** 1 Tr.  $\text{SnCl}^3$ -Lsg. + 1 Tr. 25%ig.  $\text{NaOH}$  + 1 Tr. alk. Lsg.: Schwarzer Ndg. bzw. Graufbg.<sup>80)</sup> ( $-\text{Cu,} -\text{Bi,} -\text{Sb}$ ).  $0.6 [\text{T}]$ ; 1: 41000.

### Zeitschriftenliteratur.

1. A t a c k, C. 1916, I. 176. — 2. S c h a n t l, C. 1925, I. 1770. — 3. T r e t z l, C. 1909, II. 1008. — 4. F e i g l, C. 1933, II. 1724. — 5. F e i g l, C. 1924, II. 869. — 6. E e g r i w e, C. 1927, I. 2579. — 7. V o u r n a s o s, C. 1910, II. 1122. — 8. F e i g l u. N e u b e r, C. 1923, IV. 186. — 9. F e i g l, C. 1925, I. 2099. — 10. F i s c h e r, C. 1928, I. 1893. — 11a. K o m a r o w s k y u. P o l u e k t o f f, C. 1934, II. 111. — 11b. F i s c h e r, C. 1931, I. 1484. — 12. G e i l m a n n, C. 1926, II. 1553. — 13. H e l l e r u. K r u m h o l z, C. 1929, II. 770. — 14. F e i g l u. P a v e l k a, C. 1924, II. 2538. — 15. F e i g l, C. 1924, IV. 578. — 16. B o i s b a u d r a n, C. 1885, 224. — 17. T s c h u g a e f f u. O r e l k i n, C. 1915, I. 636. — 18. F e i g l u. H a m b u r g, C. 1932, I. 259. — 19. H o l z e r, C. 1930, II. 2162. — 20. F e i g l, Qual. Analyse m. Hilfe v. Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., S. 272. — 21. F e i g l, Qual. Analyse, 2. Aufl., S. 274. — 22. B u r g e s s u. K a m m, C. 1912, II. 803. — 23. F e i g l, C. 1923, IV. 908. — 24. R a y, C. 1930, I. 1187. — 25. H a h n u. M i t a r b., C. 1924, II. 2066. — 26. E e g r i w e, C. 1929,

II. 609; vgl. Feigl, Qual. Analyse, 2. Aufl., S. 262. — 29. Feigl, C. 1927, II. 2514. — 31. Feigl u. Fränkel, C. 1932, II. 94. — 32. Tillmans u. Milden, C. 1914, II. 1249. — 33. Koppel, C. 1920, II. 23. — 35. Kolthoff, C. 1927, I. 2577. — 36. Tschugaeff, C. 1905, II. 651. — 37. Feigl u. Kapulitzas, C. 1931, I. 1647. — 38. Wunder u. Thüringer, C. 1913, I. 657. — 39. Schmidt, C. 1913, I. 1841. — 40. Feigl u. Mitarb. C. 1931, II. 2487. — 41. Hahn, C. 1930, I. 1505. — 42. Cazeneuve, C. 1900, II. 645. — 43. Schmidt u. Tornow, C. 1932, I. 2209; vgl. Feigl, Qual. Analyse, 2. Aufl., S. 155. — 44. Tananaeff, C. 1928, I. 1983. — 45. Feigl, C. 1928, II. 1593. — 46. Hahn, C. 1932, II. 96. — 47. Ephraim, C. 1932, I. 1124. — 48. Feigl, C. 1925, I. 1768, 2639. — 49. Feigl u. Krumholz, C. 1929, II. 72. — 50. Mahr, C. 1932, II. 3750. — 51. Tananaeff u. Patschenko, C. 1930, I. 412. — 52. Eegriwe, C. 1928, II. 1016. — 53. Krumholz u. Sanchez, C. 1934, II. 3652. — 54. Rienäcker, C. 1934, I. 423. — 55. Meissner, C. 1930, II. 1410. — 56. Gutzeit, C. 1929, II. 2228. — 57. Feigl u. Mitarb. C. 1931, II. 3125. — 58. Feigl u. Krumholz, C. 1930, I. 1181. — 59. Pamfil, C. 1924, I. 1926. — 60. Lorenz u. Mitarb. C. 1924, II. 1117. — 61. Vortmann, Anleitung zur qual. Analyse, Wien 1922. — 62. Karlake, C. 1909, I. 1042. — 63. Feigl, Qual. Analyse, 2. Aufl., S. 300. — 65. Feigl, Qual. Analyse, 2. Aufl., S. 280. — 66. Kolthoff u. Sandell, C. 1935, I. 1591. — 67. Feigl, Qual. Analyse, 2. Aufl., S. 302. — 68. Feigl u. Krumholz, C. 1930, II. 2015. — 69. Feigl, C. 1923, II. 158 u. C. 1929, II. 1184. — 70. Hahn, C. 1925, II. 75. — 71. Sommer u. Pincas, C. 1916, I. 35. — 72. Baumgarten u. Marggraf, C. 1930, I. 3700. — 73. Winkler, C. 1915, I. 503. — 74. Lunge, C. 1890, I. 227. — 75. Poluektoff, C. 1934, I. 2949; vgl. Nieuwenburg u. De Hoek, C. 1936, I. 3182. — 76. Feigl, C. 1928, II. 1592. — 77. Feigl u. Singer, C. 1935, II. 882. — 78. Feigl, C. 1929, I. 3015. — 79. Falciola, C. 1927, II. 1870. — 80. Poluektoff, C. 1936, I.

### Buchliteratur.

Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. 1., Berlin. Julius Springer 1931. Abschnitt W. Böttger. Qualitative Analyse anorg. Verbindungen. — C. R. Fresenius, Qualitative Analyse, 17. Aufl. Braunschweig. Vieweg 1919. — F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. Akad. Verlagsges. Leipzig. 1935.

## C. Mikrochemische Analyse.

Von W. Geilmann, Hannover.

### Qualitative anorganische Mikroanalyse.

Kennzeichnend für den Nachweis der Stoffe ist die Verwendung krystalliner Reaktionsprodukte, die mikroskopisch beobachtet werden.

Neben der Farbe ist die Krystallform maßgebend, die durch Beobachtung im polarisierten Licht festgestellt werden kann. Im

allgemeinen ist die eingehende optische Untersuchung nicht erforderlich. Da man stets die Stoffe kennt aus denen der krystalline Körper gebildet wurde (nämlich zugesetztes Reagens und vermuteter Stoff), genügt die einfache Beobachtung von Form und Habitus der abgetrennten Krystalle fast stets zur sicheren Deutung der Reaktion, um so mehr, als man durch passende Wahl der Reaktionsprodukte von vornherein für genügende Unterschiede bei den einzelnen Elementen sorgen wird.

Infolge der großen Sicherheit empfiehlt sich die Verwendung mikrochemischer Reaktionen ganz allgemein zur Bestätigung von Niederschlägen in der gewöhnlichen Analyse.

### Apparatur.

1. **Mikroskop.** Für die gewöhnlichen mikrochemischen Analysen genügt ein einfaches Mikroskop von 80–250 facher Vergrößerung. Für eingehendere Untersuchungen ist jedoch ein Polarisationsmikroskop mit Drehtisch unbedingt erforderlich. Da man meistens Tropfen ohne Deckglas beobachtet, ist es wünschenswert, wenn der Abstand zwischen Frontlinse des Objektivs und dem Präparat recht groß ist. Ebenso ist auf ein möglichst großes Gesichtsfeld zu achten.

2. **Objektträger.** Sie haben zweckmäßig die Größe  $40 \times 27$  mm und eine Dicke von höchstens 0,6–0,7 mm. Sie müssen aus widerstandsfähigem Glas bestehen und möglichst unempfindlich gegen Temperaturschwankungen sein.

Reaktionen mit Fluoriden oder in HF-haltigen Lösungen werden auf Blättchen aus Cellon ausgeführt. Gleichzeitig ist die Frontlinse des Objektivs durch Ankleben eines Deckglases mit Hilfe eines Tropfen Wassers oder Glycerins zu schützen.

3. **Platinnadel.** Sie dient zur Einführung fester Reagenzien in die Probetropfen und besteht aus einem 0,5 mm starken und 1,5 bis 2 cm langen Pt-Draht, der in ein Glasstäbchen eingeschmolzen ist. Ein zu einer schlanken Spitze ausgezogener dünner Glasstab leistet die gleichen Dienste.

4. **Platinösen** dienen zum Dosieren flüssiger Reagenzien und werden durch Biegen des Endes eines 0,3 mm starken und 2–3 cm langen Pt-Drahtes hergestellt. Der Durchmesser des Öhres beträgt 4–2 mm, mehrere sind erforderlich.

5. Ein kleiner Platinspatel, der aus einem Platinblech geschnitten ist, und ein kleiner Platinlöffel von 1–2 ccm Inhalt vervollständigen das Platingerät vorteilhaft.

6. An weiteren Geräten sind neben dem allgemeinen Laboratoriumsgerät erforderlich: einige Jenaer Uhrgläser von 3 cm Durchmesser, einige kleine Porzellanschälchen gleicher Größe, dünne Glasstäbe von 2 mm Stärke, 6–8 cm Länge, kleine Proberöhrchen, 50 mm lang, 7,5–10 mm weit, und solche von 6 mm Weite und 30 mm Länge. Die Proberöhrchen werden zum Teil etwas verjüngt und dienen als Splitzröhrchen in der Zentrifuge.

7. Spritzpipetten. Hergestellt aus einem 5—6 mm weiten, 5 cm langem Glasrohr, das einseitig zu einer langen, feinen Spitze ausgedogen wurde und am weiten Ende mit einer Gummikappe (im Notfall ein Stück Gummischlauch mit eingestecktem Glasstab) versehen ist. Sie werden zum Absaugen von Flüssigkeiten, Zusatz von Tropfen von Reagenzien usw. benutzt.

8. Eine kleine Handzentrifuge mit 2—3000 Touren pro Minute und kleinen Hängern ist wünschenswert.

### Die Reagenzien.

Die Reagenzien werden zweckmäßig im festen Zustand aber fein gepulvert angewandt und in kleinen Präparatengläsern von 10 mm Weite und 40 mm Länge mit aufgeschliffenen Kappen aufbewahrt. Die Gläser stehen in Bohrungen eines starken Brettes.

Unbedingt erforderlich sind: Cu-acetat, Bleiacetat,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}^+\text{Cr}^{6+}\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)^+\text{Cr}^{6+}\text{O}_7$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{Cs}^+\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4^+\text{Cl}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{K}^+\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}^+\text{SO}_4$ , Kaliumoxalat, Kallumbloxalat, Natriumtartrat, Natriumphosphat,  $\text{TlNO}_3$ , Bariumacetat, Strontiumacetat, Calciumacetat, Magnesiumacetat, Kobaltacetat, Uranylacetat, Wismutnitrat,  $\text{HgCl}_2$ , Benzidinchlorid, Dimethylglyoxim, Weinsäure, Oxalsäure, Rhodanmon u. a. m.

Daneben sind die gebräuchlichen Säuren und Basen erforderlich.

### Ausführung der Reaktion.

Mikrochemische Reaktionen müssen so angestellt werden, daß die Optimalbedingungen für die Bildung guter und nicht zu kleiner Krystalle innegehalten werden. Sie werden stets auf einem Objektträger ausgeführt; die beliebten Uhrgläser sind ungeeignet, da die mikroskopische Beobachtung infolge ihrer Biegung erschwert ist.

Ein Tropfen der zu prüfenden Lösung (0,05—0,1  $\text{cm}^3$ ) wird auf die Mitte des Objektträgers gebracht und am Rande mit einem Körnchen des festen Reagens versetzt. Die Krystalle erscheinen am Reagens und wachsen infolge des im Tropfen vorhandenen Konzentrationsgefälles zu merklicher Größe an.

Sollen zwei Flüssigkeiten zur Reaktion kommen, so werden beide Tropfen nebeneinander gesetzt und durch einen Strich mit der Platinnadel verbunden. Auf dem schmalen Kanal erfolgt langsame Diffusion beider Lösungen ineinander, wodurch günstige Krystallisationsbedingungen gegeben sind und somit gut ausgebildete Krystalle entstehen.

Fällung bei erhöhter Temperatur und passender Azidität der Lösungen bedingt ebenfalls größere Krystalle, so daß im allgemeinen die Ausführung der Reaktionen in heißer Lösung zu empfehlen ist.

Gelegentlich treten im Probetropfen Übersättigungserscheinungen auf, wodurch die Ausscheidung der Krystalle unterbleibt. Durch Kratzen des Glases gelingt es, diese aufzuheben, und die Abscheidung am Impfstrich zu erzwingen.

### Sublimation.

Am einfachsten wird sie so ausgeführt, daß man den Körper auf einem Objektträger erhitzt und, sobald eine Verdampfung eintritt,

einen zweiten kalten Objektträger darüberhält, worauf sich an ihm das Sublimat niederschlägt und weiter untersucht werden kann. Besser ist die Sublimation im geschlossenen Raume. Auf einen Objektträger oder bei höherer Temperatur ein Glimmerblatt wird ein ausgeglühter Asbestring (aus Asbestpappe ausgestanzt) gelegt. In diesen ist die Substanz gebracht, die Kammer wird durch Auflegen einer zweiten Glasplatte geschlossen, auf der das Sublimat aufgefangen wird. Gute Krystallbildung wird nur bei längerem Erhitzen auf möglichst niedriger Sublimationstemperatur erreicht.

### Behandlung kleiner Niederschlagsmengen.

1. Abschleppen. Soll auf dem Objektträger ein Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt werden, so geschieht dies durch „Abschleppen“, das in der Weise bewerkstelligt wird, daß man mit der Platinnadel den klaren Teil des Probetropfens bei horizontal gehaltenem Objektträger zur Seite zieht und dann durch Neigung des Trägers die Flüssigkeit zum Abfließen bringt, wobei der Niederschlag ziemlich quantitativ zurückbleiben muß. Abschleppen eignet sich nur für Niederschläge, die am Glase haften oder grobe Flocken bilden,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , oder schwer und käsig sind ( $\text{AgCl}$ ).

2. Zentrifugieren im Spitzgläschen ist die beste Methode zur Abscheidung und Isolierung kleiner Niederschlagsmengen. Der Niederschlag (Gruppenfällung) wird in der üblichen Weise im Spitzröhrchen gefällt und dann zentrifugiert, bis er vollständig abgesetzt ist. Die überstehende klare Flüssigkeit wird mit einer Spritzpipette abgesaugt, deren Mündung man dicht über den Niederschlag bringt. Ausgewaschen wird durch mehrfaches Behandeln und Zentrifugieren mit Waschflüssigkeit.

3. Filtration ist nur in Ausnahmefällen zu empfehlen und erfolgt zweckmäßig unter Druck nach dem Verfahren von Donau <sup>1)</sup>.

## Wichtigste Mikroreaktionen der häufigsten anorganischen Stoffe.

Die folgende Zusammenfassung ergibt einige der wichtigsten Mikroreaktionen und ihre Empfindlichkeit. Letztere ist ausgedrückt in tausendstel Milligramm (1  $\gamma$ ), die sich in einem Probetropfen von einigen Kubikmillimetern nachweisen lassen.

### Blei.

a) Bleichlorid (0,3  $\gamma$  Pb) bildet beim Umkrystallisieren aus heißem  $\text{H}_2\text{O}$  oder bei Fällung einer heißen Bleilösung mit  $\text{HCl}$  dünne, rhombische Prismen und Nadeln; aus Lösungen, die viel  $\text{HCl}$  enthalten, scheidet sich  $\text{PbCl}_2$  in stark polarisierenden Rauten ab.

b) Bleichromat (0,2  $\gamma$  Pb). Entsteht bei der Fällung heißer, schwach  $\text{HNO}_3$ -saurer Bleilösungen mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in gelben, stark lichtbrechenden Stäbchen und Rauten.

<sup>1)</sup> Donau, Arbeitsmethoden der Mikrochemie.

c) **Kalium-Kupfer-Bleintrit** (0,01  $\gamma$  Pb) bildet dunkelbraun bis schwarz gefärbte Würfel.

Der Probetropfen wird mit einer Spur Cu-Acetat versetzt und eingedampft; der trockene und völlig kalte Rückstand wird mit einem Tröpfchen einer frisch bereiteten Mischung von 5 Tropfen einer gesättigten wäßrigen Lösung von Kaliumnitrit, eines Tropfens Essigsäure und eines Tropfens Ammonacetatlösung versetzt.

### **Silber.**

a) **Rubidium-Silber-Goldchlorid.** Setzt man zu gefällttem AgCl einen Tropfen konz. HCl, einen Tropfen einer 1%igen Goldtrichloridlösung und festes RbCl, so krystallisieren um das AgCl rote Stäbchen und Kreuze der Tripelverbindung. Die Reaktion ist auch auf geschmolzenes AgCl anwendbar.

b) **Silberpyrochromat** (0,15  $\gamma$ ). Krystallisiert in großen gelben bis blutroten triklinen Platten und Rauten, mit einem spitzen Winkel von 43°, wenn man in den salpetersauren Probetropfen ein Körnchen festes Bichromat bringt.

### **Quecksilber.**

#### **Mercurosalze.**

**Mercurchromat** (0,5  $\gamma$ ). Kallumbichromat in salpetersaurer heißer Lösung bewirkt die Krystallisation von Mercurchromat in roten Kreuzen. Ein Überschuß des Fällungsmittels erzeugt große rhombische, vielfach eingeschnittene und gelappte Krystalle von gelber bis orangeroter Farbe, die viel  $K^+Cr^{2+}O_7^-$  enthalten.

#### **Mercurisalze.**

a) **Mercurijodid** (0,1  $\gamma$ ) fällt aus heißer Lösung durch Zusatz von sehr wenig KJ in rubinroten Täfelchen und spitzen Pyramiden.  $HgJ_2$  ist leicht im Überschuß von KJ löslich und kann durch Zusatz von etwas festem  $CuSO_4$  wieder abgeschieden werden.

b) **Kobalto-Mercurithiocyanat** (0,05  $\gamma$ ) bildet tiefblau hemimorphe Einzelkrystalle und Sternchen, die leicht in übersättigter Lösung bleiben und sich erst beim Kratzen des Glases abscheiden. Der Rückstand des vorsichtig eingedunsteten Probetropfens wird mit einem Tropfen der gesondert bereiteten Reagenses versetzt, das beim Eindunsten lange blaue Nadeln ergibt, die nicht mit der Quecksilberverbindung zu verwechseln sind. Reagens: 1 Teil Co-Acetat und 3 Teile Ammonrhodanid werden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Essigsäure schwach angesäuert.

### **Arsen.**

a) **Magnesiumammonarsenat** (0,1  $\gamma$  As) entsteht beim Zusammenbringen einer Arsenatlösung mit Magnesiumchlorid und Ammoniak. Es bildet hemimorphe Krystalle, Sargdeckelformen und Sternchen des rhombischen Systems.

b) **Calciumammoniumarsenat** (0,5  $\gamma$ ) bildet rhombische Stäbchen und Dendriten, wenn in eine ammoniakalische Arsenatlösung etwas festes Ca-Acetat gebracht wird.

Soll mit diesen Reaktionen auf  $As^{+++}$  geprüft werden, so muß eine Oxydation vorangehen, was am einfachsten durch Erwärmen der ammoniakalischen Lösung mit  $H_2O_2$  geschieht.

c) Arsentrioxyd bildet stark lichtbrechende, glasklare Oktaeder und wird bei vorsichtiger Sublimation  $As_2O_3$ haltiger Proben gewonnen. Es entsteht auch aus Lösungen von Alkaliarseniten beim Ansäuern mit  $HNO_3$ .

#### Antimon.

a) Caesiumantimonjodid (0,1  $\gamma$ ). Bringt man auf die Seite einer schwach sauren Antimonlösung ein Körnchen  $CsCl$  und auf die gegenüberliegende ein solches von  $KJ$ , so bilden sich in der Mitte des Tröpfchens gelbe, hexagonale Krystalle (Sechsecke, Sternchen und Pyramiden) der Doppelverbindung. Unmittelbar um das eingeführte  $CsCl$  entstehen die farblosen Sechsecke und Rauten des Chlorides, die beim Zusammentreffen mit  $KJ$  in das gelbe Jodid umgewandelt werden. (Bi stört.)

#### Zinn.

Rubidiumzinchlorid (0,1  $\gamma$  Sn) krystallisiert in farblosen, stark lichtbrechenden Oktaedern, ebenso wie das Caesiumzinchlorid.

Die Zinnlösung wird oxydiert, mit konz.  $HCl$  versetzt und der stark  $HCl$ -saure Probetropfen mit einem Körnchen  $RbCl$  versetzt, worauf sich die Krystalle des  $Rb^+SnCl_6^-$  abscheiden; durch Zusatz von  $KJ$  tritt in schwach saurer Lösung eine Gelbfärbung auf, die jedoch in stark saurer unterbleibt.

In nicht zu verdünnten  $SnCl_4$ -Lösungen scheiden sich auch auf Zusatz von  $KCl$  große Oktaeder der Kaliumverbindung ab.

#### Kupfer.

a) Kaliumkupferbleinitrit (0,01  $\gamma$ ) vgl. Blei.

b) Cupri-Mercurithiocyanat (0,1  $\gamma$ ) bildet moosgrüne, stachelig und sternförmig zusammengesetzte Formen und entsteht, wenn zum neutralen Probetropfen ein Tropfen einer Lösung von Ammoniummercurithiocyanat gebracht wird. Das Reagens wird bereitet durch Auflösen von 3·5 g  $HgCl_2$  und 3·3 g  $(NH_4)CNS$  in 5 ccm  $H_2O$ .

#### Cadmium.

a) Cadmiumtetrarubidiumchlorid  $Rb_4CdCl_6$  (0,05  $\gamma$ ) bildet stark lichtbrechende Rhomboeder.

Die Reaktion wird zweckmäßig so ausgeführt, daß man die  $Cd$ -Lösung eintrocknen läßt und dann wenig gesättigte  $RbCl$ -Lösung zufügt, worauf die Krystalle sofort erscheinen. Cadmiumsulfat reagiert schlecht.

b) Cadmiummercurithiocyanat (1  $\gamma$   $Cd$ ). In neutralen oder schwach essigsauren Lösungen entstehen durch Ammoniummercurithiocyanat farblose, große und gut ausgebildete hemimorphe Krystalle, die mit der entsprechenden Kupferverbindung gefärbte Mischkrystalle ergeben.

### Wismut.

a) Caesiumwismutjodid (0,13  $\gamma$ ) krystallisiert in blutroten sechseckigen Tafeln und Pyramiden, wenn die stark salzsaure Wismutlösung mit KJ und CsCl versetzt wird (vgl. Antimon).

b) Rubidiumwismutchlorid (0,2  $\gamma$ ) erscheint in rautenförmigen, sehr dünnen und schwach lichtbrechenden Krystallen. Die Reaktion geht am besten in schwach salzsaurer Lösung. Störend wirken Cu, Pb, Cd, die ebenfalls mit RbCl Krystalle ergeben.

c) Kaliumwismutoxalat (0,01—1,0  $\gamma$ ) entsteht in salpetersaurer Lösung, nicht salzsaurer, durch Zusatz von etwas Kaliumbioxalat in rhombischen Krystallen. Pyramiden mit quadratischem oder rhombischem Querschnitt, kurze Prismen mit Doma und rautenförmige Krystalle. Störend wirken Cu, Cd, Pb.

### Eisen.

Fe bildet eine ganze Anzahl von krystallisierten Verbindungen, die jedoch kein besonderes Interesse bieten, da sie nicht zum Nachweise benutzt werden. Wichtig sind die Farbreaktionen des Fe<sup>++</sup> mit Rhodan und Kaliumferrocyanid.

### Aluminium.

a) Caesiumalaun (0,1  $\gamma$ ) krystallisiert in Oktaedern und Kombinationen. Die Al-Lösung wird zur Trockne gebracht, mit sehr wenig Wasser befeuchtet und ein Körnchen Caesiumsulfat eingeführt. Es entsteht sofort der Alaun, der gelegentlich in übersättigter Lösung bleibt und sich dann beim Kratzen des Glases ausscheidet. An Stelle von Caesiumalaun kann auch der Kalialaun zum Nachweise benutzt werden (0,2—0,3  $\gamma$ ). Man dampft die Al-Lösung zur Trockne, setzt ein Körnchen Bisulfat hinzu und sehr wenig H<sup>2</sup>O, worauf um das in Lösung gehende Kaliumsalz die Oktaeder des Alauns entstehen.

### Chrom.

Zum Nachweis von Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup> wird dieses stets in Chromat überführt durch Schmelzen mit Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> + Na<sup>2</sup>O<sup>2</sup>. Die gelbe Schmelze wird mit H<sup>2</sup>O extrahiert, angesäuert und die saure Lösung geprüft. Bei löslichen Chromsalzen oder Hydroxyden kann die Oxydation auch durch Erwärmen mit NH<sup>3</sup> + H<sup>2</sup>O<sup>2</sup> geschehen.

a) Silberpyrochromat (0,08  $\gamma$  Cr). In die schwach HNO<sup>3</sup>-saure Lösung wird ein Körnchen AgNO<sup>3</sup> gebracht, worauf das Silberbichromat erscheint.

b) Bleichromat (0,02  $\gamma$ ). Krystallisiert in Stäbchen und Rauten aus der schwach salpetersauren Lösung auf Zusatz von Bleiacetat.

### Mangan.

Mangan wird am besten durch Farbreaktionen nachgewiesen, sei es als Manganat durch Soda-Salpeter-Schmelze, sei es als Permanganat durch Oxydation mit Persulfat oder PbO<sup>2</sup>. 0,1  $\gamma$  Mn sind noch gut zu erkennen.

### Zink.

Zinkmercurirrhodanid (0,1  $\gamma$ ). Der schwach essigsäure Probetropfen wird mit einem Tropfen Mercurirrhodanidlösung versetzt (siehe Cu), worauf sofort die Krystallisation einsetzt. Die Grundform ist ein Stäbchen des rhombischen Systems, die in sehr verdünnten Lösungen auftritt. Gewöhnlich beobachtet man gegabelte und farnkrautähnliche Formen.

### Nickel.

Nickeldimethylglyoxim (0,2  $\gamma$  Ni). Die ammoniakalische oder schwach essigsäure Nickellösung wird mit einem Körnchen Dimethylglyoxim versetzt, worauf sich um dieses die Nickelverbindung in roten, feinen und stark von rotviolett bis hellbraun dichroitischen Nadeln abscheidet.

### Kobalt.

a) Kobalto-Mercurithiocyanat (0,01  $\gamma$ ). Auf Zusatz eines Tropfens der Mercurirrhodanidlösung zu einer neutralen Kobaltlösung entsteht das bereits beim Quecksilber beschriebene Salz in dunkelblauen Krystallen.

b) Kalium-Kobaltnitrit (0,1  $\gamma$ ). Die neutrale oder schwach alkalische Kobaltlösung wird mit  $\text{KNO}_3$  versetzt und zum Sieden erhitzt. Dann ein Tropfen Essigsäure hinzugesetzt, worauf sich beim Erkalten die regulären gelben Krystalle abscheiden.

### Calcium.

a) Gips (0,05  $\gamma$ ).  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  krystallisiert in dünnen monoklinen Prismen, schmalen Tafeln und Schwalbenschwanzzwillingen. Die Form ist etwas abhängig vom Säuregehalt der Lösung. Zu einem schwach sauren Probetropfen setzt man wenig  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und läßt etwas eindunsten, worauf am Rande die Gipskrystalle erscheinen.

b) Calciumtartrat (0,03  $\gamma$ ). Erscheint in großen rhombischen Prismen mit Sphenoiden, wenn in eine schwach essigsäure Ca-Lösung etwas Natriumtartrat gebracht wird. Gipskrystalle werden in das Tartrat umgesetzt.

### Strontium.

a) Strontiumchromat (0,5–1  $\gamma$ ). In einer neutralen Lösung entstehen durch  $\text{K}^2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dicke Prismen, Garben und Nadelbüschel des gelb gefärbten Chromats, besonders gut beim Anröchern mit  $\text{NH}_3$ .

b) Strontiumjodat (0,1  $\gamma$ ). Der Probetropfen wird eingedampft und mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumjodat in  $\text{H}_2\text{O}$  befeuchtet, worauf ein feiner amorpher Niederschlag entsteht, der sich schnell in nadelförmige Krystalle umwandelt. Barium ergibt dasselbe Jodat, nur sind die Krystalle kleiner.

### Barium.

a) Bariumfluorsilikat (0,1  $\gamma$ ). Beim Versetzen einer sehr schwach salzsauren Lösung eines Bariumsalzes mit festem Ammoniumfluorsilikat scheidet sich das Salz in Stäbchen mit schiefer

Endfläche aus. Aus konz. Lösungen entstehen weidenblattähnliche Formen, Kreuze und Stachelkugeln.

b) Bariumsulfat.  $\text{BaSO}_4$  läßt sich durch Erwärmen aus konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  umkristallisieren und scheidet sich dann in Kreuzen und Täfelchen mit seitlichen Einkerbungen ab.

### Magnesium.

Magnesiumammonphosphat (0,05 %). Es bildet farblose, rhombische Durchkreuzungszwillinge, sargdeckelartige Halbflächen und scherenartige Wachstumsformen oder Sterne. Die Reaktion wird so ausgeführt, daß man den schwach ammoniakatischen Probetropfen mit einem Tropfen Natriumphosphatlösung durch Diffusion zusammenbringt. Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist nur bei großen Magnesiummengen erforderlich. Ni-Co-Mn-Zn bilden ähnliche Krystalle.

### Kallium.

a) Kaliumperchlorat (0,1 %).  $\text{KClO}_4$  bildet farblose, stark lichtbrechende rhombische Krystalle, wenn man zu einer heißen konz. KCl-Lösung Perchlorsäure bringt.

b) Kaliumplatinchlorid (0,1 %). Krystallisiert in gelben Oktaedern mit abgestumpften Ecken und hoher Lichtbrechung. Bei kleinen Mengen erscheinen die Krystalle beim Eintrocknen. Ammonchlorid ergibt die gleichen Krystalle.

### Natrium.

a) Natriumuranylacetat (0,1–0,5 %). Bringt man zu dem festen Natriumsalz einen Tropfen einer gesättigten und mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Uranylacetat, so bilden sich sofort Tetraeder vom Doppelsalz, bei sehr verdünnten Lösungen beim Eintrocknen. Aus Mg-, Co- oder Zn-haltigen Lösungen scheiden sich typische Krystalle einer Tripelverbindung ab.

b) Natriumplatinchlorid. Es bildet trikline Täfelchen und Nadeln beim Eintrocknen einer Lösung von Natriumchlorid mit Platinchlorid und wird vielfach bei der Prüfung auf Kali beobachtet.

c) Natriumpyroantimoniat. Das Salz bildet tetragonale Prismen und Pyramiden, aus konz. Lösungen weidenblatt- bzw. linsenförmige Krystalle, wenn zu der eingedampften Probe eine frisch bereitete Lösung von Kalumpyroantimoniat gebracht wird.

### Ammonium.

a) Ammonplatinchlorid (0,1 %). Krystallisiert und entsteht genau wie  $\text{K}^2\text{PtCl}_6$ .

Die Prüfung auf  $\text{NH}_4$  hat in der Ur-Substanz zu erfolgen. Die Probe wird mit etwas NaOH erwärmt und das in Freiheit gesetzte  $\text{NH}_3$  in einem Tropfen verdünnter HCl aufgefangen, der dann geprüft wird.

## Reaktionen einiger Säuren.

### Chlorwasserstoff.

a) Thallochlorid (0,1  $\gamma$ ). Es krystallisiert in farblosen, stark lichtbrechenden Würfeln und aus konz. Lösungen in kreuzförmigen Rosetten, wenn man zum heißen Probetropfen etwas festes Thallonitrat bringt.

b) Silberchlorid (0,05  $\gamma$ ). Die salpetersaure Lösung wird mit  $\text{AgNO}_3$  gefällt, die Lösung abgeschleppt und der Rückstand aus  $\text{NH}^+$  umkrystallisiert, worauf die Oktaeder von  $\text{AgCl}$  auftreten.

### Perchlorsäure.

In einer durch  $\text{KMnO}_4$  schwach rot gefärbten Lösung wird durch  $\text{RbCl}$  Rubidiumperchlorat in rhombischen Krystallen gefällt, die durch isomorph auskrystallisiertes Permanganat rot gefärbt sind.

### Jodwasserstoff.

a) Jodstärke (0,2  $\gamma$  J). Man führt zum Probetropfen ein kleines Tröpfchen  $\text{H}^+\text{SO}_4$ , darauf einige Kartoffelstärkekörner und danach Kallumnitrit, worauf die Stärke blau wird.

b) Palladojodid (0,1  $\gamma$ ).

### Schwefelsäure.

a) Calciumsulfat (0,2  $\gamma$ ). Die essigsäure Lösung wird mit etwas Calciumacetat versetzt, worauf die Gipskrystalle nach einiger Zeit erscheinen. Bei sehr verdünnten Lösungen erst beim Eintrocknen.

b) Benzidinsulfat (0,06  $\gamma$ ) krystallisiert in farblosen Nadeln und Blättchen mit gerader Auslöschung und positiver Doppelbrechung, wenn die schwach essigsäure Probelösung mit einem Tropfen einer essigsäuren Benzidinlösung zusammenkommt.

### Schwefelwasserstoff.

Lösliche Sulfide färben eine mit Bleiacetat getränkte Leinenfaser schwarz. (Sehr empfindlich.)

Unlösliche Sulfide werden mit etwas Soda geschmolzen und dann der Wasserauszug geprüft.

### Salpetersäure.

a) Nitronnitrat. Diphenylendianlo-dihydrotriazol bewirkt, in die heiße essigsäure Lösung eines Nitrats gebracht, die Bildung von langen, feinen Nadeln und Rosetten des Nitronnitrates. Die Reaktion ist mit Vorsicht zu benutzen, da auch sehr viele andere Stoffe ähnliche Krystalle ergeben.

b) Brucinreaktion. Die trockene Probe wird mit einer Auflösung von Brucin in konz.  $\text{H}^+\text{SO}_4$  befeuchtet, worauf eine Rotfärbung eintritt.

### **SiO<sup>2</sup>.**

**Nachweis als Bariumfluorsilikat.**

Die Substanz wird im Platinlöffel mit Calciumfluorid gemischt und mit 2 Tropfen konz. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> durchfeuchtet. Der Tiegel wird mit einem Zellenblatt bedeckt, an dessen Unterseite ein Tropfen H<sup>2</sup>O hängt. Beim schwachen Erwärmen entweicht SiF<sup>4</sup>, das von Wassertropfen absorbiert wird. Bei Gegenwart von SiO<sup>2</sup> entsteht im Tropfen auf Zusatz von BaCl<sup>2</sup> eine Krystallisation von Bariumfluorsilikat.

### **Flußsäure.**

**Nachweis als Bariumfluorsilikat (0,2 γ).**

Man verfährt wie beim Nachweis des SiO<sup>2</sup>, nur mischt man die Probe mit feinstem Quarzmehl und arbeitet zweckmäßig in einem kleinen Porzellantiegel.

### **Phosphorsäure.**

a) **Magnesiumammonphosphat (0,02 γ).** Bei wasserlöslichen Phosphaten setzt man zum Probetropfen etwas Ammoniak und setzt dann einen Tropfen Magnesiämischung hinzu, worauf die Krystallisation des unter Mg beschriebenen Phosphates einsetzt. Unlösliche Phosphate werden mit Soda aufgeschmolzen und der Wasserauszug der Schmelze geprüft.

b) **Ammoniumphosphormolybdat (0,02 γ).** Die salpetersaure Lösung wird mit einem Tropfen Molybdatlösung versetzt, worauf beim schwachen Erwärmen die kleinen Krystalle des Phosphormolybdats auftreten. Sie sind leicht löslich in NH<sup>3</sup> und geben bei Zusatz von Magnesiämischung die Krystalle von Magnesiumammonphosphat.

### **Borsäure.**

**Curcumaleineureaktion.** Die Alkalischemelze des Borates wird mit HCl angesäuert und eine durch Curcumatinktur dottergelb gefärbte Leinenfaser in den Probetropfen gebracht. Bei Gegenwart von Borsäure färbt sich das eingetauchte Ende braun und wird beim Befeuchten mit 3%iger Sodalösung vorübergehend blauviolett.

## **Die Ausführung qualitativer Mikroanalysen.**

Bei der Untersuchung einer Substanz unbekannter Zusammensetzung auf mikrochemischem Wege ist es natürlich erforderlich, gewisse Elementengruppen wie in der Makroanalyse abzuscheiden und diese Gruppen auf mikrochemischem Wege zu untersuchen. Es ist am besten und sichersten, wenn man die in der Makroanalyse übliche Gruppentrennung beibehält und genau nach ihren Vorschriften mit entsprechend kleinen Flüssigkeitsmengen arbeitet.

### **1. Abscheidung von Pb-Ag-Hg.**

Die schwach salpetersaure Lösung (1–3 ccm Flüssigkeit enthaltend 5–10 mg Substanz) wird im Spitzrohr tropfenweise mit HCl gefällt und nach tüchtigem Schütteln zentrifugiert. Die über-

stehende klare Flüssigkeit wird mit der Spritzpipette möglichst vollständig abgesaugt und der Niederschlag je nach seiner Menge 3–4 mal mit  $\frac{1}{4}$  ccm Wasser gewaschen, bis die Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigen. Bei Gegenwart von Sb oder Bi muß mit verdünnter HCl ausgewaschen werden, um die Abscheidung der Oxychloride zu verhindern. Nur das erste Waschwasser kommt zur Analysenflüssigkeit.

Der Niederschlag von  $PbCl^2 \cdot AgCl \cdot Hg^2Cl^2$  wird mit dem Platinspatel auf die Ecke eines Objektträgers gebracht, vorsichtig getrocknet und dann stärker erhitzt, worauf  $Hg^2Cl^2$  sublimiert und auf einem darübergehaltenen Objektträger aufgefangen wird. Das Sublimat wird mit einem Tropfen Königswasser vorsichtig abgedampft und das Hg nachgewiesen.

Der Rückstand von  $AgCl \cdot PbCl^2$  wird mit HCl durchfeuchtet und abgedampft, mit einem großen Tropfen  $H^2O$  übergossen und zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird abgeschleppt und an einer anderen Stelle abgedampft, worauf die Krystalle von  $PbCl^2$  auftreten, die durch Pb-Reaktion bestätigt werden.

Der Rückstand wird durch mehrfache Extraktion mit  $H^2O$  von  $PbCl^2$  möglichst befreit, dann mit einem Tropfen konz. HCl erwärmt und nach dem Abkühlen mit einem Tropfen Goldchlorid und Rubidiumchlorid versetzt, worauf die Krystalle von Rubidiumsilbergoldchlorid bei Anwesenheit von Ag auftreten.

Spuren Ag werden leicht dem Nachweis entgehen; um sie zu finden, raucht man den Rückstand von  $PbCl^2 \cdot AgCl$  mit einem Tropfen  $H^2SO^4$  ab und extrahiert  $Ag^2SO^4$  mit heißem Wasser und weist es in diesem Probetropfen nach. 1 Tl. Ag ist neben 2000 Tl. Blei nachweisbar.

## 2. Abscheidung von Hg-Cu-Cd-Bi-As-Sb-Sn.

In die in einem Spitzröhrchen gesammelte saure Lösung von der Salzsäurefällung wird  $H^2S$  aus einer feinen Kapillare eingeleitet, dann die gefällten Sulfide durch Zentrifugieren gesammelt und mit  $H^2S$ -Wasser gewaschen.

Dabei ist natürlich darauf zu achten, daß die Azidität der Lösung die richtige ist (etwa  $\frac{1}{4}$  n).

Zur Trennung der sauren Sulfide von den basischen wird der Niederschlag im Spitzröhrchen mit einigen Tropfen Schwefelammon erwärmt und zentrifugiert. Die Schwefelammonlösung wird abgehoben und die Extraktion dreimal wiederholt.

Die vereinigten Schwefelammonextrakte werden vorsichtig angesäuert und zentrifugiert, worauf man die Sulfide von As-Sb-Sn im Gemisch mit Schwefel erhält, sie werden mit  $H^2S$ -Wasser gewaschen.

## 3. Nachweis von As-Sb-Sn.

Der Sulfidniederschlag wird mit 25%iger Salzsäure übergossen und gekocht, wobei sich Sb und Sn lösen und As im Gemisch mit Schwefel zurückbleibt.

### Prüfung auf Sn und Sb.

Ein Tropfen der salzsauren Lösung wird mit einem Körnchen Rubidiumchlorid versetzt, worauf bei Gegenwart von Sn die Abscheidung der Oktaeder von Rubidiumzinnchlorid eintritt. Sollte sie unterbleiben oder sehr spärlich kommen, so dampft man mehrere Tropfen auf derselben Stelle des Objektträgers ein und prüft die stark konz. Lösung.

Einige weitere Tropfen werden auf einem zweiten Objektträger eingengt, mit etwas  $H^2O$  verdünnt und mit CsCl und KJ auf Antimon geprüft.

Diese einfachen Prüfungen gestatten den Nachweis von 1 Tl. Sn neben 100 Tl. Sb und umgekehrt von 1 Tl. Sb neben 100 Tl. Sn, da sich die beiden Reaktionen nicht sehr stören. Wird das Sulfidgemisch nicht mit konz. HCl, sondern 3—4%iger im Wasserbade erwärmt, so geht relativ mehr Sn in Lösung und läßt sich im eingengten Tropfen mit RbCl nachweisen, wenn das ursprüngliche Verhältnis 1 Sn : 1000 Sb war.

Spuren Sb werden neben der 1000fachen Menge Zinn nachgewiesen, indem man die salzsaure Lösung (25% HCl) mit reinstem Blattzinn kocht, wobei das Sb abgeschieden wird. Die Flöckchen werden durch Zentrifugieren gesammelt, mit HCl gewaschen und in wenig Königswasser gelöst. Ein Tropfen der Lösung ergibt mit CsCl und KJ die Sb-Reaktion.

### Arsen.

Der in HCl unlösliche Teil der Sulfide wird mit einigen Tropfen  $NH^3$  und  $H^2O^2$  erwärmt, worauf das  $As^2S^3$  als Arseniat in Lösung geht und als Magnesiumammonarsenat identifiziert werden kann.

### 4. Die basischen Sulfide.

Der in Schwefelammon unlösliche Teil der Sulfide wird mit 25%iger  $HNO^3$  erwärmt. Ungelöst bleiben HgS und S, daneben  $PbSO^4$  und Spuren Cd-Bi-Cu. Die salpetersaure Lösung enthält die Nitrate von Pb-Bi-Cd-Cu und häufig etwas Zn.

### Untersuchung der Lösung.

Einige Tropfen der salpetersauren Lösung werden auf der Ecke des Objektträgers eingedampft und der Rückstand mit einem Tropfen 10%iger  $H^2SO^4$  eingedampft, bis Nebel von  $H^2SO^4$  auftreten. Nach dem Erkalten wird mit etwas  $H^2O$  aufgenommen und nach einigen Minuten abgeschleppt.  $PbSO^4$  bleibt zurück und wird als Tripelnitrit identifiziert.

Der abgeschleppte Tropfen wird erneut eingedampft und alle  $H^2SO^4$  vertrieben. Beim Aufnehmen mit einem großen Wassertropfen und Erwärmen wird das Bi in unlösliches basisches Sulfat überführt, das durch Abschleppen von den gelösten Sulfaten von Cu und Cd getrennt wird; nach dem Auswaschen wird es identifiziert.

Die wässrige Lösung der Sulfate von Cd und Cu wird in ein kleines Tiegelchen überführt, abgedunstet und schwach geglüht. (Dunkelrotglut.) Nach dem Abkühlen läßt sich Cd durch heißes H<sup>2</sup>O extrahieren und nachweisen.

Der Rückstand im Tiegel wird in Säure gelöst und die Lösung auf Cu durch Eindampfen mit etwas Bleiacetat und Zusatz von Kaliumnitrit + Essigsäure geprüft. (Schwarze Würfel von Tripelnitrit.)

Die Tripelnitritreaktion kann auch als Vorprobe auf Cu und Pb benutzt werden, indem man zuerst einen Tropfen der Nitratlösung eindampft und mit Kaliumnitrit prüft, wobei das Auftreten der Krystalle die Gegenwart von Cu + Pb zeigt. Weitere Tropfen werden nach Zusatz von Pb-Acetat bzw. Cu-Acetat geprüft, wodurch Cu und Pb allein nachgewiesen werden.

#### Spuren Pb.

Die Abscheidung des Pb als Sulfat genügt in fast allen Fällen, wenn man etwas größere Substanzmengen heranzieht und in Schälchen und Zentrifugengläsern arbeitet. Geringste Mengen Pb im Cu (1 : 10 000) und Cd kann man nachweisen, wenn man der PbNO<sup>3</sup>-Lösung etwas FeCl<sup>3</sup>-Lösung zusetzt und mit einem Überschuß von NH<sup>4</sup> fällt. Das ausfallende Fe(OH)<sup>3</sup> reißt Pb(OH)<sup>2</sup> mit und wird abzentrifugiert. Glüht man den Niederschlag schwach im Platinlöffel und zieht mit Essigsäure aus, so läßt sich in dem Auszug Pb als Tripelnitrit nachweisen.

#### Spuren Bi.

Spuren Bi neben Pb werden sicher durch die Schwefelsäurefällung gefunden (1:1000). Neben Cu und Cd ist die Ammoniakfällung am sichersten und Prüfung des Niederschlages mit CsCl und KJ.

#### Spuren Cu.

Neben Bi und Pb ist die Prüfung der nach Abrauchen mit H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> und Aufnehmen mit H<sup>2</sup>O erhaltenen Lösung erfolgreich, wenn 1 Tl. Cu neben 1000 Tl. (Pb + Bi) vorliegt. Auch die Ammoniakfällung von Pb + Bi und Prüfung der Lösung ergibt dasselbe Resultat. Bei Spuren Cu neben Cd ist die Glühreaktion die beste. Die Sulfate werden nur einige Sekunden bis zur Rotglut gebracht, dann mit H<sup>2</sup>O behandelt und der Rückstand geprüft (Tripelnitrit).

#### Spuren Cd.

Neben Pb und Bi ist die Ammoniakfällung der Nitrats geeignet. Die Lösung wird eingedampft, Ammonsalze abgeraucht und der Rückstand auf Cd geprüft. (1 Tl. Cd neben 1000 Tl. Bi + Pb.) CdCl<sup>2</sup> darf nicht anwesend sein, da sich dieses mit den Ammonsalzen verflüchtigt.

Neben Cu ist die Glühreaktion der Sulfate geeignet. Cd neben der 1000fachen Menge Cu ist noch nachweisbar.

#### Untersuchung der in $\text{HNO}^3$ unlöslichen Sulfide.

Die Sulfide werden mit möglichst wenig Königswasser behandelt und die Lösung von dem unlöslichen Teil getrennt.

Der unlösliche Teil besteht aus Schwefel und kann noch etwas  $\text{PbSO}^4$  enthalten. Er wird auf dem Objektträger erhitzt, damit der Schwefel entfernt wird und ein verbleibender Rückstand nach dem Abdampfen mit  $\text{HNO}^3$  auf Pb durch die Tripelnitritreaktion geprüft.

Ein Tropfen der Königswasserlösung wird eingedampft und mit Rhodanamon und Kobaltacetat auf Hg geprüft. Man kann die Lösung auch etwas abstumpfen und das Hg durch Erwärmen mit einem Stückchen Cu-Draht niederschlagen. Der Draht wird abgespült und in einem einseitig geschlossenen Kapillarröhrchen geglüht, worauf sich Hg in Tröpfchen niederschlägt und u. d. M. erkannt werden kann. 10  $\gamma$  Hg sind mit Leichtigkeit zu erkennen.

#### 5. Nachweis von Cr-, Al-, Fe.

Die Lösung von der Schwefelwasserstofffällung wird eingengt, um den  $\text{H}^2\text{S}$  zu vertreiben und mit einigen Tropfen  $\text{HNO}^3$  oxydiert, dann mit kohlenstofffreiem  $\text{NH}^3$  im Überschuß versetzt, worauf Fe-Al-Cr-(Mn) als Hydroxyde ausfallen. Ein wenig der Hydroxyde wird in HCl gelöst und diese Lösung direkt durch Zusatz von  $\text{K}^+\text{Fe}(\text{CN})^6$  auf Fe geprüft (Blaufärbung).

Der Hauptteil der Hydroxyde wird eine Minute auf dunkle Rotglut erhitzt. Die geglühte Masse wird mit 1–2 Tropfen 3%iger  $\text{HNO}^3$  erwärmt. Die Lösung wird mit einer Glaskapillare aufgenommen, auf einen Objektträger überführt und abgedampft. Den Salzrückstand prüft man mit Caesiumsulfat auf Al.

Der im Tiegel verbleibende Teil der Oxyde wird mit etwas  $\text{Na}^+\text{CO}^3$  und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit  $\text{H}^2\text{O}$  behandelt und in der Lösung das Cr nach dem Ansäuern als Silberchromat oder Benzidinchromat nachgewiesen. Eine Grünfärbung der Schmelze würde auf die Gegenwart von etwas Mn hinweisen; 1 Tl. Cr läßt sich noch neben 1000 Tl. (Al + Fe) nachweisen. 1 Tl. Al neben 500 Tl. (Fe + Cr) und 1 Tl. Fe neben 1000 Tl. (Al + Cr).

Sollen in einer Lösung Spuren Al und Cr nachgewiesen werden, so ist es zweckmäßig, derselben etwas Eisenchlorid zuzusetzen und die Hydroxyde nach dem beschriebenen Verfahren zu prüfen.

#### 6. Ni-Co-Mn-Zn.

Die bei der Abscheidung der Sesquioxyde erhaltene Lösung wird im Zentrifugenglas mit Schwefelamon gefällt, worauf die Sulfide von Ni-Co-Mn und Zn abgeschieden, durch Zentrifugieren gesammelt und mit schwefelammonhaltigem Wasser gewaschen werden.

Ni und Co werden von Mn und Zn wie in der Makroanalyse durch Behandeln mit einigen Tropfen 6–7%iger HCl getrennt, in der NiS und CoS unlöslich sind.

NiS + CoS werden in einem Tropfen Königswasser gelöst und auf dem Objektträger eingedampft. Der mit einem Tropfen  $\text{H}^2\text{O}$  aufgenommene Rückstand wird mit Dimethylglyoxin auf Ni geprüft. Ein zweiter Tropfen mit Quecksilberrhodanid auf Co.

Ein Tropfen der  $MnCl^2 + ZnCl^2$ -Lösung wird eingedampft und mit Quecksilberrhodanid auf Zn geprüft.

Ein weiterer Tropfen wird auf dem Platinspatel eingedampft und mit Soda-Salpeter geschmolzen, wobei Mn an der Grünfärbung zu erkennen ist.

0,2  $\gamma$  Mn sind neben der 1000fachen Menge Zn zu erkennen

Soll sehr wenig Zn neben viel Mn nachgewiesen werden, so kann es erforderlich sein, das Zn durch  $H^2S$  in Essigsäure-Lösung abzuscheiden.

### 7. Erdalkalien.

Die Metalle der Erdalkaligruppe werden durch Zusatz von Ammonkarbonat und kurzes Erwärmen als Karbonate gefällt, jedoch ist darauf zu achten, daß nicht zuviel  $NH^4Cl$  in der Lösung vorhanden ist, da sonst die Fällung nicht quantitativ verläuft. Wenn nötig, ist der Überschuß an  $NH^4Cl$  durch Abrauchen zu entfernen.

Ein Teil des Niederschlages wird in  $HCl$  gelöst und auf dem Objektträger mit einem Tropfen  $H^2SO^4$  versetzt; entsteht ein feinkörniger Niederschlag, so kann Ba und Sr vorhanden sein; entstehen dagegen nur Nadeln, so ist Ca anwesend; bleibt der Tropfen klar, so dampft man ein und beobachtet das Auftreten von  $CaSO^4$ -Nadeln am Rande. Sind Ba und Sr anwesend, so dampft man mit  $H^2SO^4$  zur Trockne und extrahiert den Rückstand mit heißem Wasser, wobei nur  $CaSO^4$  gelöst wird und beim Verdampfen des Extraktes sich ausscheidet.

Hat diese Vorprüfung die Anwesenheit von Ba und Sr ergeben, so löst man den Rest des Niederschlages im Spitzröhrchen in wenig Essigsäure, setzt etwas Kaliumchromat hinzu und scheidet das Ba als Chromat durch kurzes Kochen ab. Das ausgeschiedene Chromat wird auf dem Platinspatel geglüht, die grün gewordene Masse wird mit Essigsäure extrahiert und durch Zusatz von Ammoniumfluorsilikat auf Ba geprüft. Die Lösung wird erneut mit Ammonkarbonat gefällt, abzentrifugiert und im Proberöhrchen mit  $HNO^3$  im Wasserbade abgedampft. Der trockene Salzurückstand wird mit absolutem Alkohol extrahiert und der im Alkohol unlösliche Teil auf Strontium mit  $KJO^3$  oder  $K^2CrO^4$  geprüft.

Sr läßt sich neben der 1000fachen Menge Ca nachweisen. In der alkoholischen Lösung kann Ca durch die Gipsreaktion bestätigt werden.

### 8. Mg und Alkalien.

Die von der Fällung der Erdalkalkarbonat verbliebene Lösung wird eingedampft und zur Vertreibung der Ammonsalze schwach geglüht. Der Rückstand wird mit  $HCl$  durchfeuchtet und mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen. Ein Tropfen wird mit Natriumphosphat und Ammoniak auf Mg geprüft. Ein zweiter Tropfen wird mit Platinchlorwasserstoffsäure oder Perchlorsäure auf Kali geprüft. Der dritte Tropfen durch Zusatz von Uranylacetat auf Natrium.

### 9. Unlösliche Stoffe.

Die Untersuchung und der Aufschluß unlöslicher Substanzen erfolgt nach den makrochemisch üblichen Methoden mit kleinen Mengen; jedoch sind auch unlösliche Stoffe so weit löslich, daß sie direkt Mikroreaktionen zugänglich sind.

Die Prüfung auf Säuren erfolgt mit einzelnen Tropfen der ursprünglichen Lösung, da sich die einzelnen Säuren in ihren Mikroreaktionen kaum stören.

#### Literatur.

- Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse. Neuauflage 1937. Leipzig: L. Voß.  
Emich, Lehrbuch der Mikrochemie. München: Bergmann 1926.  
Derselbe, Mikrochemisches Praktikum. München: Bergmann 1931.  
Schoorl, Beiträge zur mikrochemischen Analyse. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 46—47—48.  
E. M. Chamot and C. W. Mason, Handbook of Chemical Microscopy, Bd. II. Wiley & Sons, New York 1931.  
W. Geilmann, Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe. Leipzig: L. Voß, 1934.  
A. Herzog, Mikrochemische Papieruntersuchung. Berlin: Springer 1935.

#### Qualitative organische Mikroanalyse.

Auch viele organische Stoffe sind durch typische Krystallreaktionen ausgezeichnet, die mit Vorteil zur Identifizierung der Körper benutzt werden können, wenn nur wenig Substanz isoliert werden konnte. Eingehende Zusammenstellungen der Mikroreaktionen organischer Stoffe finden sich in folgenden Werken:

- Behrens-Kley, Organische mikrochemische Analyse. Leipzig.  
Emich, Lehrbuch der Mikrochemie.  
Mayerhofer, Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1923.  
Tunmann, Pflanzenmikrochemie. Borntträger.  
Mollisch, Hans, Mikrochemie der Pflanze. Jena: Fischer.

#### Quantitative Mikroanalyse.

Die Methoden der quantitativen Mikroanalyse sind von dem Gesichtspunkt ausgearbeitet, mit Substanzmengen bis zu höchstens 10 mg Analysen auszuführen, die in ihrer Genauigkeit denen der Makroanalyse gleich kommen. Die Methoden der Makroanalyse können nicht ohne weiteres übernommen werden, da die Mikroanalyse viel höhere Ansprüche an die Genauigkeit der Methodik stellt. Zur Wägung wird zweckmäßig eine Mikrowaage benutzt, die bei einer Belastung bis zu 20 g eine Wäagegenauigkeit von 2—5 % aufweist, für spezielle Untersuchungen können auch andere Mikrowaagentypen herangezogen werden. Die Fällung der Niederschläge, ihre Behandlung und Wägung erfolgt nach Spezialmethoden, die in den am Ende erwähnten Werken genauer aufgeführt sind.

Die Mikromaßanalyse arbeitet fast genau wie die makrochemische, nur verwendet man zur Titration besondere Büretten

(2 ccm in 100stel geteilt) und verdünntere Titrationsflüssigkeit (n/20 bis n/200).

Mikrogasanalysen lassen sich mit wenigen Kubikmillimetern ausführen, sie verlangen besondere Apparate.

Krogh, A., Mikrogasanalyse. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. 4, Teil 10, Heft 1.

Eine sehr gute Zusammenstellung der gesamten älteren mikrochemischen Technik findet sich in dem Werk von E m i c h, Methoden der Mikrochemie. Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, 1. 3.

Donau, Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie. Handbuch der mikroskopischen Technik, 9. Teil. Stuttgart: Frankscher Verlag.

Die organische Mikroelementaranalyse gestattet durch besonders ausgearbeitete Verbrennungsmethoden die Bestimmung der Bestandteile in Substanzmengen von 2—10 mg. Die Methodik ist eingehend geschildert in folgenden Werken:

Pregl, Fr., Die quantitative organische Mikroanalyse. Julius Springer, Berlin 1929.

C. Weygand, Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie in vergleichender Darstellung. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1931.

Einen dauernden Überblick über die neuesten Arbeiten und die Fortschritte auf dem gesamten Gebiet der Mikrochemie gibt die Zeitschrift:

Mikrochemie, Zeitschr. f. d. ges. Gebiet der Mikrochemie und Mikrophysik, Verlag E. Halm, Wien.

## D. Organische Reagenzien in der quantitativen Analyse anorganischer Stoffe.

(Prof. Dr. F. Feigl-Wien.)

In neuerer Zeit haben organische Reagenzien an Bedeutung gewonnen, weil durch ihre zweckmäßige Anwendung häufig eine wesentliche Erhöhung der Spezifität und Empfindlichkeit von Bestimmungsmethoden erzielbar ist und sonst umständliche analytische Methoden, vornehmlich Metalltrennungen weitgehend vereinfacht werden können.

Im nachfolgenden sind organische Reagenzien für makro- und mikro-gravimetrische, maßanalytische und kolorimetrische Bestimmungsmethoden angeführt. Über die genaue Durchführung der betreffenden Verfahren ist die jeweils genannte Originalliteratur einzusehen.

A b k ü r z u n g e n: grav. = gravimetrische Bestimmung; mikrograv. = mikro-gravimetrische Bestimmung; maß. = maßanalytische Bestimmung; kol. = kolorimetrische Bestimmung; Trenn. = Trennung; zugl. = zugleich. — Ein \* zeigt an, daß die jeweilige Fällungsform auch eine Wägungsform darstellt.

**Kationen.**

**Aluminium.** *8-Oxychinolin* = *Oxin*: grav.\*; zugl. Trenn. von Alkalien, Mg u. Erdalkalien: Hahn u. Vieweg, Z. anal. Chem. **71**, 122 (1927). — Maß.: Hahn u. Hartleb, Z. anal. Chem. **71**, 225 (1927). — Grav.\*; zugl. Trenn. von Cu, Cd, Zn u. Mg, sowie maß.: Berg, Z. anal. Chem. **71**, 369 (1927). — Trenn. von Be: Kolthoff u. Sandell, J. amer. chem. Soc. **50**, 1900 (1928). — Nießner, Z. anal. Chem. **76**, 135 (1929). — Zwenigorodskaja u. Smirnowa, Z. anal. Chem. **97**, 323 (1934). — Mikrograv.\*: Benedetti-Pichler, Pregl-Festschr. d. Mikrochem. **9** (1929). — Kol.: Teitelbaum, Z. anal. Chem. **82**, 373 (1930) u. Alten u. Mitarb., Z. angew. Chem. **48**, 273 (1935).

*Alizarinrot S*, kol.: Attack, C. **1916 I**, 176. — Underhill u. Petermann, C. **1930 I**, 109.

*Aurintricarbonsäure*: kol.: Winter, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2721 u. 2964 (1929). — Roller, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 2437 (1933).

*Eriochromcyanin*: kol.: Alten u. Mitarb., Z. anal. Chem. **96**, 91 (1934).

**Antimon.** *Pyrogallol*: grav.\*; zugl. Trenn. von As: Feigl, Z. anal. Chem. **64**, 45 (1924).

**Beryllium.** *Chinalizarin*: kol.: Fischer, Z. anal. Chem. **73**, 45 (1922); neben Cu, Ni, Fe u. Zn: Fischer, C. **1929 II**, 1329.

*Guanidin-carbonat*: grav., zugl. Trenn. von Al, Fe etc.: Jilek u. Kota, Z. anal. Chem. **87**, 422 (1932) u. **89**, 345 (1932).

**Blei.** *Tetramethyldiamino-diphenylmethan*: kol.: Necke u. Mitarb., Z. anal. Chem. **73**, 283 (1928); u. Arch. Pharm. **271**, 81 (1933).

*Pikrolonsäure*: grav.\*: Hecht u. Mitarb., Z. anal. Chem. **95**, 152 (1933).

*Diphenylthiocarbazon* (*Dithizon*): kol.: Fischer und Leopoldi, Z. angew. Chem. **47**, 90 (1934) u. Winter u. Mitarb., Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. **7**, 265 (1935).

*Anthranilsäure*: grav.\* u. maß.: Funk u. Römer, Z. anal. Chem. **101**, 85 (1935).

*Dimercaptothiodiazol*: grav. zugl. Trenn. von As, Sb, Sn u. Mo: Ray u. Gupta, C. **1935 II**, 3411.

**Calcium.** *Pikrolonsäure*: grav.\*; zugl. Trenn. von Mg: Dworzak u. Reich-Rohrwig, Z. anal. Chem. **86**, 98 (1931). — Kol.: Alten u. Mitarb., Biochem. Z. **265**, 85 (1933).

**Cadmium.** *Oxin*: grav.\*; zugl. Trenn. von Hg, Cu, Fe, Al, sowie maß.: Berg, Z. anal. Chem. **71**, 321 (1927). — Trenn. von Ti: Berg, Z. anal. Chem. **81**, 1 (1930). — Mikrograv.\*: Wenger u. Mitarb., Mikrochem. **18**, 182 (1935).

*β-Naphthochinolin*: maß. zugl. Trenn. von Sn, Sb, Co, Ni, Mn, Fe, Al, Cr, Zn u. Al: Berg u. Wurm, B. **60**, 1664 (1927) u. Pass u. Ward, C. **1934 I**, 1678.

*Pyridin-rhodanid*: grav.\*: Spacu u. Dick, Z. anal. Chem. **73**, 279 (1928). — Trenn. von Hg: Rotter, Z. anal. Chem. **64**, 102 (1924).

*Anthranilsäure*, grav.\* , maß. u. zugl. Trenn. von Ca, Ba, Sr u. Mg: Gall u. Ditt, Z. anal. Chem. 91, 332 (1933).

*Chinaldinsäure*: grav.\* Ray u. Bose, Z. anal. Chem. 95, 400 (1933).

*Mercaptobenzthiazol*: grav.\* u. mikrograv.\* u. zugl. Trenn. von Cu: Spacu u. Kuraš, Z. anal. Chem. 102, 108 (1935).

*Cer. Gallussäure*: Kol.: Schemjakin, C. 1936 I, 2151.

*Elsen.  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol*: grav. Trenn. von Al: v. Knorre u. Ilinski, B. 18, 2728 (1885).

*Cupferron (Ammoniumsalz des Nitroso-phenylhydroxylamins)*: grav.: Baudisch, Chem.-Ztg. 33, 1298 (1909); Trenn. von Al, Cr, Mn, Ni, Co, Zn und Erdalkalien: Biltz u. Hödtke, Z. anorg. u. allg. Chem. 66, 426 (1910). — Fresenius, Z. anal. Chem. 50, 35 (1911). — Trenn. von Be: Tettamanzi, C. 1935 I, 757.

*$\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl*: kol.: Feigl u. Mitarb., Z. anal. Chem. 90, 199 (1932).

*Oxin*: grav.\* auch Trenn. von Al, Mn und Erdalkalien sowie maß.: Berg, Z. anal. Chem. 76, 191 (1929). — Trenn. von Be: Niebner, Z. anal. Chem. 76, 135 (1929). Kol.: Lavollay, C. 1935 II, 1755.

*5,7-Dichlor (Dibrom)-8-Oxychinolin*: grav.\* auch neben Cd, Ni, Co, Al, Mn, Zn, Cr, U, Be, Mg, Ca: Berg, Z. anorg. u. allg. Chem. 204, 212 (1932).

*7-Jod-8-Oxychinolin-5-Sulfosäure*: kol.: Yoe, J. Amer. chem. Soc. 54, 4139 (1932).

*Thioglykolsäure*: kol.: Lyons, J. Amer. chem. Soc. 49, 1916 (1927).

*Chinaldinsäure*: kol.: Ray u. Bose, Z. anal. Chem. 95, 400 (1933).

*Sulfosalicylsäure*: kol.: Alten u. Mitarb., Z. anorg. Chem. 215, 81 (1933) u. Korenmann, Mikrochemie 15, 315 (1934).

*p-n-Butylphenylarsinsäure*: grav., zugl. Trenn. von Cr, Tl, V, Cu, Ni, Mn u. Zn: Craig u. Chandlee, J. Amer. chem. Soc. 56, 1278 (1934).

*Gallium. Cupferron*: Trenn. von Al, Cr, In, Ce u. U.: Moser u. Brukl, Mh. Chem. 51, 325 (1929).

*Oxin*: grav.\* u. maß.: Geilmann u. Wrigge, Z. anorg. Chem. 209, 129 (1932).

*Indium. Oxin*: grav.\* u. maß.: Geilmann u. Wrigge, Z. anorg. Chem. 209, 129 (1932).

*Kobalt.  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol*: Trenn. von Ni: v. Knorre u. Ilinski, B. 18, 699 (1885). — grav.\*: Mayr u. Feigl, Z. anal. Chem. 90, 15 (1932).

*$\alpha$ -Nitro- $\beta$ -Naphthol*: grav.\*: Mayr, Z. anal. Chem. 98, 402 (1934).

*Diacetyl-dioxim*: kol.: Brabey u. Hobart, J. amer. chem. Soc. 43, 482 (1921) u. Spacu u. Macarovici, C. 1935 II, 2707.

*Phenyl-thiohydantoinensäure*: grav., zugl. Trenn. von Fe, Mn, Ni, Zn: Willard u. Hall, J. Amer. chem. Soc. 44, 2219 u. 2226 (1922); vgl. auch Sarver, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 5, 275 (1933).

*Pyridin-rhodanid*: grav.\*: Spacu u. Dick, Z. anal. Chem. **71**, 97 (1927).

*Oxin*: grav.\* u. maß.: Berg, Z. anal. Chem. **76**, 196 (1929).

*Anthranilsäure*: grav.\* u. maß.: Funk u. Ditt, Z. anal. Chem. **93**, 240 (1933).

**Kupfer**. *Cupferron*: grav.: Baudisch, Chem.-Ztg. **33**, 1298 (1909). — Trenn. von Al u. Zn: Biltz u. Hödtke, Z. anorg. u. allg. Chem. **66**, 426 (1910). — Trenn. von Cd u. Zn: Hanus u. Soukup, Z. anorg. u. allg. Chem. **68**, 52 (1910).

*Dicyandiamidin*: grav.\*, Trenn. von Pb, As, Sb, Al, Zn u. CrO<sup>'''</sup>: Großmann u. Mannheim, Chem.-Ztg. **42**, 17 (1918).

*Benzoinoxim* (Cupron): grav.\*, zugl. Trenn. von sämtlichen Metallen: Feigl, B. **56**, 1083 (1923). Trenn. von Mo: Kar, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. **7**, 193 (1935). — Mikro-grav.\*: Strebing er, Mikrochem. **1**, 72 (1923) u. **17**, 127 (1935).

*Pyridin-rhodanid*: grav.\*: Spacu, Z. anal. Chem. **71**, 185 (1927). — Trenn. von Hg: Spacu, Z. anal. Chem. **67**, 27 (1926).

*Oxin*: grav.\*, zugl. Trenn. von Bi, Cd, As, Sb, Sn, Fe u. Mg, sowie maß.: Berg, Z. anal. Chem. **70**, 345 (1927). — Maß.: Hahn u. Hartleb, Z. anal. Chem. **71**, 225 (1927). — Trenn. von Be: Nießner, Z. anal. Chem. **71**, 135 (1927). — Trenn. von Ti: Berg u. Teitelbaum, Z. anal. Chem. **81**, 1 (1930).

*5,7-Dichlor(Dibrom)-8-Oxychinolin*: grav.\*, zugl. Trenn. von Pb, Bi, Cd, Co, Ni, Al, Mn, Zn, Cr, U: Berg, Z. anorg. u. allg. Chem. **204**, 212 (1932). — Mikrograv.\*: Berg, Emich-Festschr. d. Mikrochem. **26** (1930).

*Salicylaldoxim*: grav.\*, zugl. Trenn. von sämtlichen anderen Metallen: Ephraim, B. **63**, 1928 (1930); vgl. Azzarello u. Accardo, C. **1934 I**, 2626. — Trenn. von Fe: Ephraim, B. **64**, 1215 (1931). — Reif, Z. anal. Chem. **88**, 38 (1932). — Mikrograv.\*: Reif, Mikrochem. **9**, 424 (1931).

*Diphenylthiocarbazon (Dithizon)* kol.: Fischer u. Leopoldi, Z. angew. Chem. **47**, 90 (1934).

*Chinaldinsäure*: grav.\* zugl. Trenn. von Cd, Pb, Mn, Ni, Co. P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, As<sup>2</sup>O<sup>5</sup> u. As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>: Ray u. Bose, Z. anal. Chem. **95**, 400 (1933).

*Anthranilsäure*: grav.\* u. maß.: Funk u. Ditt, Z. anal. Chem. **93**, 240 (1933).

*Thioglykolsäure-β-aminonaphtalid*: grav.\*: zugl. Trenn. von Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Pb, Tl, Mn, Al, Be u. Cr. sowie maß. u. kol.: Berg u. Roeb ling, Z. angew. Chem. **48**, 597 (1935).

*Mercaptobenzthiazol*: vgl. Spacu u. Kuraš bei Cadmium.

*Dimercaptothiodiazol*: grav. zugl. Trenn. von As, Sb, Sn, Mo, W, Fe, Zn: Ray u. Gupta, C. **1935 II**, 3411.

**Magnesium**. *Oxin*: grav.\*, zugl. Trenn. von Erdalkalien und Alkalien sowie maß.: Berg, Z. anal. Chem. **71**, 23 (1927). — Grav.\*, zugl. Trenn. von Alkalien: Hahn u. Vieweg, Z. anal. Chem. **71**, 122 (1927). — Maß.: Hahn u. Hartleb, Z. anal. Chem. **71**, 225 (1927) u. Hahn, Z. anal. Chem. **86**, 153 (1931). — Trenn. von Ti: Berg u. Teitelbaum, Z. anal. Chem. **81**, 1 (1930). — Kol.: auch neben Ca: Berg, Emich-Festschrift der Mikrochemie, S. 18. 1930. —

Alten u. Mitarb. Z. angew. Chem. **46**, 697 (1933). — Mikrograv.\*: Strebinger u. Reif, Pregl-Festschrift der Mikrochemie, S. 319. 1929.

*Chinalizarin*: kol.: Hahn: Pregl-Festschr. d. Mikrochem. **127** (1929).

*Titangelb*: kol.: Kolthoff, Biochem. Z. **185**, 344 (1927) u. Urbach u. Baril, Mikrochemie **14**, 343 (1934).

*Tropäolin*: kol.: Lang, Biochem. Z. **253**, 215 (1932).

Kolorimetrie des  $MgNH^4PO^4$  mit *Molybdat* und *Strychnin*: Gadiant, Helvet. chim. Acta **6**, 729 (1923); mit *Molybdat* und „Eikonogen“: Tschopp, Helvet. chim. Acta **10**, 834 (1927); vgl. auch Phosphorsäure.

**Mangan. Oxin**: grav.\* auch Trenn. von Ni, Zn und Erdalkalien, sowie maß.: Berg, Z. anal. Chem. **76**, 191 (1929).

*Pyridin-rhodanid*: grav.\*: Spacu u. Dick, Z. anal. Chem. **74**, 188 (1928).

*Anthranilsäure*: grav.\* u. maß.: Funk u. Demmel, Z. analyt. Chem. **96**, 385 (1934).

**Molybdän. Benzoïn-oxim**, grav.: Knowles, C. **1932 II**, 2494.

*Kalium-xanthogenat*: kol.: Malowan, Z. anorg. Chem. **108**, 73 (1919). — Hall, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1462 (1922).

*Oxin*: grav.\*: Balanescu, C. **1930 II**, 2808 u. Muchina, C. **1935 II**, 1408. — Trenn. von Re: Geilmann u. Weibke, Z. anorg. u. allg. Chem. **199**, 347 (1931).

*Phenylhydrazin*: kol.: Hevesy u. Hobbie, Z. anorg. Chem. **212**, 134 (1933) u. Hauptmann u. Balconi, Z. anorg. Chem. **214**, 380 (1933).

**Nickel. Diacetyl-dioxim**: grav.\*: Tschugaeff, B. **38**, 2520 (1905) u. Brunck, Z. angew. Chem. **20**, 1844 (1907). — Trenn. von Co, Fe, Al, Mn, Cr: Brunck, loc. cit. — Trenn. von viel Co sowie Co u. Fe: Feigl u. Kapulitzas, Z. anal. Chem. **82**, 417 (1930). — Mikrograv.\*: Strebinger, Österr. Chem.-Ztg. **21**, 71 (1918). — Kol.: Rollet, Compt. rend. **183**, 212 (1926).

*Dicyandiamidin*: grav.\* sowie Trenn. von Co u. Zn: Großmann u. Schück, Chem.-Ztg. **31**, 535 (1907). — Maß: Fluch, Z. anal. Chem. **69**, 232 (1926). — Mikromaß.: Dubsky u. Hauer, Mikrochem. **12**, 312 (1933).

*Pyridin-rhodanid*: grav.\*: Spacu u. Dick, Z. anal. Chem. **71**, 442 (1927).

*Oxin*: grav.\* u. maß.: Berg, Z. anal. Chem. **76**, 195 (1929).

*Anthranilsäure*: grav.\* u. maß.: Funk u. Ditt, Z. anal. Chem. **93**, 240 (1933).

*Kaliumdithiooxalat*: kol.: Yoe u. Wirsing, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1866 (1932).

**Palladium. Diacetyl-dioxim**: grav.\* sowie Trenn. von Cu u. Fe: Wunder u. Thüringer, Z. anal. Chem. **52**, 101 (1913). — Trenn. von An, Rh u. Ir: Wunder u. Thüringer, Z. anal. Chem. **52**, 660 (1913). — Trenn. von Ni: Wunder u. Thüringer, C. **1912 II**, 550. — Trenn. von Sn: Gutbier u. Fellner, Z. anal. Chem. **54**, 205 (1915). — Mikrograv. sowie Trenn. von Pt.: Holzer, Z. anal. Chem. **95**, 395 (1933).

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol: grav., zugl. Trenn. von Pt: Schmidt, Z. anorg. u. allg. Chem. **80**, 335 (1913). — Grav. sowie Trenn. von Cu u. Fe: Wunder u. Thüringer, Z. anal. Chem. **52**, 737 (1913).

$\alpha$ -Nitro- $\beta$ -Naphthol: grav.\*: Mayer, Z. anal. Chem. **98**, 402 (1934).

Salicylaldoxim: mikrograv. sowie Trenn. von Pt: Holzer, Z. anal. Chem. **95**, 398 (1933).

Quecksilber. Diphenylcarbasid: kol.: Stock u. Mitarb., Z. angew. Chem. **39**, 466 u. 791 (1926).

Diphenylcarbazon: kol.: Stock u. Zimmermann, Z. angew. Chem. **41**, 546 (1928).

Pyridin-chromat.: grav.\*: Spacu u. Dick, Z. anal. Chem. **76**, 273 (1929).

Kupfer-äthylendiamin-sulfat + Kaliumjodid: grav.\*, zugl. Trenn. von Bi, Pb, Al, Mn, Co, Ni u. Zn: Spacu u. Sucin, Z. analyt. Chem. **92**, 247 (1933).

Thioglykolsäure- $\beta$ -aminonaphtalid: grav.\*: zugl. Trenn. von Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Pb, Tl, Mn, Al, Be u. Cr sowie maß. u. kol.: Berg u. Roebeling, Z. angew. Chem. **48**, 597 (1935).

Anthranilsäure: grav.\*: Funk u. Römer, Z. anal. Chem. **101**, 85 (1935).

Rhenium (Perrhenat). Nitren: grav.\*: Geilmann u. Voigt, Z. anorg. u. allg. Chem. **193**, 311 (1930).

Silber. Rhodanin: mikrograv.\*: Feigl u. Pollak, Mikrochem. **4**, 185 (1926).

Thioglykolsäure- $\beta$ -aminonaphtalid: grav. zugl. Trenn. von Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Pb, Tl, Mn, Al, Be u. Cr sowie maß. u. kol.: Berg u. Roebeling, Z. angew. Chem. **48**, 597 (1935).

Dithizon: kol.: Fischer u. Mitarb., Z. anal. Chem. **101**, 1 (1935).

Thorium. meta-Nitrobenzoesäure: grav., zugl. Trenn. von seltenen Erden: Neish, J. Amer. chem. Soc. **26**, 780 (1904). — Kolb u. Ahrle, Z. angew. Chem. **18**, 92 (1905).

Cupferron, grav., zugl. Trenn. von Fe: Thornton, C. **1916 II**, 1191.

Phenylarsinsäure: grav., zugl. Trenn. von seltenen Erden: Rice, Fogg u. James, J. Amer. chem. Soc. **48**, 895 (1926).

Oxin: grav.\* u. maß.: Hecht u. Reich-Rohrwig, Mh. Chem. **53/54**, 596 (1929) u. Hecht u. Ehrmann, Z. anal. Chem. **100**, 98 (1935).

Pikrolonsäure: grav.\* u. mikrograv.\*: Hecht u. Ehrmann, Z. anal. Chem. **100**, 87 (1935).

Titan. Thymol: kol.: Lenher u. Crawford, J. Amer. chem. Soc. **35**, 138 (1913).

Cupferron: grav., zugl. Trenn. von Fe u. Al: Thornton, Z. anorg. u. allg. Chem. **87**, 375 (1914).

Oxin: grav.\*, zugl. Trenn. von Al, Ba, Sr, Ca, Mg u. Alkalien sowie maß.: Berg u. Teitelbaum, Z. anal. Chem. **81**, 1 (1930).

5,7-Dichlor(Dibrom)-8-Oxychinolin, grav.\*, zugl. Trenn. von Ni, Co, Al, Mn, Zn, Cr, U, Be, Mg, Ca: Berg: Z. anorg. u. allg. Chem. **204**, 212 (1932). — Mikrograv.\*: Berg, Emich-Festschrift d. Mikrochem **26** (1930).

*Guanidin-carbonat*: grav. zugl. Trenn. von Al, Cr, Mo, W, As, Tl u. U: Jilek u. Kota, C. 1932 II, 1481 u. C 1933 I, 1977.

*Uran. Cupferron*: grav., zugl. Trenn. von Fe, Al, Zn, Ca, Mg u. Phosphorsäure: Holladay u. Cunningham, C. 1924 II, 1247.

*Oxin*: grav.\*; mikrograv.\* u. maß.: Hecht u. Reich-Rohr-wig, Mh. Chem. 53/54, 596 (1929).

*Chinaldinsäure*: grav.: R a y u. B r o s e, Z. analyt. Chem. 95, 400 (1933).

*Vanadin (Vanadat)*. *Oxin*: grav.: Jilek u. Vicovský, C. 1932 I, 3325.

*Wismut. Pyrogallol*: grav.\*; zugl. Trenn. von Pb: Feigl u. Ordelt, Z. anal. Chem. 65, 448 (1924/25). — Mikrograv.\*: Strebing, Mikrochem. 5, 167 (1927).

*Oxin*: grav.\* u. maß.: Berg, Z. anal. Chem. 72, 177 (1927); vgl. Berg u. Wurm, B. 60, 1664 (1927).

*Cupferron*: Trenn. von As u. Sb: Pinkus u. Derniers, C. 1928 II, 2670.

*Thioharnstoff*: kol.: M a h r, Z. anal. Chem. 94, 161 (1933) u. 97, 96 (1934).

*Thioglykolsäure-β-aminonaphthalid*: grav.\* zugl. Trenn. von Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Pb, Tl, Mn, Al, Be u. Cr sowie maß. u. kol.: Berg u. Roebeling, Z. angew. Chem. 48, 597 (1935).

*Wolfram (Wolframat)*. *Benzidin*: grav.: Knorre, B. 38, 783 (1905). *Oxin*, grav.\*: Halberstadt, Z. anal. Chem. 93, 86 (1933).

*Zink. Oxin*: grav.\*; zugl. Trenn. von Hg, Pb, Bi, Sb, As, Sn, Fe, Cr, Al, Erdalkalien, Mg u. Alkalien sowie maß.: Berg, Z. anal. Chem. 71, 171 (1927). — Grav.\*; zugl. Trenn. von Erdalkalien, Mg u. Alkalien: Hahn u. Vieweg, Z. anal. Chem. 71, 122 (1927). — Maß.: Hahn u. Hartleb, Z. anal. Chem. 71, 225 (1927). — Trenn. von Ti: Berg u. Teitelbaum, Z. anal. Chem. 81, 1 (1930).

*Pyridin-rhodanid*: grav.\* u. mikrograv.\*: Spacu u. Dick, Z. anal. Chem. 73, 356 (1928).

*Anthranilsäure*: grav.\*; zugl. Trenn. von Ca, Ba, Sr u. Mg sowie maß.: Gall u. Ditt, Z. anal. Chem. 91, 332 (1933). — Mikrograv.\*: Cimerman u. Wenger, Mikrochem. 18, 53 (1935).

*Chinaldinsäure*: grav.\* zugl. Trenn. von Fe, Al, U, Be, Ti, Mn, Mg, Ca, Ba u. P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>: R a y u. B o s e, Z. anal. Chem. 95, 400 (1933) u. 100, 324 (1935). — Mikrograv.\*: R a y u. B o s e, Mikrochem. 18, 89 (1935).

*Dithizon*: kol.: Deckert, Z. anal. Chem. 100, 385 (1935).

*Zinn. Cupferron*: Trenn. von Co, Ni, Fe, Mn, Zn: Furman, C. 1924 I, 77. — Trenn. von Pb, Sb, As u. Zn: Pinkus u. Claessens, C. 1927 II, 1872.

*Phenylarsinsäure*: grav. zugl. Trenn. von Pb, Cu, Fe, Al, Zn: Knapper, J. Amer. chem. Soc. 55, 3945 (1933).

*Zirkon. Ammoniumsalicylat*: Trenn. von Ti: Dittrich u. Freund, Z. anorg. u. allg. Chem. 56, 344 (1908).

*Cupferron*: grav., zugl. Trenn. von Al: Brown, J. Amer. chem. Soc. 39, 2538 (1917).

*Phenylarsinsäure*: grav., zugl. Trenn. von Ti u. Ca: Rice, Fogg u. James, J. Amer. chem. Soc. **48**, 895 (1926); Klinger u. Schließmann, C. **1933 II**, 2564.

*n-Propylarsinsäure*: grav. Arnold u. Chandlee, J. Amer. chem. Soc. **57**, 8 u. 591 (1935).

*Oxin*: maß.: Balanescu, Z. anal. Chem. **101**, 101 (1935).

#### Anionen.

**Borsäure**. *Chinalizarin*: kol.: Smith, Analyst **60**, 735 (1935).

**Bromwasserstoffsäure**. *Fluorescein*: kol. (auch bei Gegenwart von viel Cl<sup>-</sup>): Hahn, Mikrochem. **17**, 222 (1935).

*Phenolrot*: kol. (auch bei Gegenwart von Cl<sup>-</sup>): Stenger u. Kolthoff, Z. Amer. chem. Soc. **57**, 831 (1935).

**Chromsäure**. *Diphenylcarbazid*: kol.: Moulin, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**, 295 (1904); Rothaug, Z. anorg. u. allg. Chem. **84**, 184 (1914); Kutschinski u. Kalmykowa, C. **1934 I**, 2457.

*Na-Salz des 1,8-Diory-naphthalin-3,6-disulfosäure*: kol.: König, Chem.-Ztg. **35**, 277 (1911).

**Fluorwasserstoffsäure**. *Triphenyl-zinnchlorid*: grav.\*: Allen u. Furman, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4625 (1932).

*Hydrochinon* u. *Silikomolybdänsäure*: kol.: Mayrhofer, Biochem. Z. **251**, 70 (1932).

**Perchlorsäure**. *Methylenblau*: maß.: Bolliger, Z. anal. Chem. **94**, 403 (1933). — Mikromaß.: Bolliger, C. **1934 II**, 2421. kol.: Hofmann u. Mitarb., B. **58**, 2748 (1925); Hahn, Z. angew. Chem. **39**, 451 (1926).

**Phosphorsäure**. *Hydrochinon* u. *Ammonium-Molybdat*: kol.: Bell u. Doisy, J. of biol. Chem. **44**, 55 (1920).

*1-Amino-2-Naphthol-4-Sulfosäure* („*Fikoncgen*“) u. *Ammonium-Molybdat*: kol.: Fiske u. Subbarow, J. of biol. Chem. **66**, 375 (1925). — Jendrassik u. Lohmann, Biochem. Z. **178**, 419 (1926).

*Monomethyl-p-aminophenol-Sulfat* u. *Ammoniummolybdat*: kol.: Tschopp, Helv. chim. Acta **15**, 793 (1932).

*Strychnin* u. *Ammonium-Molybdat*: mikrograv.\*: Emden, Z. physiol. Chem. **113**, 138 (1921). — Mikrograv.\* u. mikromaß.: Myrbäck, Z. physiol. Chem. **148**, 197 (1925). — Kol.: Tisdall, J. of biol. Chem. **50**, 329 (1922). — Nephelometrisch: Kleinmann, Biochem. Z. **174**, 43 (1926).

*Oxin* u. *Ammonium-Molybdat*: grav.: Scharrer, Biochem. Z. **261**, 444 (1933).

**Salpetersäure**. *Brucin*: kol.: Winkler, Chem.-Ztg. **23**, 454 (1899) u. **25**, 586 (1901) u. Haase, Chem.-Ztg. **50**, 372 (1926).

*Diphenylamin*: kol.: Kolthoff u. Noponen, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1448 (1933).

*Nitron*: grav.\*: Busch, B. **38**, 861 (1905). — Gutbier, Z. angew. Chem. **18**, 494 (1905). — Winkler, Z. angew. Chem. **34**, 46 (1921).

*Phenolsulfosäure*: kol.: Skopintzew, Z. anal. Chem. **85**, 244 (1931).

*Diaminophenolchlorhydrat*: kol.: Cernatescu u. Sheller, Z. anal. Chem. 101, 402 (1935).

**Salpetrige Säure.** *α-Naphthylamin* u. *Sulfanilsäure*: kol.: Lunge u. Lwoff, Z. angew. Chem. 7, 384 (1894). — Bernoulli, Helvet. chim. Acta 9, 827 (1926). — Alten u. Mitarb., C. 1934 I, 897.

**Schwefelsäure.** *Benzidin*: maß.: Müller, B. 35, 1587 (1902). — Müller u. Dürkes, Z. anal. Chem. 42, 477 (1903). — Raschig, Z. angew. Chem. 16, 617 u. 818 (1903), ferner Z. anal. Chem. 43, 116 (1904). — Friedheim u. Nydegger, Z. angew. Chem. 20, 9 (1907). — Atanasiu u. Velculescu, Z. analyt. Chem. 90, 337 (1932).

**Schwefelwasserstoffsäure.** *Methylenblau*-Bildung; kol.: Mecklenburg u. Rosenkränzer, Z. anorg. u. allg. Chem. 86, 143 (1914).

## E. Maßanalyse<sup>1)</sup>.

(I. Koppel, 1931.)

### Allgemeine Einleitung.

Während bei der Gewichtsanalyse der zu bestimmende Stoff als solcher oder in geeigneter Verbindungsform gewogen wird, bestimmt man bei der Maß- oder Titrieranalyse (titre = Gehalt) das Volumen einer Maßflüssigkeit, das erforderlich ist, um das gelöste Untersuchungsobjekt in eine neue Verbindungsform überzuführen. Die Durchführbarkeit einer maßanalytischen Bestimmung hängt also davon ab, daß der zu bestimmende Stoff mit der Maßflüssigkeit quantitativ und schnell reagiert, und daß der Endpunkt dieser Reaktion scharf erkennbar ist.

Lange Jahre hat man sich damit begnügt, den Endpunkt der maßanalytischen Reaktionen lediglich durch unmittelbar sichtbare Vorgänge festzustellen, indem man entweder die die Reaktion selbst begleitenden Erscheinungen (Farbumschlag bei  $\text{KMnO}^4$  oder Jod, Bildung oder Verschwinden von Niederschlägen) beobachtete oder aber durch Zusatz geeigneter Fremdstoffe (Indikatoren) Bedingungen herstellte, die eine sichtbare Veränderung bei Beendigung der Titrierreaktion hervorriefen. Erst im letzten Jahrzehnt ist man mit Erfolg dazu übergegangen, durch physikochemische Messungen den Verlauf der Reaktionen festzustellen, wobei sich bisher am besten die Endpunktsbestimmungen aus dem elektrischen Leitvermögen und aus den Potentialänderungen bewährt haben. Diese sind dann zu benutzen, wenn die optische Endpunktsbestimmung versagt; ihre besonderen Eigenheiten werden am Schluß dieses Abschnittes, S. 377 besprochen werden.

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Darstellung der Theorie und Praxis der Maßanalyse findet man bei Kolthoff: Die Maßanalyse (Berlin: Julius Springer 1928/30). — Die jüngste Entwicklung schildern: Brennecke, Fajans, Furman, Lang: Neuere maßanalytische Methoden (Stuttgart: F. Enke 1935).

**Geräte.**

Die maßanalytischen Geräte (Büretten, Pipetten, Meßkolben) sind nur in gut gereinigtem Zustand (alkalische  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, schwefelsaure  $\text{CrO}_3$ -Lösung) zu verwenden; Wasser muß ohne Tropfenbildung an den Wänden ablaufen; bei Büretten mit Normal-HCl bleiben oft nach kurzem Gebrauch kleine Tröpfchen hängen; durch Zusatz geringer Mengen Nekal (I.G. Farbenind. A.G.) oder Saponin zur Maßflüssigkeit läßt sich dieser Übelstand abstellen. Büretten und Pipetten werden mit der abzumessenden Flüssigkeit ausgespült. Alle Geräte müssen — sofern sie nicht amtlich geeicht sind — vor dem ersten Gebrauch durch Auswägen mit Wasser nachgeprüft werden; kleinere Fehler von Büretten stellt man in einer Korrektionsstabelle oder graphisch dar. Schadhafte Geräte oder solche mit größeren Fehlern sind aus dem Laboratorium zu entfernen, damit sie nicht zu Irrtümern Veranlassung geben.

**Korrektion für Ablesungen an Büretten**

(Schloeber).

Der Titer der Maßflüssigkeiten wird jetzt meist bei  $20^\circ$  bestimmt. Für erhebliche Temperaturunterschiede ist daher eine Korrektur zur Reduktion auf  $20^\circ$  erforderlich. Die Zahlen ( $\text{cm}^3$ ) bezeichnen die Korrektur für  $1000 \text{ cm}^3$  Flüssigkeit.

$^\circ \text{C}$	Wasser und $\frac{1}{10} \text{ n-Lösg.}$	1 n-HCl	1 n-Oxal-säure	1 n- $\text{H}^2\text{SO}_4$	1 n- $\text{HNO}_3$	1 n- $\text{Na}^+\text{CO}_3$	1 n- $\text{NaOH}$
5	+ 1.36	+ 2.23	+ 2.38	+ 3.25	+ 3.32	+ 3.33	+ 3.53
6	1.36	2.15	2.30	3.10	3.16	3.17	3.34
7	1.35	2.07	2.20	2.94	3.00	2.99	3.15
8	1.32	1.97	2.10	2.76	2.82	2.80	2.95
9	1.28	1.85	1.99	2.58	2.62	2.61	2.74
10	+ 1.23	+ 1.73	+ 1.86	+ 2.39	+ 2.42	+ 2.41	+ 2.52
11	1.16	1.60	1.72	2.19	2.22	2.20	2.30
12	1.08	1.45	1.57	1.98	2.00	1.99	2.07
13	0.99	1.30	1.40	1.78	1.77	1.77	1.84
14	0.88	1.14	1.23	1.53	1.54	1.54	1.60
15	+ 0.76	+ 0.97	+ 1.05	+ 1.30	+ 1.31	+ 1.30	+ 1.35
16	0.63	0.79	0.85	1.06	1.06	1.06	1.09
17	0.49	0.61	0.65	0.81	0.81	0.81	0.83
18	0.34	0.41	0.44	0.55	0.55	0.55	0.56
19	+ 0.17	+ 0.21	+ 0.22	+ 0.28	+ 0.28	+ 0.28	+ 0.28
20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
21	— 0.18	— 0.22	— 0.24	— 0.28	— 0.28	— 0.28	— 0.28
22	0.37	0.44	0.49	0.56	0.57	0.56	0.57
23	0.58	0.67	0.75	0.85	0.87	0.85	0.87
24	0.80	0.91	1.02	1.15	1.18	1.15	1.18
25	— 1.03	— 1.17	— 1.29	— 1.46	— 1.49	— 1.46	— 1.50
26	1.26	1.43	1.57	1.78	1.81	1.77	1.82
27	1.50	1.70	1.85	2.11	2.14	2.09	2.15
28	1.76	1.98	2.14	2.45	2.47	2.41	2.49
29	2.62	2.26	2.45	2.79	2.81	2.75	2.83
30	— 2.29	— 2.55	— 2.77	— 3.14	— 3.15	— 3.10	— 3.18

### Maßflüssigkeiten.

Als maßanalytische Lösungen verwendet man „Normallösungen“ (n-Lösungen), die im Liter die einem Atom H äquivalente Menge (Grammäquivalent) des bei der betreffenden Reaktion wirksamen Stoffes<sup>1)</sup> enthalten, oder 0,5-n-, 0,1-n-, 0,05-n-, 0,01-n-Lösungen. Für wissenschaftliche Untersuchungen sind meist 0,1-Lösungen im Gebrauch; die Technik zieht die konzentrierteren Lösungen (0,5-n und 0,2-n) vor. Der Vorteil dieses Systemes besteht darin, daß man bei der Wechselwirkung zweier Normallösungen gleiche Volumina verwendet. Da es mühevoll ist, eine wirklich genaue Normallösung herzustellen (s. unten), und da eine solche Lösung sich vielfach doch bald ändert, so begnügt man sich in der Regel damit, angenähert normale Maßflüssigkeiten zu verwenden, die nur rechnerisch einen kleinen Nachteil zeigen. Eine n-NaOH-Lösung soll enthalten 40·01 g NaOH/Lit.; enthält die vorhandene Lösung tatsächlich 39·55 g, so ist sie  $39·55 : 40·01 = 0,9883$ -n. d. h. sie enthält  $0,9883 \cdot 40·01$  g NaOH/l oder a ccm dieser Lösung entsprechen  $0,9883 \cdot a$  ccm einer genau normalen Lösung. Die Zahl: Wirklicher Gehalt: Theoretischer Gehalt (im Beispiel 0·9883) wird Faktor der Lösung genannt; er ist nebst seinem Logarithmus der Aufschrift der Vorratsflasche beizufügen.

Zur Vereinfachung der Rechnung benutzt man bisweilen Maßlösungen, von denen 1 ccm 1 mg des gesuchten Stoffes — also bei Einwagen von 0,1 g — 1‰ anzeigt; andererseits werden auch Lösungen benutzt, deren Gehalt ganz willkürlich ist oder den günstigsten Bedingungen einer Reaktion entspricht.

**Herstellung von Normallösungen.** Da nur wenige Stoffe so rein darstellbar und so unverändert (ohne Wasseranziehung) in genau bestimmter Menge abwägbare sind, daß man aus ihnen durch Auflösung im Meßkolben eine Normallösung herstellen kann, so zieht man im allgemeinen folgenden Weg vor: Man wägt auf der Trierwaage etwas mehr (+ 5‰) vom wirksamen Stoff der Maßflüssigkeit ab, als für den zu benutzenden Meßkolben notwendig sind, löst sie vollständig in Wasser auf und verdünnt die (eventuell filtrierte) Lösung in einem Meßkolben mit erweitertem Hals bis zur Marke<sup>2)</sup>. Nach gutem Durchmischen entnimmt man durch

<sup>1)</sup> Das Äquivalentgewicht ist nur in bezug auf eine bestimmte Reaktion definierbar. Wenn  $H^3PO^4$  mit Alkali und mit Methylorange einbasisch auf  $NaH^2PO^4$  titriert wird, so ist ihr Äquivalentgewicht =  $1/1 (H^3PO^4)$ ; wird sie mit Phenolphthalein auf  $Na^2HPO^4$  titriert, so ist dann ihr Äquivalent =  $1/2 (H^3PO^4)$ . Reagiert  $KMnO^4$  in saurer Lösung, so gibt es 5 Äquivalente O ab, in neutraler Lösung dagegen nur 3 Äquivalente; für den ersten Fall ist also das Äquivalentgewicht =  $1/5 KMnO^4$ , im zweiten aber  $1/3 KMnO^4$ . Man pflegt die Lösungen für die am häufigsten vorkommenden Reaktionen herzustellen, muß aber dann die erörterten Verhältnisse bei der Berechnung in Betracht ziehen.

<sup>2)</sup> Meßkolben mit 2 Marken sind für diesen Zweck recht brauchbar.

Ausgießen oder mit einer trockenen Pipette eine bestimmte Menge Flüssigkeit und stellt ihren Gehalt genau fest (s. unten). Dann setzt man die berechnete, zur Erzielung der gewünschten Konzentration erforderliche Wassermenge zu und bestimmt nochmals den Gehalt der Gesamtflüssigkeit.

Gebrauchsfertige Maßlösungen aller Art sind käuflich aber ziemlich teuer; die Firma de Haen-Seelze bringt in Ampullen genau dosierte Mengen von Reagenzien in den Handel, deren Inhalt beim Verdünnen auf ein Liter genaue  $n$ - oder  $0.1 n$ -Lösungen ergeben sollen (Fixanal-Methode von W. Böttger).

Alle Lösungen sind vor dem ersten Gebrauch auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Dies gilt auch besonders für solche Flüssigkeiten, die längere Zeit unbenutzt im Laboratorium gestanden haben. Verschiedene Maßflüssigkeiten (Permanganat, Thiosulfat, Titanochlorid, Stannochlorid usw.) sind selbst bei sorgfältiger Herstellung und Aufbewahrung wegen Oxydation oder spontaner Zersetzung nicht ganz titerfest; alle sind Gehaltsänderungen durch Verdunstung oder fahrlässige Behandlung unterworfen; daher muß auch der Gehalt, der in dauernder Benutzung stehenden Vorratslösungen von Zeit zu Zeit nachgeprüft werden. Reste von Maßflüssigkeiten aus Büretten sind nicht in die Vorratsflasche zurückzugeben.

Zur Gehaltsbestimmung von Maßlösungen verwendet man eine „Urtitersubstanz“; als solche wählt man einen Stoff, der mit der betreffenden Maßlösung glatt reagiert, sich durch einfache Verfahren völlig rein darstellen und auf seine Reinheit prüfen läßt, unverändert haltbar ist und Luftfeuchtigkeit nicht aufnimmt. Zur Gehaltsbestimmung wägt man mehrere Proben der Urtitersubstanz genau ab, und zwar so viel, daß für jeden Versuch 30 bis 45 ccm Maßlösung verbraucht werden; weniger zuverlässig ist es, eine größere Menge Urtitersubstanz zu einem bestimmten Volumen aufzulösen und von der Lösung bestimmte Mengen zu prüfen.

Mit der Lösung von bekanntem Gehalt werden dann alle übrigen Lösungen derselben Gruppe „eingestellt“. Die verschiedenen Gruppen der Maßanalyse (Neutralisations-, Oxydations-, Fällungsmethoden) lassen sich durch einige ihrer Glieder in Verbindung setzen. So kann man z. B. von einer Permanganatlösung von bekanntem Gehalt ausgehend, den Titer einer Oxalsäurelösung und aus dieser unter Vermittlung der alkalischen Lösungen die Titer aller Säurelösungen bestimmen; andererseits kann man mit Permanganatlösung den Gehalt einer Thiosulfatlösung bestimmen, da  $KMnO_4$  aus saurer  $KJ$ -Lösung eine äquivalente Jodmenge freimacht. — Mit  $HCl$ -Lösung kann man nicht nur alle bei den Neutralisationsmethoden gebräuchlichen Lösungen einstellen, sondern auch die Silberlösung der Fällungsmethoden usw. Wenn man also über eine genau bekannte Maßlösung verfügt, so lassen sich damit die Gehalte sämtlicher übrigen Lösungen ermitteln; es ist aber im allgemeinen zweckmäßiger, für jede Gruppe von Lösungen den Gehalt mit einer besonderen Urtitersubstanz festzustellen. — In einigen Fällen pflegt man auch den Gehalt einer Maßlösung gewichtsanalytisch zu bestimmen.

### Ausführung von Maßanalysen.

Liegt eine Lösung zur Analyse vor, so mißt man mit der Pipette oder Bürette bestimmte Mengen ab und titriert diese unmittelbar. Von festen Stoffen wägt man geeignete Mengen genau ab, bringt sie in Lösung, verdünnt diese im Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen und titriert aliquote Teile (um mehrere Bestimmungen ausführen zu können); dies gilt aber nicht allgemein, z. B. nicht für Ursubstimmungen. Wenn man den Gehalt des zu bestimmenden Stoffes in der Analysesubstanz ungefähr abschätzen kann, richtet man es so ein, daß die zu analysierende Lösung im Gehalt der Maßflüssigkeit entspricht. Natürlich müssen die Analysenlösungen, wenn nötig durch Ansäuern, Neutralisieren, Zusatz von Indikatoren, Erhitzen u. dgl. in den für die Titration geeigneten Zustand gebracht werden. In den meisten Fällen wird man die Maßflüssigkeit in die Analysenlösung einfließen lassen, bisweilen muß man aber umgekehrt verfahren. Da vielfach der Umschlag eines Indikators nicht nach beiden Richtungen mit gleicher Schärfe zu erkennen ist — hier spielt das Auge des Beobachters eine wichtige Rolle —, so kann man, wenn die direkte Titration den weniger scharfen Umschlag ergäbe, so verfahren, daß man von der eigentlichen Maßlösung A einen Überschuß zugibt und diesen mit einer geeigneten anderen Maßlösung B wieder fortnimmt — Rücktitration. Dies Verfahren ist auch erforderlich, wenn die eigentliche Analysenreaktion vollständig und schnell nur mit einem Überschuß der Meßlösung erfolgt, wenn man auf diese Weise einen störenden Bestandteil der Analysesubstanz ( $\text{CO}^2$ ,  $\text{H}^2\text{S}$ ) entfernen kann, oder um andere Störungen zu verhindern. Beispiele für all diese Fälle finden sich bei den später beschriebenen Methoden.

Anweisungen zur Berechnung von Maßanalysen sind in Teil I, Tabelle 5 gegeben. In Teil I, Tabelle 5 b finden sich die für Maßanalysen wichtigen Molekular- und Äquivalentgewichte.

Die Vorzüge der Maßanalysen liegen darin, daß sie genaue Ergebnisse in kurzer Zeit liefert und daß sie die Ermittlung vieler Stoffe ohne Entfernung von deren Begleitern ermöglicht. Ihre Überlegenheit gegenüber der Gewichtsanalyse zeigt sich besonders, wenn viele gleichartige Bestimmungen z. B. zur Betriebskontrolle auszuführen sind.

### Neutralisationsmethoden.

**Wasserstoffexponent  $p_{\text{H}}$ .** Jede Neutralisation ist bedingt durch die Rk.  $\text{H} \cdot + \text{OH}' = \text{H}^2\text{O}$ ; ihr Verlauf kann also beschrieben werden durch Angaben der Konzentrationsänderung der  $\text{H} \cdot$ - und  $\text{OH}'$ -Ionen. Da aber in allen wässrigen Lösungen, sofern sie nicht zu konzentriert sind, nach dem Massenwirkungsgesetz  $\text{H} \cdot \cdot \text{OH}' / \text{H}^2\text{O} = \text{konst.}$  und daher auch das „Ionenprodukt“  $\text{H} \cdot \cdot \text{OH}' = \text{konst.}$ , so läßt sich jederzeit  $\text{OH}'$  aus  $\text{H} \cdot$  berechnen, und daher genügt die Angabe der  $\text{H} \cdot$ -Konzentration zur Kennzeichnung einer Lösung in bezug auf ihren Säure- oder Alkaligehalt.

In reinem Wasser von 22° ist  $H^+ = OH^- = 10^{-7}$  und daher  $H^+ \cdot OH^- = 10^{-14}$ ; für andere Temperaturen gilt

° C	Ionenprodukt $H^+ \cdot OH^- \cdot 10^{14}$	$p_w$	° C	Ionenprodukt $H^+ \cdot OH^- \cdot 10^{14}$	$p_w$
0	0.12	14.93	50	5.66	13.25
18	0.59	14.23	100	58.2	12.24
25	1.04	13.98			

Eine 0.1-n-HCl-Lösung hat  $H^+ = 10^{-1}$ , eine 0.01-n-HCl-Lösung hat  $H^+ = 10^{-2}$ , eine 0.01-n-NaOH-Lösung hat  $H^+ = 10^{-12}$ , wobei völlige Dissoziation vorausgesetzt wird. Allgemein ist für eine völlig dissoziierte einbasische 0.1<sup>n</sup>-n-Säure  $H^+ = 10^{-n}$ . Da das Rechnen mit Zehnerpotenzen etwas umständlich und insbesondere ihre graphische Darstellung auf gewöhnlichem mm-Papier unbequem ist, pflegt man (nach Sörensen) die  $H^+$ -Konzentrationen nur durch den Exponenten p (unter Vernachlässigung des Minuszeichens) zu charakterisieren. Der Wasserstoffexponent  $p_H$  ist also der negativ genommene Log. der in Zehnerpotenzen ausgedrückten  $H^+$ -Konzentration. Ist für eine beliebige Lösung  $H^+ = a \cdot 10^{-x}$ , so gilt  $p_H = -\log(a \cdot 10^{-x}) = x - \log a$  und  $H^+ = \text{Num}(-p_H)$ . Die Bezeichnung des Säuregrades durch  $p_H$  hat den Nachteil, daß mit steigendem  $p_H$ -Wert die  $H^+$ -Konzentration sinkt und umgekehrt, doch hat sich diese Ausdrucksweise so weitgehend eingeführt, daß man sich damit vertraut machen muß.

Methoden zur Bestimmung von  $p_H$  s. Physiol. Chem. S. 672.

Zur angenäherten Berechnung der  $H^+$ -Konzentration  $[H^+]$  aus  $p_H$  und umgekehrt dient die folgende Tabelle:

$p_H$	$[H^+]$	$p_H$	$[H^+]$	$p_H$	$[H^+]$
n,00	$1,00 \cdot 10^n$	n,35	$4,47 \cdot 10^{-(n+1)}$	n,70	$1,99 \cdot 10^{-(n+1)}$
n,05	$8,91 \cdot 10^{-(n+1)}$	n,40	3,98	n,75	1,78
n,10	7,94	n,45	3,55	n,80	1,58
n,15	7,08	n,50	3,16	n,85	1,41
n,20	6,31	n,55	2,82	n,90	1,26
n,25	5,62	n,60	2,51	n,95	1,12
n,30	5,01	n,65	2,24	n+1,00	1,0

**Verlauf der Neutralisation.** Bei der Neutralisationsanalyse (Acidimetrie, Alkalimetrie) kommt es darauf an, die der gegebenen Analysensubstanz äquivalente Menge der Maßflüssigkeit zu ermitteln. Die Neutralisation ist beendet, wenn sich in der Analysenflüssigkeit Kationen und Anionen in äquivalenten Mengen befinden. Der Endpunkt (stöchiometrischer Neutralpunkt, Äquivalenzpunkt), der sich durch den Farbumschlag eines Indikators, durch diskontinuierliche Potential- oder Leitfähigkeitsänderung usw. erkennen läßt, fällt bei der Neutralisation starker Säuren mit starken Basen mit dem Neutralpunkt des reinen Wassers ( $H^+ = OH^- = 10^{-7}$ ;  $p_H = 7$  (22°))

zusammen, weil unter diesen Umständen keine Hydrolyse eintritt; wenn aber Basis oder Säure oder beide schwach sind, d. h. eine sehr kleine Dissoziationskonstante haben, ist — von Zufällen abgesehen — wegen der Hydrolyse beim Äquivalenzpunkt nicht auch gerade der  $p_{H^+}$ -Wert des reinen  $H^2O$  erreicht.

Fig. 1 stellt den Verlauf von  $p_{H^+}$  in der Nähe des Äquivalenzpunktes bei Neutralisation von 0,01-n-HCl mit NaOH bei Zimmertemperatur dar. Charakteristisch ist der sehr steile Abfall von  $p_{H^+}$  in unmittelbarer Nähe der Äquivalenzlinie, der für eine scharfe Endpunktsbestimmung ausschlaggebend ist; die Länge der Strecke, auf welcher die  $p_{H^+}$ -Linie mit der Äquivalenzlinie zusammenfällt (in Wirklichkeit schneiden sich beide unter sehr spitzem Winkel), ist abhängig von dem Dissoziationsgrad des Wassers; wenn bei  $100^\circ$   $p_{H^+} = 6$  geworden ist, so ist die Strecke des Steilabfalls auf etwa die Hälfte verkürzt. Charakteristisch ist ferner, daß die  $p_{H^+}$ -Linie die Äquivalenzlinie im Neutralpunkt des reinen Wassers ( $p_{H^+} = 7$ ) schneidet und in diesem Punkt in 2 kongruente Teile geteilt wird.

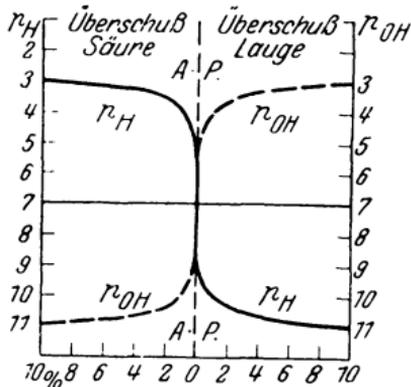


Fig. 1. Titration von 0.01 n-HCl mit NaOH bei Zimmertemp. (nach Kolthoff).

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse, wenn eine schwache Säure (Base) mit starker Base (Säure) neutralisiert wird. Fig. 2 stellt den Verlauf von  $p_{H^+}$  und  $p_{OH^-}$  bei Neutralisation von 0,1-n-Essigsäure mit NaOH dar; man erkennt, daß der Abfall der  $p_{H^+}$ -Kurve weniger steil ist, als in Fig. 1 und daß vor allen Dingen die Neutrallinie des reinen Wassers ( $p_{H^+} = 7$ ) vor Erreichung des Äquivalenzpunktes geschnitten wird, d. h. der stöchiometrische Neutralpunkt liegt im alkalischen Gebiet (bei schwacher Basis und starker Säure liegt er im sauren Gebiet). Die Ursache dieser Erscheinung ist die Hydrolyse des Salzes.

Wie sehr die Größe der Dissoziationskonstante der Säure oder der Base und die davon abhängige Hydrolyse des Salzes die Form der  $p_{H^+}$ -Kurve ändert, erkennt man an Fig. 3, in der die (berechneten)  $p_{H^+}$ -Kurven von Säuren mit sehr kleinen Dissoziationskonstanten ( $K_s = 10^{-6}$  bis  $10^{-9}$ ) neben die Kurve der 0,1-n-HCl gestellt sind. Je kleiner  $K_s$ , um so weniger steil und um so kürzer wird der Sprung beim Äquivalenzpunkt, und um so stärker rückt dieser ins

alkalische Gebiet. Bei Neutralisation von schwacher Basis mit schwacher Säure, die allerdings in der Neutralisationsanalyse keine Rolle spielt, weil man in der Wahl der Maßflüssigkeit nicht beschränkt ist, zeigt die  $p_{11}$ -Linie in der Nähe des Äquivalenzpunktes einen sehr allmählichen Abfall. Selbstverständlich werden die Neutralisationslinien auch von der Verdünnung, von Fremdstoffen und von der Temperatur beeinflusst, welche alle die Hydrolyse in bekannter Weise ändern.

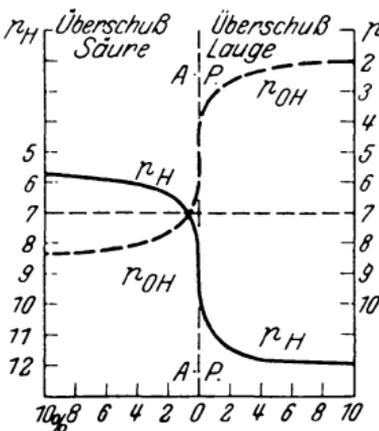


Fig. 2. Titration von 0.1-n-Essigsäure bei Zimmertemp. (nach Kolthoff).

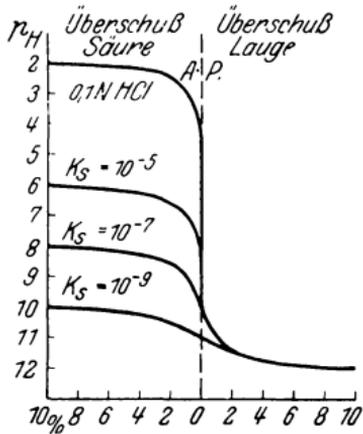


Fig. 3. Titration von 0.1-n-Säuren mit verschiedenen Dissoziationskonstanten (nach Kolthoff).

**Indikatoren für Neutralisation.** Als Farbindikatoren der Neutralisationsanalyse benutzt man organische saure oder basische Stoffe, deren Färbung deutlich vom  $p_{11}$  einer Lösung beeinflusst wird. Da die Dissoziation derartiger Stoffe gleichfalls durch  $H^+$ - oder  $OH^-$ -Ionen stark verändert wird, so nahm man an, daß ihre Ionen eine andere Färbung zeigen als die ungespaltene Molekeln. Jetzt ist erwiesen, daß mit der Dissoziation eine *Konstitutionsänderung* verbunden ist, etwa der Übergang einer Pseudosäure in das Anion einer echten Säure. Formal kann man aber an der alten Definition festhalten.

Für den Indikator  $H\text{Ind}$  — eine Säure — gilt  $[H^+][\text{Ind}^-] = K [H\text{Ind}]$ ; setzt man seiner reinwässrigen Lösung  $H^+$ -Ionen zu, so wird  $[H\text{Ind}]$  anwachsen (Abnahme der Dissoziation), setzt man  $OH^-$  zu, vermindert also  $H^+$ , so wird  $[\text{Ind}^-]$  zunehmen; es ist also hier durch  $[H\text{Ind}]$  die Säurefärbung, durch  $[\text{Ind}^-]$  die Alkalifärbung bedingt. Demnach wird nur bei erheblichem Säureüberschuß die (praktisch) reine Säurefärbung, bei erheblichem Alkaliüberschuß die reine Alkalifärbung auftreten, und die Änderung der Farbe wird nicht plötzlich, sondern allmählich erfolgen. Der  $p_{11}$ -Bereich, der durch einen deutlich erkennbaren *Farbunterschied* abgrenzbar ist, wird als „*Umschlagsgebiet*“ bezeichnet; innerhalb dieses Gebietes zeigt

der Indikator eine Mischfarbe. Das Umschlagsgebiet hängt von der Dissoziationskonstante des Farbstoffes, vom Farbton und der Färbekraft der beiden Indikatorformen [Ind]' und [H Ind] ab. Ein Indikator erfüllt seine Funktion um so besser, je mehr sich die „saure“ Farbe von der „alkalischen“ unterscheidet; hierbei spielt auch die Beleuchtung und das Auge des Beobachters eine wesentliche Rolle.

Aus diesen Betrachtungen, die natürlich in ganz ähnlicher Form für *Indikatorbasen* gelten, folgt weiter, daß das Umschlagsgebiet nicht nur bei verschiedenen Indikatoren verschiedene Ausdehnung (von etwa  $p_{H} = n + 1,2$  bis  $n + 2$ ) sondern auch verschiedene Lage auf der  $p_{H}$ -Skala hat. Ein saurer Indikator mit relativ großer Dissoziationskonstante und starkem Färbevermögen des Anions wird schon in reinem Wasser Anionfärbung zeigen, während ein anderer mit kleinerer Dissoziationskonstante von etwa gleichem Färbevermögen erst nach Zusatz von  $\text{OH}'$ , wenn die Dissoziation zunimmt, die Anionenfärbung erkennen läßt.

Diese Tatsache ist von größter Wichtigkeit, weil sie die Auswahl der richtigen Indikatoren ermöglicht. Bei der Neutralisierung starker Säuren mit starken Basen (Fig. 1) verläuft ein großer Teil der  $p_{H}$ -Linie fast senkrecht in nächster Nähe der Äquivalenzlinie. Alle Indikatoren mit Umschlagsgebiet im Bereich dieses senkrechten Abfalles sind hier brauchbar. Für die Bestimmung schwacher Basen mit starken Säuren und umgekehrt muß ein Indikator gewählt werden, dessen Umschlagsgebiet mit dem Steilabfall der  $p_{H}$ -Kurve des betreffenden Paares möglichst zusammenfällt. Der Indikator soll eben nicht den Neutralpunkt des reinen Wassers, sondern die stöchiometrische Neutralität einer Salzlösung anzeigen. Bei schwachen Säuren, deren Salze alkalische Reaktion zeigen, wählt man Indikatoren mit Umschlagsgebiet bei  $p_{H} > 7$  (alkalisch), bei schwachen Basen solche mit Umschlagsgebiet bei  $p_{H} < 7$  (sauer). Da mehrbasische Säuren stufenweise dissoziieren, ist man bei hinreichend großen Unterschieden ihrer Dissoziationskonstanten erster und zweiter Stufe in der Lage, durch geeignete Wahl der Indikatoren derartige Säuren (z. B.  $\text{H}^3\text{PO}^4$ ,  $\text{H}^2\text{SO}^3$ ) beliebig auf primäres oder sekundäres Salz zu titrieren. Wegen der Veränderlichkeit des Umschlagsgebietes mit der Temperatur läßt sich nicht jeder Indikator in der Hitze und in der Kälte in gleicher Weise verwenden.

Auch bei Neutralisation starker Elektrolyte erhält man mit verschiedenen Indikatoren geringfügige Unterschiede; es ist daher immer zweckmäßig, für den Vergleich von Maßflüssigkeiten denselben Indikator zu verwenden, der bei der auszuführenden Bestimmung benutzt werden muß.

Zur Verschärfung der Feststellung des Endpunktes ist es vielfach nützlich, eine Vergleichslösung aufzustellen, die die Indikatorfarbe für den Äquivalenzpunkt der fraglichen Reaktion zeigt. — Bisweilen kann man die Farbänderung eines Indikators kontrastreicher machen durch Zusatz eines zweiten Farbstoffes; so kann etwa

der Übergang gelb → rot durch einen blauen Farbstoff in grün → violett verwandelt werden.

Die folgende Tabelle enthält die erforderlichen Angaben für die wichtigsten *Neutralisationsindikatoren*.

(Abkürzungen: al = alkalisch; Alk = Alkohol; b = blau; fbl = farblos; g = gelb; o = orange; r = rot; s = sauer.)

Name	Farbe		Umschlagsgebiet p <sub>H</sub>		Konz.- u. Lös.- Mittel d. Indik.
	s	al	bei 18°	bei 100°	
Tropäolin OO ...	r	g	1·3—3·3	0·8—2·2	0/1—Wasser
Dimethylgelb ...	r	g	2·9—4·0	2·3—3·5	0·1—90% Alk.
Methylorange ...	r	o	3·1—4·4	2·5—3·7	0·1—Wasser
Bromphenolblau	g	b	3·0—4·6	3·0—4·5	0·1—20% Alk.
Methylrot ...	r	g	4·4—6·2	4·0—6·0	0·2—60% Alk.
p-Nitrophenol ...	fbl	g	5·0—7·0	5·0—6·5	0·2—Wasser
Lackmus ...	r	b	5·0—8·0	—	1—Wasser
Bromthymolblau	g	b	6·0—7·6	6·2—7·8	0·1—20% Alk.
Neutralrot ...	r	g-o	6·8—8·0	—	0·1—70% Alk.
Phenolphthalein	fbl	r	8·2—10·0	8·0—9·2	1—70% Alk.
Thymolphthalein	fbl	b	9·4—10·6	8·9—9·6	0·1—90% Alk.

#### Maßlösungen.

*0,1-n-H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>* (1 l = 4,904 g). Von reiner verdünnter H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> (etwa 1 : 10) bestimmt man die Dichte, entnimmt Tab. 24 Teil I den Prozentgehalt, bringt die erforderliche Menge (kleiner Überschuß) in einen Meßkolben und verfährt weiter wie S. 355 angegeben.

*0,1-n-HCl* (1 l = 3·647 g). Man arbeitet ganz entsprechend wie bei H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.

*0,1-n-Oxalsäure* (1 l = 4·500 g H<sup>2</sup>C<sup>2</sup>O<sup>4</sup> = 6·302 g H<sup>2</sup>C<sup>2</sup>O<sup>4</sup> · 2 H<sup>2</sup>O) 6·3 g krist. Oxalsäure werden zum Liter gelöst.

*Alkalische Maßlösungen* müssen möglichst frei von CO<sup>2</sup> sein, weil dies bei verschiedenen Indikatoren (Lackmus, Phenolphthalein u. a.) störend wirkt. Büretten für Alkalien werden durch Glasheber (kurze Gummiverbindung mit Quetschhahn) mit der hochstehenden Standflasche dauernd verbunden; Luftzutritt zu Bürette und Standflasche durch Natronkalkrohr (nicht CaCl<sup>2</sup>!)

*0,1-n-NaOH* (1 l = 4·01 g). Man benutze reinstes NaOH (e natrio oder mit Alkohol gereinigt, durch Abspülen von Carbonatkruste befreit). 1. Etwa 4·4 g werden in 500 g H<sup>2</sup>O gelöst und mit klarer Ba(OH)<sup>2</sup>-Lösung versetzt, bis kein BaCO<sup>3</sup> mehr ausfällt. Überschuß an Ba<sup>++</sup> entfernt man durch Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>. Die geklärte Lauge wird auf 1 l mit ausgekochtem Wasser verdünnt, dann ihr Gehalt ermittelt und korrigiert. 2. Etwa 4·4 g NaOH werden in verschlossener Flasche in ebensoviel Wasser gelöst (Vorsicht wegen Erhitzung), dann die Lösung unter Luftabschluß durch Glasfrittentiegel filtriert, wobei Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> zurückbleibt, und auf 1 l verdünnt. 3. Für feinere Untersuchungen stellt man sich NaOH-Lösung aus Natriummetall her, das man nach Entkrusten wägt und in Wasserdampf (Vorsicht, Knallgas!) langsam zerfließen läßt.

4. Aus technischem NaOH (etwa 96%) läßt sich eine praktisch CO<sup>2</sup>-freie Natronlauge herstellen, indem man (wie bei Nr. 2) die Unlöslichkeit von Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> in konzentriertem NaOH ausnutzt. 500 g technisches NaOH werden in 500 g destilliertem Wasser gelöst, und die Lösung 24 Stunden bei 60° stehen gelassen; dann filtriert man durch Asbest, Glaswolle oder Glasfritte und verdünnt entsprechend. Die Lösung enthält nur noch Spuren Silikat und ev. Ferrit und soll der aus reinem NaOH gleichwertig sein (Rezept einer deutschen Fabrik).

0,1-n-KOH (1 l = 5·611 g) wird analog wie NaOH unter 1) hergestellt. Oder 1 Lit. 1,1-n-KOH-Lösung wird mit 50 ccm Kalkmilch geschüttelt, die klare Flüssigkeit abgehebert und verdünnt.

0,1-n-NH<sup>4</sup>OH (1 l = 1·703 g NH<sup>3</sup>). Man verfährt mit reinem, durch Aufkochen von Carbonat befreitem Ammoniakwasser wie bei Herstellung der Säurelösungen.

0,1-n-Ba(OH)<sup>2</sup> (1 l = 8·569 g Ba(OH)<sup>2</sup>). Etwa 18 g Ba(OH)<sup>2</sup> · 8 H<sup>2</sup>O + 1 g BaCl<sup>2</sup> werden in heißem Wasser gelöst, die Lösung unter Luftabschluß filtriert und auf 1 l verdünnt. Gehalt mit HCl zu bestimmen. Die Lösung ist nützlich, wenn CO<sup>2</sup> weitgehend ausgeschlossen sein soll.

#### Urtiterstoffe für Neutralisation.

Ob man einen basischen oder einen sauren Urtiterstoff benutzt, ist belanglos, da man in jedem Falle saure und alkalische Maßflüssigkeiten gegeneinander einstellen muß.

*Wasserfreies Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>* (1/2, Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> = 53·00) wird vielfach empfohlen und häufig gebraucht; man stellt es durch einstündiges Erhitzen von reinstem NaHCO<sup>3</sup> auf 270°–300° im Platintiegel (Sandbad, Aluminiumblock) her, läßt im Exsikkator erkalten und führt in ein geschlossenes Wägegglas über. Ausführung der Titration s. unten. Für technische Zwecke läßt sich auch NaHCO<sup>3</sup> (zur Analyse von Merck oder Kahlbaum) ohne Reinigung oder Trocknung als Urtiterstoff verwenden.

*Natriumoxalat* (nach Sörensen, s. Permanganatmethoden; 1/2, Na<sup>2</sup>C<sup>2</sup>O<sup>4</sup> = 67) wird im verschließbaren Wägegglas bei 240° getrocknet; eine genau gewogene Menge wird im Platintiegel erst vorsichtig, dann stärker erhitzt, bis alle Kohle verbrannt ist, und das Carbonat zu schmelzen beginnt. Man löst es quantitativ zu einem bestimmten Volumen und titriert davon Teile.

*Benzoesäure* (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup> · COOH = 122·05), die zum Eichen von Kalorimetern benutzt wird und daher sehr rein käuflich ist, wird nach dem Wägen in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur Abscheidung einer feinen Trübung verdünnt und mit der zu bestimmenden Alkalilösung titriert (Phenolphthalein).

*Bernsteinsäure* (1/2, C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>4</sup> = 59·02) krystallisiert wasserfrei und kann unverändert bei 105° getrocknet werden.

*Kaliumbijdodat* (KH(JO<sup>3</sup>)<sup>2</sup> = 389·97) ist wasserfrei und kann durch Umkrystallisieren gereinigt werden (Phenolphthalein).

## Anwendungen.

1. *Alkalihydroxyde, Ätzalkalien.* Von Laugen bestimmt man aus der Dichte den ungefähren Gehalt und verdünnt; von festen Proben wägt man etwa 5–10 g ab und verdünnt auf 250 ccm. Soll der stets vorhandene  $\text{CO}^2$ -Gehalt berücksichtigt werden, so arbeitet man nach 3. Den Gesamtalkaligehalt bestimmt man durch direkte Titration mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}^2\text{SO}^4$  (Methylorange, Dimethylgelb) oder man setzt Säure im Überschuß zu, kocht auf und titriert nach Erkalten mit  $\text{NaOH}$  zurück (Phenolphthalein, Lackmus).

2. *Alkalicarbonate* können direkt mit Säure (Methylorange Dimethylgelb) titriert werden. Phenolphthalein entfärbt sich (unscharf), wenn  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  in  $\text{NaHCO}^3$  übergegangen ist. Um mit diesem Indikator arbeiten zu können, wird mit überschüssiger Säure  $\text{CO}^2$  fortgekocht und kalt auf rot zurücktitriert.

3. *Carbonat neben Hydroxyd.* Bestimmung des Gesamtalkaligehaltes wie bei 1; Verbrauch a ccm. Zur Bestimmung des freien Hydroxydes fällt man das Carbonat durch überschüssige 10%  $\text{BaCl}^2$ -Lösung aus und titriert dann mit  $\text{HCl}$  oder Oxalsäure (Phenolphthalein) auf farblos; Verbrauch b ccm;  $a - b$  ergibt den Carbonatgehalt. Nach einem anderen Verfahren, das aber nur für kleine Carbonatmengen geeignet ist, wird zuerst mit Säure (Phenolphthalein) auf farblos titriert, wobei alles Hydroxyd und die Hälfte des Carbonates angezeigt wird (Verbrauch c ccm); dann setzt man Methylorange oder Dimethylgelb zu und titriert weiter auf rot, wobei die zweite Hälfte des Carbonates neutralisiert wird (Verbrauch d ccm); Carbonat =  $2d$ , Hydroxyd =  $c - d$ .

4. *Alkalicarbonat und -bicarbonat.* Den Gesamtalkaligehalt bestimmt man nach 1; Verbrauch a ccm. Zur Bestimmung des Bicarbonats setzt man einen Überschuß von  $\text{NaOH}$  zu (b ccm) und bestimmt dann wie bei 3) das freie  $\text{NaOH}$  (c ccm);  $(b - c)$  sind zur Überführung von  $\text{NaHCO}^3$  in  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  verbraucht worden; dann entsprechen  $a - (b - c)$  ccm dem Carbonat. Man kann das Carbonat auch unmittelbar nach 2. mit Säure (Phenolphthalein auf rosa) in  $\text{NaHCO}^3$  überführen, wenn man als Vergleichslösung eine reine mit dem Indikator gefärbte  $\text{NaHCO}^3$ -Lösung benutzt.

5. *Ammoniak.* Die freie Base wird mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}^2\text{SO}^4$  (Methylrot, Lackmus) titriert; gebundenes Ammoniak wird in eine vorgelegte gemessene und mit Indikator gefärbte Säuremenge überdestilliert und der Überschuß zurücktitriert. Unter Zusatz von Formaldehyd lassen sich Ammonsalzlösungen direkt mit  $\text{NaOH}$  (Phenolphthalein) titrieren; vgl. Kolthoff II, 159.

6. *Alkalische Erden, Magnesia*, sowie ihre Carbonate werden in überschüssiger  $\text{HCl}$  (für  $\text{MgO}$  auch  $\text{H}^2\text{SO}^4$ ) gelöst und der Überschuß mit  $\text{NaOH}$  zurücktitriert (alle Indikatoren für starke Basen).

7. *Freie Säuren.* Starke und mittelstarke ein- und zweibasische Säuren werden mit  $\text{NaOH}$  direkt gemessen; brauchbar sind alle Indikatoren mit Umschlagsgebiet zwischen  $p_{\text{H}} = 4$  bis 9. — Phosphor-, Arsen- und Schwefligsäure verhalten sich bei Titration

mit NaOH (Methylorange, Dimethylgelb) einbasisch; dagegen mit Phenolphthalein zweibasisch, doch ist das letzte Verfahren weniger sicher. — *Borsäure*, die an sich sehr schwach ist, geht mit neutralem Invertzucker, Mannit oder Glycerin in eine starke Komplexsäure über, die normal einbasisch (Phenolphthalein) zu titrieren ist.

8. *Gebundene Schwefelsäure* läßt sich mit Benzidiniumchlorid bestimmen; Grundlagen des Verfahrens sind geringe Löslichkeit von Benzidiniumsulfat in Wasser (0.02% bei 25°) sowie die praktisch vollständige Hydrolyse einer Benzidiniumchloridlösung, die sich demnach mit Phenolphthalein wie eine Säure titrieren läßt. Man löst 25 g  $C^{12}H^9(NH^2)^2 \cdot 2 HCl$  unter Zusatz von 30 cm<sup>3</sup> HCl (spez. Gew. 1.05) in Wasser zu 1 l. Die etwa  $\frac{1}{4}$  n-Natronlauge entsprechende Lösung wird genau eingestellt. Von dieser setzt man 50 cm<sup>3</sup> zu der heißen Lösung des neutralen Sulfats, dessen Menge höchstens 0.3 g  $H^2SO^4$  entsprechen soll, füllt mit Wasser bis 250 cm<sup>3</sup> nach, filtriert und titriert einen aliquoten Teil mit n-NaOH. Aus der Titer-Differenz ist dann die zur Bildung des Sulfats verbrauchte Säure zu berechnen. — Man kann auch eine saure Lösung mit einer verdünnten Lösung von salzsaurem Benzidin (40 g Benzidin im Liter) fällen, den Sulfatniederschlag filtrieren (absaugen), mit möglichst wenig Wasser auswaschen, in Wasser verteilen und mit  $\frac{1}{10}$  n-NaOH titrieren. Dies Verfahren ist genauer und hat einen größeren Anwendungsbereich.

### Fällungsmethoden.

Ähnlich wie bei den Neutralisationsmethoden die Ionen  $H^+$  und  $OH^-$  unter Bildung von  $H^2O$  beseitigt werden, verschwinden die Ionen  $A^+$  und  $B^-$ , wenn sie zu einem sehr wenig löslichen Niederschlag (oder zu einem Komplexion) zusammentreten; jede derartige Fällungsreaktion könnte grundsätzlich eine maßanalytische Bestimmung von  $A^+$  und  $B^-$  liefern, wenn sich der Endpunkt der Fällung scharf erkennen läßt. Tatsächlich sind nicht sehr viele maßanalytische Fällungsmethoden im Gebrauch.

Zur graphischen Darstellung des Verlaufes einer Fällung bedient man sich desselben Verfahrens wie bei der Neutralisationsanalyse, indem man den Ionenexponenten  $p_x$  (der dieselbe Bedeutung für das Ion  $X$  hat wie  $p_{H^+}$  für  $H^+$ ) in Abhängigkeit vom Zusatz der Maßflüssigkeit aufzeichnet. Die „Fällungskurven“ für sehr wenig lösliche Niederschläge sind der Fig. 1 ähnlich. In dem Maße, wie die Löslichkeit des fraglichen Niederschlages ansteigt, wird der sprunghafte Abfall von  $p_x$  immer geringer. Die „Löslichkeit“ wirkt also hier in demselben Sinne, wie bei der Neutralisation „Hydrolyse“ oder Dissoziations-Konstante. Es ist ja auch ohne weiteres einzusehen, daß bei einem merklich löslichen Niederschlag keines seiner Ionen in Nähe des Äquivalenzpunktes bis zur Grenze der Nachweisbarkeit verschwindet, so daß derartige Stoffe maßanalytisch nicht verwendbar sind, selbst, wenn sie gewichtsanalytisch (bei Überschuß des Fällungsmittels) noch brauchbar wären.

Der Endpunkt einer Fällungsreaktion läßt sich in einzelnen Fällen ohne weiteres durch Ausbleiben der Niederschlagsbildung bei Zusatz der Maßflüssigkeit erkennen; meistens wird aber durch einen Indikator das Auftreten oder Verschwinden der ersten merklichen Mengen des wirksamen Ions festgestellt. Es gibt also keine allgemeinen sondern nur spezifische Indikatoren, die mit den in der qualitativen Analyse benutzten Reagenzien der betreffenden Ionen übereinstimmen. Da solche Indikatoren bisweilen mit den Niederschlägen selbst in Reaktion treten, verwendet man in solchen Fällen das Tüpfelverfahren, d. h. man prüft einen dem Reaktionsgemisch entnommenen klaren Tropfen mit den fraglichen Reagenzien. Über die Anwendung von Absorptions-Farbindikatoren s. Kolthoff, Maßanalyse, I, 104 und Fajans in dem S. 353, Anmerkung 1 erwähnten Werk.

## Anwendungen.

### Argentometrie.

**Maßflüssigkeiten:** *0,1-n-AgNO<sup>3</sup>-Lösung* (1 l = 16,989 g AgNO<sup>3</sup> = 10,788 g Ag). Man löst 17 g reines geschmolzenes AgNO<sup>3</sup> zum Liter; Gehaltsbestimmung gewichtsanalytisch oder mit reinstem bei 600° geglühtem NaCl, mit 0,1 n-HCl-Lösung oder mit NH<sup>4</sup>CNS-Lösung (s. diese).

*0,1-n-NH<sup>4</sup>CNS-Lösung* (1 l = 7,611 NH<sup>4</sup>CNS = 10,788 g Ag). Etwa 8 g NH<sup>4</sup>CNS werden zum Liter gelöst; Gehaltsbestimmung mit 0,1-n-AgNO<sup>3</sup>-Lösung oder mit Feinsilber (0,2 g), das man in verdünnter chlorfreier HNO<sup>3</sup> löst, nach Entfernung der nitrosen Gase durch Kochen kühlt man ab und titriert wie bei 2. angegeben.

*0,1-n-NaCl-Lösung* (1 l = 5,845 g NaCl = 10,788 g Ag) 5,85 g reinstes NaCl werden zum Liter gelöst; Gehaltsbestimmung gewichtsanalytisch oder gegen die 0,1-n-AgNO<sup>3</sup>-Lösung.

1. *Chloride, Bromide, Cyanide — Silber.* (In neutraler Lösung nach Mohr). Indikator 0,5 ccm 5% K<sup>2</sup>CrO<sup>4</sup>-Lösung auf 25 ccm Lösung. Die mit Indikator versetzte neutrale Chloridlösung wird in der Kälte in einer Porzellanschale tropfenweise unter Rühren mit Ag<sup>+</sup>-Lösung versetzt, bis die Flüssigkeit rötlich wird (Bildung von Ag<sup>2</sup>CrO<sup>4</sup>, wenn das weniger lösliche AgCl ganz ausgefällt ist). Analog läßt sich Br<sup>-</sup> und CN<sup>-</sup> bestimmen nicht aber J<sup>-</sup>. Zur Silberbestimmung setzt man überschüssige Cl<sup>-</sup>-Lösung zu und titriert mit Ag<sup>+</sup> zurück. Über die sehr gute Bestimmung mit Adsorptionsindikatoren vgl. Kolthoff II, 205.

2. *Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid, Rhodanid, Silber* (in salpetersaurer Lösung nach Volhard). Indikator: kaltgesättigte Ferrialaunlösung. Die kalte schwach salpetersaure, silberhaltige Lösung wird nach Indikatorzusatz unter Schütteln mit 0,1-n-NH<sup>4</sup>CNS-Lösung versetzt, bis bräunliche Färbung (Ferrirhodanid) auftritt, die gegen den weißen Niederschlag gut zu erkennen ist. — Zur Bestimmung von Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup> setzt man einen Überschuß von Ag<sup>+</sup> zu, dann Indikator und titriert mit NH<sup>4</sup>CNS zurück. (Bei Cl<sup>-</sup> und CN<sup>-</sup> ist dies Verfahren nicht ganz richtig, weil AgCl sich

mit dem weniger löslichen CNS' umgesetzt; man führt die Fällung des Cl' mit Ag' daher im Meßkolben aus, läßt den Niederschlag durch Schütteln zusammenballen, füllt auf, filtriert in ein trockenes Gefäß und titriert bestimmte Teile des Filtrates mit CNS'.)

3. *Chlorid, Bromid, Jodid, Silber.* (Ohne Indikator nach Gay-Lussac.) Die salpetersaure Silberlösung wird langsam mit der Chloridlösung versetzt; in der Nähe des Äquivalenzpunktes flockt der Niederschlag aus und ballt sich zusammen, so daß sich feststellen läßt, wann kein Niederschlag mehr hervorgerufen wird. Das Verfahren ist von Wichtigkeit für Atomgewichtsbestimmungen; der Endpunkt wird dann nephelometrisch bestimmt, indem man den Punkt aufsucht, bei dem Ag' und Cl' in der klaren Flüssigkeit dieselbe Trübung hervorrufen. Bei Br' und J' arbeitet das Gay-Lussac-Verfahren zuverlässiger als bei Cl'.

4. *Cyanide.* Versetzt man Cyanidlösung tropfenweise mit Ag', so tritt zunächst wegen der Bildung des stark löslichen  $(Ag(CN)_2)'$  kein Niederschlag auf. Eine Trübung erscheint aber, wenn auf 2 CN 1 Ag vorhanden ist; die Erkennung der Trübung beim Endpunkt kann durch Zusatz von etwas KJ sehr verbessert werden; Ammoniak stört dann nicht. (1 l 0.1-n-AgNO<sup>3</sup> zeigt 5.404 g HCN, 5.202 CN, 13.02 KCN oder 9.80 g NaCN an.)

#### Einzelverfahren.

5. *Zink* nach Schaffner. Grundlage des Verfahrens ist die Ausfällung von ZnS aus einer ammoniakalischen Zn-Lösung durch S'', wobei der Endpunkt durch Nachweis des S''-Iones in der klaren Lösung erkannt wird (Tüpfelreaktion). Als Maßflüssigkeit dient eine Lösung von 20 g Na<sup>2</sup>S · 9 H<sup>2</sup>O/L, die ungefähr 5 g Zn/L entspricht. Zur Gehaltsbestimmung verwendet man reines Zn, das in ammoniakalkalische Lösung übergeführt wird. Die Tüpfelreaktion auf S'' wird auf einem Filtrierpapierstreifen ausgeführt, der zur Hälfte mit alkoholischer CoCl<sup>2</sup>-Lösung und einem indifferenten Farbstoff bestrichen ist. Man setzt den zu prüfenden nicht filtrierten Flüssigkeitstropfen in die Nähe der farbigen Grenze auf den weißen Teil des Papiers; die Flüssigkeit (frei von Fällung) breitet sich aus und fällt, wenn S'' vorhanden ist, das Kobalt als schwarzes Sulfid; auch Bleipapier kann verwendet werden. Eine ausführliche Beschreibung der Zinkbestimmung in Erzen findet man S. 493. In ganz ähnlicher Weise kann Zn auch mit K<sup>4</sup>Fe(CN)<sup>6</sup> titriert werden, wobei Uranylacetat als Tüpfelindikator benutzt wird. In der letzten Zeit ist das Tüpfelverfahren durch eine direkte Titration mit Diphenylamin als Indikator ersetzt worden. (Vgl. Kolthoff II, 245.)

6. *Nickel.* Die blaue möglichst schwach ammoniakalische, mit Spur AgJ versetzte Ni-Lösung wird klar und farblos, wenn die der Gleichung  $Ni^{++} + 4 CN' = [Ni(CN)_4]''$  entsprechende Cyanidmenge zugesetzt ist. Auch in Gegenwart von wenig Co anwendbar. Störungen durch Fe<sup>+++</sup>, Al, Cr<sup>+++</sup> werden durch Zusatz von Tartrat oder Citrat verhindert.

7. *Phosphorsäure und Phosphat* wird in Gegenwart von Essigsäure und Ammoniumacetat durch Uranylacetat (oder -nitrat)

in das wenig lösliche  $\text{UO}^2 \cdot \text{NH}_4\text{PO}_4$  übergeführt; die Reaktion ist beendet, wenn in der klaren Flüssigkeit  $\text{UO}^2$  durch  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  nachweisbar ist (Tüpfelreaktion; Braunfärbung). Zur Herstellung der Maßflüssigkeit löst man 35 g Uranylнитrat-Hydrat zum Liter; ferner braucht man eine Ammoniumacetatlösung mit 10% Salz und 3% Essigsäure. Die Titerstellung erfolgt mit einer Phosphatlösung (3–5 g  $\text{P}^2\text{O}_5$ /Liter), deren Gehalt gewichtsanalytisch ermittelt wird. Ausführung der Reaktion zur  $\text{P}^2\text{O}_5$ -Bestimmung im Harn s. S. 655.

### Oxydations-Reduktions-Methoden.

**Definition.** Während bei den Neutralisations-, Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen positive und negative Ionen in gleicher Zahl verschwinden, findet bei allen Oxydations-Reduktions-Methoden eine Umladung von Ionen oder ein Übergang von Elektronen von einem zum anderen Ion (Wertigkeitsänderung) statt.

**Systematik.** Die Zahl der maßanalytisch verwertbaren Oxydations- und Reduktionsreaktionen ist sehr groß. Ihre streng systematische Gliederung erscheint aus verschiedenen Gründen nicht durchführbar. Während man früher vielfach die Jodometrie den Oxydations-Reduktionsmethoden gleichwertig gegenüberstellte, erscheint sie nach der obigen Definition als deren Untergruppe. Da jede Oxydation unlösbar mit einer Reduktion verbunden ist, kann man nicht Oxydations- und Reduktionsmethoden unterscheiden; den praktischen Bedürfnissen entspricht es, wenn man die — auch in ihrer Ausführung — sehr vielseitigen Verfahren nach der charakteristischen Maßflüssigkeit gruppiert (s. nächsten Absatz).

Der Verlauf der Oxydations-Reduktionsreaktionen läßt sich zwar mit Hilfe der Oxydations-Reduktions-Potentiale allgemein behandeln, doch wird damit praktisch nicht viel gewonnen, weil für diese Gruppe maßanalytischer Reaktionen der Charakter der einzelnen Vorgänge von größter Bedeutung ist. Weder lassen sich allgemein die Oxydations- noch die Reduktionsmittel gegeneinander austauschen. Die Brauchbarkeit von Oxydations- und Reduktionsmitteln in einem bestimmten Fall muß experimentell festgestellt werden; nur soviel läßt sich sagen, daß Reaktionen, die nicht praktisch vollständig verlaufen, sondern zu einem Gleichgewicht führen, wegen mangelhafter Schärfe des Endpunktes für direkte Titrations nicht in Frage kommen. Sie können ebenso wie auch langsam verlaufende Reaktionen trotzdem bisweilen maßanalytisch verwertet werden, wenn man sie mit einem Überschuß der Maßflüssigkeit zu Ende führen kann und dann zurücktitriert.

**Indikatoren.** Die beiden wichtigsten Oxydationslösungen  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{J}^2$  haben starke, bei Reduktion verschwindende Eigenfarbe und bedürfen keines besonderen Indikatoren; trotzdem wird für  $\text{J}^2$  meist die ganz spezifische Jodstärkereaktion verwendet. In anderen Fällen wird ein spezifischer Indikator (z. B. CNS' für  $\text{Fe}^{3+}$ ) der Versuchslösung zugesetzt oder zum Tüpfeln benutzt. Gewisse organische Farbstoffe, die durch Oxydationsmittel zerstört

(entfärbt) werden, sind mehrfach als Indikatoren benutzt worden; sie sind nicht spezifisch, haben aber den Nachteil, daß ihre Anzeige nicht umkehrbar ist. In manchen Fällen kann man sich zur Vermittlung der Endpunktserkennung der Reaktion  $J^{\text{a}} \rightarrow 2 J' + 2 \text{H}^+$  bedienen, die bei Überschuß eines Oxydationsmittels von rechts nach links verläuft und den üblichen Jodindikator verwendbar macht. Dies Verfahren ist nicht spezifisch, und das gleiche gilt für die Anwendung der Redox-Indikatoren, die bei einem bestimmten Oxydationspotential umkehrbar ihre Färbung ändern. Hierher gehören Diphenylamin und seine Sulfosäure, die Triphenylmethanderivate: Erioglaucin und Eriogrün sowie Tri-*o*-Phenanthrolin-Ferrosulfat. Dieser stark rote Komplex geht durch Oxydation in das entsprechende schwach blaue Ferrisalz über. Ausführliche Angaben über Redox-Indikatoren in dem S. 353, Anmerkung 1 erwähnten Buch (Brennecké).

#### Permanganatmethoden.

In stark saurer Lösung oxydiert  $\text{KMnO}^{\text{a}}$  nach  $2 \text{MnO}^{\text{a}} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{\cdot\cdot} + 3 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}$ ; in neutraler oder alkalischer Lösung aber nach  $2 \text{MnO}^{\text{a}} + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{MnO}^{\text{s}} + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{O}$ . Der Endpunkt aller Titrationsen ist aus dem Verschwinden der rotviolettten  $\text{MnO}^{\text{a}}$ -Färbung zu erkennen.

**Maßflüssigkeiten.** *0,1-n-KMnO<sup>a</sup>* (1 l = 3.161 g  $\text{KMnO}^{\text{a}}$ ): 3.2 g reinstes, eventuell umkristallisiertes  $\text{KMnO}^{\text{a}}$  wird in  $\frac{3}{4}$  l Wasser gelöst, die Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, durch Asbest oder Filtertiegel filtriert, nach Abkühlen auf 1 l verdünnt und nach der Titerstellung dunkel aufbewahrt. Nicht ganz sicher haltbar. Der Gehalt ist für Anwendung in saurer Lösung berechnet; für alkalische Oxydation ist die Lösung 0.06-n.

*0,1-n-Oxalsäure* s. S. 366 (Neutralisationsmethoden).

*0,1-n-FeSO<sup>a</sup>* (1 l = 5.584 g Fe) 39.216 g  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  werden mit etwas  $\text{H}^{\text{s}}\text{SO}^{\text{a}}$  zum Liter gelöst. Die Lösung wird an der Luft nur langsam oxydiert, muß aber trotzdem täglich kontrolliert werden.

**Urtilterstoffe.** *Eisen* (Blumendraht mit 0.3% C, besser reines Elektrolyteisen) wird viel benutzt; auch bei Auflösung unter Luftausschluß ist seine Anwendung theoretisch nicht ganz einwandfrei.

*Natriumoxalat* (nach Sörensen) (Molekulargewicht 134.00) ist wasserfrei und sehr rein käuflich. Vor dem Abwägen bei 240° zu trocknen. Sehr zuverlässig. Arbeitsweise s. unten.

Die  $\text{KMnO}^{\text{a}}$ -Lösung kann auch an die durch Neutralisation eingestellte Oxalsäurelösung angeschlossen werden und ebenso durch Vermittlung von saurer Jodkaliumlösung an die Thiosulfatlösung.

#### Anwendungen.

1. *Oxalsäure, Oxalate.* Die mit reichlich  $\text{H}^{\text{s}}\text{SO}^{\text{a}}$  versetzte Oxalatlösung wird auf etwa 80° erwärmt und mit  $\text{KMnO}^{\text{a}}$  versetzt, dessen erste Tropfen sich nur langsam entfärben; später, wenn  $\text{Mn}^{\cdot\cdot}$  in Lösung ist, geht die Reaktion schnell vonstatten und ihr End-

punkt ist scharf.  $2 \text{MnO}^{\prime} + 5 \text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4 + 6 \text{H}^{\cdot} = 2 \text{Mn}^{\cdot\cdot} + 10 \text{CO}^2 + 8 \text{H}^2\text{O}$ . In Wasser unlösliche Oxalate werden mit Schwefelsäure behandelt und direkt titriert.

*Calcium* und *andere Metalle*, deren Oxalate wenig löslich sind, werden durch Ermittlung der gebundenen Oxalsäure bestimmt. 1. Das Oxalat wird (unter Zusatz von Alkohol) mit Ammoniumoxalat quantitativ gefällt, filtriert, ausgewaschen, in verdünnter  $\text{H}^2\text{SO}^4$  suspendiert und mit  $\text{KMnO}^4$  titriert. 2. Man fällt das Metall durch eine gemessene Menge Oxalatlösung, verdünnt im Meßkolben, filtriert und titriert in gemessenen Teilen den Oxalatüberschuß wie oben angegeben.

2. *Wasserstoffsuperoxyd* (Molgew. 34·016) wird in schwefelsaurer Lösung nach  $2 \text{MnO}^{\prime} + 5 \text{H}^2\text{O}^2 + 6 \text{H}^{\cdot} = 2 \text{Mn}^{\cdot\cdot} + 8 \text{H}^2\text{O} + 5 \text{O}^2$  in der Kälte zerstört. Die sehr glatt verlaufende Titration kann zur Bestimmung aller mit Säuren  $\text{H}^2\text{O}^2$  liefernden Peroxyde benutzt werden.

3. *Salpetrige Säure*, *Nitrite* können mit  $\text{KMnO}^4$  nach  $2 \text{MnO}^{\prime} + 5 \text{HNO}^2 + 6 \text{H}^{\cdot} \rightarrow 2 \text{Mn}^{\cdot\cdot} + 5 \text{HNO}^3 + 3 \text{H}^2\text{O}$  titriert werden. Anwendung der Reaktion auf Nitrose s. S. 504. Auch Stickstoffoxyde ( $\text{N}^2\text{O}^2$ ,  $\text{N}^2\text{O}^4$ ), die mit  $\text{H}^2\text{O}$   $\text{HNO}^2$  liefern, können auf diese Weise gemessen werden, s. S. 503 und S. 522.

4. *Eisen* (in  $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ -Form) wird in schwefelsaurer Lösung unmittelbar mit  $\text{MnO}^{\prime}$  kalt titriert; Luftausschluß nicht erforderlich (1 l 0·1-n- $\text{KMnO}^4 = 5·584$  g Fe);  $\text{Cl}^{\prime}$ -Ion stört, kann aber durch Zusatz von  $\text{Mn}^{\cdot\cdot}$  und  $\text{H}^3\text{PO}^4$  unschädlich gemacht werden. Liegt Ferrisalz vor, so wird es quantitativ reduziert (Prüfung mit CNS') durch ein im Platinnetz hineingehängtes Stück Zink, durch Einleiten von  $\text{H}^2\text{S}$  in die siedende Lösung oder durch  $\text{SnCl}^2$ , dessen Überschuß durch  $\text{HgCl}^2$  beseitigt wird. Auch der Reduktor (s. unter 5.) ist brauchbar. Die reduzierte Lösung wird mit  $\text{KMnO}^4$  titriert (Arbeitsweise s. S. 476). Zur Bestimmung von  $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$  und  $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$  nebeneinander wird das erste unmittelbar titriert, dann das Gesamteisen reduziert und wieder titriert.

5. *Metalle mit mehreren Verbindungsstufen* wie  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{U}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Th}^{\text{IV}}$  u. a. lassen sich bestimmen, indem man sie quantitativ in eine niedere Wertigkeitsstufe überführt, überschüssiges Reduktionsmittel entfernt und mit  $\text{MnO}^{\prime}$  titriert. Bewährt hat sich ein mit Zn oder besonders mit Cd gefüllter Reduktor. Als Reduktionsmittel sind ferner die flüssigen Amalgame von Zn, Cd, Pb empfohlen worden (Somezya). Es können durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen auch mehrere dieser Elemente nebeneinander bestimmt werden.

6. *Kaliumferrocyanid* läßt sich unmittelbar mit  $\text{MnO}^{\prime}$  titrieren.

7. *Oxydationsmittel* wie  $\text{HgCl}^2$ ,  $\text{CrO}^2$ ,  $\text{MnO}^2$  und viele andere werden bestimmt, indem man sie mit gemessenen Mengen n-Oxalsäure oder n-Ferrolösung im Überschuß reduziert und das Reduktionsmittel mit  $\text{MnO}^{\prime}$  zurückmißt.

8. *Mangan* (nach Volhard). Neutrale  $\text{Mn}^{\cdot\cdot}$ -Lösung wird, am besten in Gegenwart von Zn, durch  $\text{MnO}^{\prime}$  unter Bildung von  $\text{MnO}^2 \cdot \text{aq}$  gefällt:  $3 \text{Mn}^{\cdot\cdot} + 2 \text{MnO}^{\prime} + 4 \text{OH}^{\cdot} \rightarrow 5 \text{MnO}^2 + 2 \text{H}^2\text{O}$ . Als

Maßflüssigkeit wird die übliche  $\text{KMnO}_4$ -Lösung benutzt, die aber hier nur mit 3 Äq. O in Rechnung zu setzen ist; außerdem ist aufgeschlemmtes eisenfreies  $\text{ZnO}$  erforderlich. Den Endpunkt erkennt man an der  $\text{MnO}_4^-$ -Färbung. Die manganhaltige, möglichst neutrale Lösung wird mit  $\text{ZnO}$  versetzt, bis alles Fe gefällt ist, dann heiß mit  $\text{MnO}_4^-$  bis zur Rotfärbung titriert. Genaue Vorschrift s. S. 476 und 479.

#### Cer(4)-sulfatmethoden.

Eine Lösung von  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  kann in den meisten Fällen die  $\text{KMnO}_4$ -Lösung ersetzen. Sie ist sehr haltbar und kann in der Hitze wie in  $\text{HCl}$ -Lösung benützt werden. Der Endpunkt wird aus der gelben Eigenfarbe, potentiometrisch oder mit Redoxindikatoren (Phenanthrolin-Ferrosalz) festgestellt.

#### Chromatmethoden.

Oxydationswirkung der Chromate in saurer Lösung  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{O}$ ; Chloride stören nicht. Die 0.1-n-Kallumbichromatlösung (1 l = 4.904 g), welche gut haltbar ist, kann ähnlich verwendet werden wie  $\text{KMnO}_4$ , insbesondere für  $\text{Fe}^{2+}$ . Statt der früher üblichen Endpunktsbestimmung durch Tüpfeln benutzt man neuerdings als Indikator eine schwefel-phosphorsaure Diphenylaminlösung (Redoxindikator), die sich mit  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  blau färbt. Chromatlösung ist auch zur Oxydation organischer Stoffe (Methylalkohol, Glycerin, Milchsäure usw.) geeignet, die auf diesem Wege maßanalytisch bestimmbar sind.

#### Titan-(3)-Lösung.

Das große Reduktionsvermögen dieser Lösung läßt ihre Anwendung bisweilen zweckmäßig erscheinen. Zur Herstellung werden 50 ccm der käuflichen eisenfreien Lösung von 20% in 100 ccm  $\text{HCl}$  (1.12) auf 2.25 l verdünnt. Die Flüssigkeit wird in brauner Flasche unter  $\text{H}_2$ -Druck aufgehoben; die Bürette muß mit dem Vorratsgefäß fest verbunden sein und ebenfalls unter Wasserstoff stehen. Um bei der Titration Luft auszuschließen, benutzt man Erlenmeyer-Kolben, durch die  $\text{CO}_2$  oder  $\text{N}_2$  geleitet wird, oder man löst in der Analysenflüssigkeit von Zeit zu Zeit etwas  $\text{NaHCO}_3$ . Zur Gehaltsbestimmung dient eine Ferrichloridlösung bekannter Konzentration. Sie wird bei etwa 60° mit  $\text{TiCl}_3$ -Lösung auf schwach gelb titriert, dann mit  $\text{CNS}'$  versetzt und bis zum Verschwinden der Rotfärbung fertig titriert. Auch Methylenblau, das durch  $\text{TiCl}_3$  entfärbt wird, ist als Indikator geeignet. Außer  $\text{Fe}^{3+}$  lassen sich zahlreiche andere Oxydationsmittel mit  $\text{TiCl}_3$ -Lösung bestimmen, doch bieten diese Verfahren wegen der Empfindlichkeit der Maßflüssigkeit kaum Vorteile; dagegen ist  $\text{TiCl}_3$  recht brauchbar zur Bestimmung von *Nitroverbindungen*, *Chinonen* und *organischen Farbstoffen*, die quantitativ zu farblosen Leukobasen reduziert werden können.

*Chrom(2)-Lösung* ist neuerdings vielfach als Reduktionsmittel benützt worden; sie muß sorgfältig vor Luftzutritt geschützt werden. Endpunktsbestimmung meist potentiometrisch.

### Jodometrische Methoden.

Die Grundlage aller jodometrischen Titrations ist die umkehrbare Reaktion  $J^2 + 2 \ominus \rightleftharpoons 2 J'$ . Mit Jod als Maßflüssigkeit lassen sich viele Reduktionsmittel unmittelbar titrieren ( $S^2O^{2-}$ ,  $As^2O^3$ ,  $Sb^2O^3$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $H^2S$ ).

Für die Bestimmung von Oxydationsmitteln gibt es 2 grundsätzlich verschiedene Wege: 1. Man läßt das Oxydationsmittel auf ein mit Jod titrierbares Reduktionsmittel (s. oben) einwirken und mißt dessen Überschuß mit Jod zurück. 2. Man läßt das Oxydationsmittel auf neutrale oder saure KJ-Lösung einwirken, macht dadurch eine äquivalente Menge Jod frei und titriert diese mit  $S^2O^{2-}$ ,  $As^2O^3$  usw. zurück. Während 1. den allgemeinen Arbeitsweisen der Oxydations-Reduktionsverfahren entspricht, ist 2. der Jodometrie eigentümlich, und Jod wirkt als Reaktionsvermittler; bei 1 wird der Überschuß des Reduktionsmittels zurückgemessen, bei 2 wird ein neu entstandenes Oxydationsmittel titriert. Die Wechselwirkung zwischen Jod und seinen Reduktionsmitteln erfolgt meist in saurer, neutraler oder höchstens bicarbonatalkalischer Lösung, wobei die Natur des Reduktionsmittels zu berücksichtigen ist (s. die einzelnen Anwendungen). Im allgemeinen wird jodometrisch in großer Verdünnung und bei niedriger Temperatur titriert, einmal um Jodverluste durch Verdampfung zu vermeiden, dann auch, weil die Jodstärkereaktion unter diesen Bedingungen am besten anspricht. Die der eigentlichen Titration vorangehenden Operationen, insbesondere die Abscheidung von Jod aus KJ-Lösungen, müssen vielfach in konzentrierteren Lösungen oder auch bei erhöhter Temperatur vorgenommen werden, weil sie (zum Teil wenigstens) langsam verlaufen. Wenn die Einwirkung der Oxydationsmittel auf die Jodidlösung zu einem Gleichgewicht führt, so läßt sich die praktische vollständige Ausscheidung des Jods bisweilen durch geeignete Änderung von  $p_{H_2}$  bewirken; in anderen Fällen führt man die Reaktion dadurch zu Ende, daß man das Jod abdestilliert und in KJ- oder  $As^2O^3$ -Lösung auffängt. Diesen Weg muß man auch in manchen anderen Fällen wählen, wofür sich unten Beispiele finden.

**Maßflüssigkeiten.** Außer den hier angegebenen 0·1-n-Lösungen werden vielfach auch 0·05-n- und 0·01-n-Lösungen benutzt.

*0,1-n-Jod-Kaliumjodid-Lösung* (1 l = 12·692 g Jod). Die für 1 l erforderliche Menge von reinstem, sublimiertem Jod wird im geschlossenen Wägegias gewogen, in einer Lösung von 25 g KJ in 35 ccm  $H^2O$  gelöst und auf 1 l verdünnt. Bei sorgfältigem Arbeiten entspricht der Gehalt der abgewogenen Menge. Die Lösung wird in braunen Flaschen kühl aufbewahrt und ist recht beständig.

*0,1-n-Thiosulfatlösung* (1 l = 24·822 g  $Na^2S^2O^3 \cdot 5 H^2O = 12·692$  g J). Das mehrfach umkrystallisierte, mit Alkohol gefällte und an Luft getrocknete Salz wird in erforderlicher Menge zum Liter gelöst und dunkel aufbewahrt. Die Lösung ist besonders anfangs etwas veränderlich, kann aber durch Zusatz von 0·2 g  $Na^2CO^3$ /l haltbarer gemacht werden. Verdünntere Lösungen sind unbeständiger und daher häufiger nachzuprüfen.

*0,1-n-Arsenlösung* (1 l = 4·948 g As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>). Die erforderliche Menge reinstes As<sup>2</sup>O<sup>3</sup> wird in 40 ccm n-NaOH gelöst und mit soviel HCl versetzt, daß sie neutral reagiert (Lackmus), dann zum Liter aufgefüllt; sie ist haltbar.

**Endpunktsbestimmung.** Auftreten oder Verschwinden der gelben Eigenfarbe der Jodlösung reichen zur Endpunktsbestimmung aus, wenn keine anderen färbenden Stoffe vorhanden sind. Verschärft wird der Endpunkt durch Stärkelösung, die sich mit Spuren Jod-Kaliumjodid (nicht mit Jod allein) umkehrbar tiefblau färbt (Adsorptionsverbindungen). Zur Herstellung des Indikators verreibt man 0·2 g lösliche Stärke mit wenig kaltem Wasser und gießt in 100 ccm siedendes Wasser; soll die Lösung aufgehoben werden, so setzt man einige Milligramm HgJ<sup>2</sup> zu. Wenn Stärke nicht verwendbar ist, läßt sich die Endpunktsbestimmung verbessern durch Ausschütteln des Jods mit wenig CH<sup>2</sup>Cl, CCl<sup>4</sup>, CS<sup>2</sup> oder dgl., in denen eine Konzentrierung des Jods stattfindet.

**Urtiterstoffe.** *Jod* und *As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>* können bei sorgfältiger Arbeit als Urtiterstoffe benutzt werden.

*K<sup>2</sup>Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>* wird mehrfach umkristallisiert und bei 200° getrocknet; man wägt etwa 0·1 g genau ab, löst in 20 ccm H<sup>2</sup>O, setzt 10 ccm HCl (1·12) und etwa 2–3 g KJ zu und titriert das ausgeschiedene Jod nach starker Verdünnung mit 0·1-n-S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>''-Lösung.

*KJO<sup>3</sup>* wird bei 180° getrocknet und wie Bichromat behandelt. —

Durch *KMnO<sup>4</sup>* wird aus saurer KJ-Lösung die äquivalente Jodmenge freigemacht, wodurch man die Thiosulfatlösung an die KMnO<sup>4</sup>-Lösung anschließen kann.

### Anwendungen.

1. *Thiosulfat-Jod.* Die Reaktion  $J^2 + 2 S^2O_3'' \rightarrow 2 J' + S_4O_6''$  erfolgt glatt in saurer und neutraler Lösung, einerlei, ob man die Jodlösung in die Thiosulfatlösung einfließen läßt oder umgekehrt; auch die Titration einer alkalischen Thiosulfatlösung mit Jod bietet keine Schwierigkeiten, dagegen läßt sich eine alkalische Jodlösung nicht mit Thiosulfat messen, weil Hypojodit oder gar Jodat gebildet wird, die S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>'' mehr oder minder weitgehend in SO<sup>4</sup>'' überführen.

2. *Arsenit-Jod.* Die Reaktion  $AsO_3' + J^2 + 4 OH' \rightleftharpoons AsO_4''' + 2 J' + 2 H_2O$  ist in stark saurer Lösung (p < 4) umkehrbar und wird am zweckmäßigsten in bicarbonat-alkalischer Lösung ausgeführt; intermediäre Hypojoditbildung ändert — im Gegensatz zu S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>'' — am Vorgang nichts. Bestimmung von H<sup>2</sup>AsO<sup>4</sup> s. unter 15.

3. *Schwefligsäure, Sulfite.* Die Reaktion  $SO_3'' + J^2 + 2 OH' \rightarrow SO_4'' + 2 J' + H_2O$  unterliegt Störungen, wenn man die Jodlösung in die Sulfidlösung einfließen läßt, verläuft aber glatt, wenn Jodlösung mit Sulfit titriert wird. (1 l J<sup>2</sup> = 3·203 g SO<sup>3</sup> = 4·104 g H<sup>2</sup>SO<sup>3</sup>.)

4. *Schwefelwasserstoff, Sulfide.* H<sup>2</sup>S-Wasser oder lösliche Sulfide werden in schwachsaurem Lösung nach  $H^2S + J^2 \rightarrow S + 2 H^+ + 2 J'$  oxydiert, während in alkalischer Lösung neben freiem S auch SO<sup>4</sup>'' gebildet wird. Man läßt am besten die Sulfidlösung

in überschüssige schwachsaure Jodlösung einfließen und titriert mit  $S^2O_3^{2-}$ -Lösung zurück. *Unlösliche*, durch Säuren zersetzliche Sulfide werden in einem Destillationsapparat mit Säuren behandelt; der entweichende  $H^2S$  wird in überschüssiger sehr verdünnter Jodlösung aufgefangen ( $1 l J = 1.703 g H^2S$ ).

5. *Antimontrioxyd* wird in bicarbonat-alkalischer Lösung (eventuell unter Zusatz von Seignettesalz) mit Jod titriert, genau wie Arsenit ( $1 l Jod = 6.09 g Sb = 7.29 g Sb^2O_3$ ).

6. *Zinn* ( $Sn^{2+}$ ) wird in saurer Lösung mit Jod titriert:  $Sn^{2+} + 2 J \rightarrow Sn^{4+} + 2 J'$ , wobei Luftzutritt möglichst zu vermeiden ist ( $CO_2$ -Atmosphäre); 4-wertiges Zinn reduziert man durch Kochen mit Fe oder Zn in salzsaurer Lösung und titriert dann mit Jod ( $1 l J = 5.935 g Sn = 6.735 g SnO$ ).

7. *Hydrazin* läßt sich direkt in Bicarbonatlösung mit Jod titrieren; besser Jodüberschuß und nach Ansäuern Rücktitration mit Thiosulfat.

8. *Eisen* ( $Fe^{3+}$ ). Die Reaktion  $2 Fe^{3+} + 2 J' \rightleftharpoons J_2 + 2 Fe^{2+}$  ist umkehrbar und verläuft langsam, läßt sich aber bei geeigneter Arbeitsweise quantitativ von links nach rechts führen. Die salzsaure Ferrilösung wird mit 1–2 g KJ versetzt, nach 3 Min. mit  $S^2O_3^{2-}$  titriert, dann auf  $50^\circ$  erwärmt und zu Ende titriert ( $1 l Thiosulfat = 5.584 g Fe = 7.184 g FeO = 7.984 g Fe^2O_3$ ).

9. *Kupfer*.  $2 Cu^{2+} + 4 J' = 2 CuJ + J_2$ ; Auch diese Reaktion ist umkehrbar, aber weitgehend nach rechts verschoben. Die mit  $H^2SO_4$  und 1–2 g KJ versetzte  $Cu^{2+}$ -Lösung wird mit Thiosulfat titriert ( $1 l Thiosulfat = 6.357 g Cu$ ).

10. *Chlor, Brom*. Lösungen der freien Halogene läßt man in KJ einfließen und titriert mit  $S^2O_3^{2-}$ -Lösung ( $1 l S^2O_3^{2-} = 3.546 g Cl = 7.992 g Br$ ).

11. *Jodat, Perjodat, Bromat, Chromat* reagieren mit saurer KJ-Lösung nach  $JO_3^- + 5 J' + 6 H^+ = 3 J_2 + 3 H^2O$ , und ähnlich die übrigen Stoffe. Bei hinreichendem Säureüberschuß verläuft die Reaktion auch in der Kälte schnell genug, daß man nach kurzer Zeit das ausgeschiedene Jod mit  $S^2O_3^{2-}$  titrieren kann ( $1 l Thiosulfat = 3.566 g KJO_3 = 2.875 g KJO_4 = 2.783 g KBrO_3 = 4.903 g K^2Cr_2O_7 = 1.666 g CrO_3$ ).

12. *Jodide* lassen sich jodometrisch sehr verschiedenartig bestimmen. Die unter 11 angegebene Reaktion ist verwendbar, wenn auf 0.1 g KJ, 0.05 g  $KJO_3$  und 0.4 g Weinsäure verwendet werden. Die Lösung bleibt 3 Min. verschlossen stehen, wird dann mit  $Na^2HPO_4$  neutralisiert und mit  $S^2O_3^{2-}$  titriert. Man kann auch mit Cl, Br oder Nitrit Jodion zu Jodat oxydieren, den Überschuß des Oxydationsmittels fortkochen und  $JO_3^-$  wie bei 11 bestimmen; auch kann man durch Kochen mit bekanntem  $KJO_3$ -Überschuß das freigemachte Jod entfernen und das überschüssige  $KJO_3$  nach 11 bestimmen. Vgl. auch Destillationsmethoden.

13. *Freie starke Säuren* sind nach der Reaktion unter 11 zu bestimmen, da die Jodabscheidung nur solange fortschreitet, bis alles  $H^+$  verschwunden ist.

14. *Hypochlorit* scheidet in saurer KJ-Lösung quantitativ Jod aus:  $\text{ClO}' + 2 \text{J}' + 2 \text{H}' = \text{Cl}' + \text{J}^2 + \text{H}^2\text{O}$ ; die Reaktion ist für die Gehaltsbestimmung von *Chlorkalk* wichtig (1 l Thiosulfat = 2.623 g  $\text{HClO}$  = 3.546 g aktives Chlor). Chlorkalk kann auch unmittelbar mit Arsenitlösung gemessen werden; der Endpunkt wird durch Verschwinden der Blaufärbung auf KJ-Stärkepapier erkannt (Chlorometrie).

15. *Destillationsmethoden*. Wenn das zu bestimmende Oxydationsmittel bei mäßiger Temperatur nur langsam oder unvollständig reagiert, kann man eine schnelle quantitative Umsetzung dadurch erreichen, daß man es mit Halogenwasserstoff kocht, das entweichende Halogen in KJ- oder  $\text{As}^2\text{O}^3$ -Lösung auffängt und das freie Jod oder den Rest  $\text{As}^2\text{O}^3$  titriert. So wird z. B.  $\text{MnO}^3$ ,  $\text{PbO}^3$  oder Chlorat durch Kochen mit  $\text{HCl}$  allein zerlegt, während man in anderen Fällen  $\text{KBr}$  oder  $\text{KJ}$  zusetzt, um die stärkere Reduktionswirkung von  $\text{HBr}$  oder  $\text{HJ}$  auszunutzen, z. B. bei  $\text{MoO}^3$ ,  $\text{V}^2\text{O}^5$ , unlöslichen Chromaten,  $\text{As}^2\text{O}^3$ . Dies Verfahren ist auch geeignet, Bromid oder Jodid zu bestimmen, indem man aus ihren Lösungen mit überschüssigen, nicht flüchtigen Oxydationsmitteln ( $\text{MnO}^4$ ,  $\text{Cr}^2\text{O}^7$ ) die Halogene freimacht und in KJ-Lösung auffängt. Indem man die abgestufte Reduktionswirkung der Halogenwasserstoffsäuren ausnutzt, kann man auf diesem Wege mehrere Stoffe nebeneinander bestimmen, z. B. Jod und Brom neben Chlor.

#### Brom-, Bromat-, Jodatmethoden.

Ausführliche Angaben von Lang in dem S. 353, Anmerk. 1 erwähnten Werk.

### Methoden der physikochemischen Endpunktsbestimmung.

Jede schnell und praktisch vollständig verlaufende Reaktion läßt sich zur maÑanalytischen Bestimmung der miteinander reagierenden Stoffe gebrauchen, wenn ein geeignetes Mittel zur Erkennung des Endpunktes vorhanden ist. Bei den bisher beschriebenen Verfahren wird der Endpunkt entweder unmittelbar oder nach Zusatz geeigneter Indikatoren sichtbar. Vielfach aber (z. B. bei stark gefärbten Lösungen) versagen diese Verfahren, und dann kann man den Endpunkt nur so bestimmen, daß man eine Eigenschaft der Lösung verfolgt, die bei Reaktionsende eine möglichst unstetige Änderung erleidet. Bei Reaktionen mit erheblicher Wärmetönung kann man z. B. den Ablauf mit dem Thermometer bestimmen. Ganz besonders zur Ermittlung von Endpunkten geeignet sind Leitfähigkeits- und Potentialmessungen, durch die der Anwendungsbereich der MaÑanalyse sehr erweitert worden ist.

#### Endpunktsbestimmung aus dem Leitvermögen (Konduktometrie).

Theorie des elektrischen Leitvermögens und MeÑmethoden werden in Teil III, S. 491 behandelt. Bei der Bestimmung des Leitvermögens für die MaÑanalyse kann man Vergleichswiderstände benutzen, die man aus einem Glasstab, 2 kurzen Platin-

drähten und etwas Glanzplatin [nach Eilert: Z. angew. Chem. 35, 445, 452 (1922)] herstellt; statt der teuren Platinelektroden benutzt man die wohlfeilen Elektroden aus bromiertem Silber (s. o.) oder Glanzplatinelektroden, und zwar zweckmäßig in Form senkrechter Tauchelektroden, die man in den Korkstopfen eines Standgläschens einkittet. Ein gläserner Ringrührer, der die Elektroden nicht berührt, sorgt für Durchmischung der Flüssigkeit.

Zur Ausführung der konduktometrischen Endpunktsbestimmung ermittelt man nach jedem Zusatz gemessener Mengen der Maßflüssigkeit das Leitvermögen (bei konstantem Vergleichswiderstand) und trägt dieses (oder einfacher die Ablesungen am Meßdraht) auf Millimeterpapier als Funktion der zugesetzten Kubikzentimeter auf. Zweckmäßig wird man durch eine Vortitration die erforderliche Menge Maßflüssigkeit ungefähr bestimmen und mit den Leitfähigkeitsmessungen erst einige Kubikzentimeter vor dem Endpunkt beginnen. Verbindet man die ermittelten Punkte, so ergibt

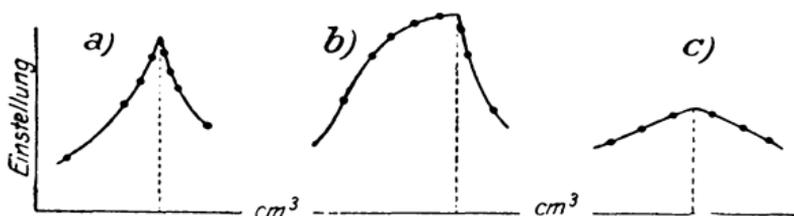


Fig. 4.

sich der Endpunkt als mehr oder weniger deutliche Spitze oder als Knick (s. Fig. 4). Vgl. hierzu Pieper: Z. Elektrochem. 40 (1934) 844 und Harms, Jahr: Z. Elektrochem. 41 (1935) 130.

Das elektrische Leitvermögen einer Elektrolytlösung ist proportional  $\Sigma c \cdot u$ , wo  $c$  die Konzentration,  $u$  die Beweglichkeit der Ionen bedeuten. Für konduktometrische Endpunktsbestimmung eignen sich also solche Reaktionen, bei denen  $c$  oder  $u$  oder beide sich derart ändern, daß im Endpunkt eine erkennbare (praktisch) sprunghafte Änderung eintritt; dies ist der Fall, wenn bei der Titration die Hauptmenge einer oder mehrerer Ionenarten verschwindet (Änderung von  $c$ ) oder wenn die Beweglichkeit der verschwindenden und neu auftretenden Ionen stark verschieden ist. Einige Beispiele werden die Verhältnisse näher erläutern:

Neutralisiert man z. B. Schwefelsäure mit Barytlauge, so sind im Augenblick der Neutralisation keine Ionen in Lösung außer den minimalen Mengen  $Ba^{++}$  und  $SO_4^{--}$ , die der geringen Löslichkeit des  $BaSO_4$  entsprechen, während die ursprüngliche Lösung gut leitet, und jeder Überschuß von Lauge (bzw. Säure) das Leitvermögen wieder ansteigen läßt.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man  $MgSO_4$ -Lösung mit  $Ba(OH)_2$  titriert; auch hier verschwindet praktisch (wegen der geringen Löslichkeit von  $Mg(OH)_2$  und  $BaSO_4$ ) der größte Teil der leitenden Ionen und die entstehende Kurve, die in Fig. 4 a

dargestellt ist, zeigt eine scharfe Spitze, deren Projektion auf die x-Achse die zur Beendigung der Reaktion erforderlichen Kubikzentimeter angibt.

Wenn man dagegen z. B. Ammoniumsulfat mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  titriert, wobei zwar auch  $\text{Ba}^{++}$  und  $\text{SO}_4^{--}$ -Ionen verschwinden, aber das wenig dissoziierte  $\text{NH}_4\text{OH}$  zurückbleibt, so wird, wie in Fig. 4 b, der Knickpunkt weniger deutlich sein. Betrachtet man schließlich etwa die Reaktion:  $\text{KCl} + \text{AgF} = \text{KF} + \text{AgCl}$ , bei der außer dem Verschwinden von  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Cl}^-$  ein schnellbewegliches Ion ( $\text{Cl}^-$ ) durch ein langsam bewegliches ( $\text{F}^-$ ) ersetzt wird, so erhält man noch flachere Kurven wie etwa Fig. 4 c, bei denen man genauer messen muß.

Natürlich kann man in geeigneten Fällen auch mehrere Stoffe nebeneinander bestimmen.

Eine ausführliche Darstellung dieser Verfahren findet man bei Kolthoff: *Konduktometrische Titrations* (Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff, 1923).

Die Anwendbarkeit der Leitfähigkeitsmethode ist neuerdings dadurch wesentlich gefördert worden, daß man das bisweilen unbequeme Telephon durch ablesbare Meßgeräte ersetzt hat. Da derartige Instrumente für die in Frage kommenden sehr schwachen Wechselströme fehlen, so müssen diese in Gleichstrom verwandelt werden. Das kann dadurch geschehen, daß der rotierende Wechselstromerzeuger einen synchron laufenden Kommutator betätigt, der den Brückenstrom gleichrichtet; oder dadurch, daß man den Brückenstrom durch den Widerstandsdraht eines Thermokreuzes sendet, dessen Thermoelement die durch den Strom bestimmte Temperaturerhöhung des Widerstandsdrahtes mißt. Nähere Angaben hierüber findet man *Z. Elektrochem.* 35, 207 (1929); *Z. angew. Chem.* 42, 1037 (1929); *Chem. Fabrik* 2, 184 (1929), sowie bei Jander-Pfundt: *Visuelle Leitfähigkeitstiteration und ihre praktische Anwendung* (Stuttgart 1934, Enke).

### Elektrometrische oder potentiometrische Endpunktsbestimmung

Wenn man in die Lösung des zu bestimmenden Ions  $A^+$  eine Elektrode taucht, deren Potential durch die Beziehung  $\epsilon = \epsilon_0 - \frac{0,058}{n} \log c$  ( $\epsilon_0$  = Potential in 1-n-Lösung;  $c$  = Konzentration;  $n$  = Ionenladung) gegeben ist, die also konzentrationsrichtig anspricht, so ändert sich das Potential der Elektrode, wenn  $A^+$  durch allmählichen Zusatz einer Maßflüssigkeit vermindert wird. Aus der angeführten Formel ergibt sich:  $d\epsilon/dc = 0,058/nc$ ; je kleiner also  $c$ , um so größer unter sonst gleichen Umständen  $d\epsilon/dc$ , solange der potentialbestimmende Vorgang sich nicht ändert. Wenn man also die bei Zusatz gleicher Mengen der Maßflüssigkeit eintretenden Potentialänderungen berechnet oder graphisch darstellt, so ergibt sich aus dem Höchstwert von  $d\epsilon/dc$  der Endpunkt der Titration. Die folgende Zahlenreihe, bei der die Ausgangskonzentration  $c = 1$  gesetzt und die Volumenänderung nicht berücksichtigt ist, zeigt für ein einwertiges Ion den Verlauf von  $d\epsilon/dc$

und die Änderung der E.M.K. bei Verminderung der Ionenkonzentration von 1 auf 0,0001.

$c = 1$	0,1	0,01	0,001	0,0001
$d\epsilon/dc = 0,058$	0,58	5,8	58	580
$0,058 \log c = 0$	+ 0,058	$2 \times 0,058$	$3 \times 0,058$	$4 \times 0,058$

Die Entfernung der potentialbestimmenden Ionen kann nach allen gebräuchlichen maßanalytischen Verfahren stattfinden, also durch Fällung, durch Überführung in eine nichtdissoziierende Form

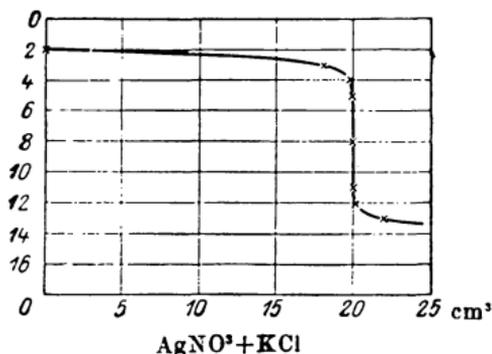


Fig. 5.

oder durch Umwandlung in eine andere Oxydationsstufe. An dem Beispiel der Bestimmung von  $\text{Ag}'$  durch  $\text{J}'$  möge der Verlauf der Potentialänderung erläutert werden: wird zu 100  $\text{cm}^3$  einer 0,01-n- $\text{Ag}'$ -Lösung kubikzentimeterweise eine 0,1-n-KJ-Lösung zugesetzt, wobei  $\text{AgJ}$  ausfällt, so läßt sich die Konzentration der  $\text{Ag}'$ - und  $\text{J}'$ -Ionen in der Nähe des Endpunktes unter Vernachlässigung der eintretenden Volumenänderung aus dem Löslichkeitsprodukt  $[\text{Ag}'] [\text{J}'] = 10^{-16}$  angenähert berechnen; es ergeben sich die folgenden Zahlen:

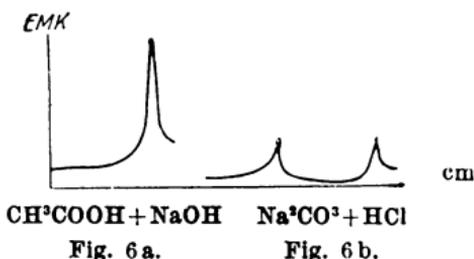
Zusatz $\text{cm}^3$ KJ =	0	9	9,9	9,99	10	10,01	10,1	11
$\text{Ag}' = 10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-8}$	$10^{-11}$	$10^{-12}$	$10^{-13}$
$\text{J}' = 0$	$10^{-12}$	$10^{-12}$	$10^{-11}$	$10^{-8}$	$10^{-8}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$

Nun ändert sich das Potential um + 0,058 V, wenn  $[\text{Ag}']$  um eine Zehnerpotenz sinkt, also proportional den „Ionenexponenten“, so daß man die folgende graphische Darstellung (Fig. 5) erhält, welche, der obigen rechnerischen Ableitung entsprechend, zeigt, daß der Endpunkt der Titration sich als stärkste Änderung des Potentialwertes ergibt.

Mit Hilfe der potentiometrischen Endpunktsbestimmung ist es vielfach möglich, mehrere Ionenarten nebeneinander zu bestimmen.

**Methodik.** Wie bereits erwähnt, ist es für die Ausführung einer Maßanalyse mit potentiometrischer Endpunktsbestimmung erforderlich, eine Elektrode zu benutzen, die auf die Änderung der zu bestimmenden Ionenkonzentration richtig anspricht; bei der Bestimmung eines Metallions wird man daher das betreffende Metall, bei Neutralisations- oder Oxydationsreduktionsmethoden aber Platin als Elektrode wählen. Das aus der zu titrierenden Flüssigkeit und ihrer Elektrode bestehende Halbelement wird durch einen Heber mit einer Normalelektrode (Wasserstoff- oder Kalomelektrode) verbunden und dann nach jedem Zusatz der Maßflüssigkeit die E.M.K. bestimmt (vgl. III, S. 523), woraus sich die Potentiale der Arbeitselektrode ergeben. Die genaue Beschreibung eines Potentio-

meters findet man unter „Physiologische Chemie“, Teil II, S. 673. Da es immer nur darauf ankommt, die Potentialänderungen zu erfahren, so benutzt man meist an Stelle der Normalelektroden ein anderes Halbelement, und zwar vielfach ein solches, das die betreffende „austitrierte“ Lösung enthält, z. B. bei der Ag<sup>+</sup>-Bestimmung mit J<sup>-</sup> eine Hilfselektrode mit AgJ-Suspensionen oder bei einer Säuretitation eine solche mit dem entsprechenden Neutral-  
salz (Umschlagsелеktrode). Die Potentialmessung kann dabei in der üblichen Weise erfolgen; da in diesem Falle aber beide Halbelemente bei Beendigung der Analyse identisch werden, so ist dann auch das Gesamtpotential gleich 0, und man kann daher den Endpunkt der Analyse auch durch einen empfindlichen Stromzeiger zwischen den beiden Elektroden feststellen. Auch ohne „Umschlagsелеktrode“, die nicht immer herzustellen ist, läßt sich die etwas schwerfällige Potentialmessung auf Grund der angeführten Überlegung vermindern. Nach Cox [J. Amer. chem. Soc. 47, 2138 (1925)] arbeitet man bei einer Säuretitation folgendermaßen:



Man nimmt zwei gleiche Lösungen, taucht in jede einen Platindraht und legt beide Drähte an ein empfindliches Millivoltmeter. In die eine Lösung gibt man von vornherein 0,2 ccm der Titerlösung und titriert dann aus zwei Büretten so, daß man stets genau gleiche Mengen in die beiden Bechergläser laufen läßt. Alsdann erhält man, wie eine einfache Überlegung ergibt, einfache Kurven in der Gestalt von Fig. 6 a oder 6 b, je nachdem, ob man ein oder zwei Umschlagspunkte erhält, ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Da auch das Arbeiten mit zwei Büretten und zwei Gläsern nicht bequem ist, so hat man denselben Grundgedanken in anderer Weise ausgeführt, indem man einen kleinen mit Elektrode versehenen Teil der Reaktionsflüssigkeit bei jeweiligem Zusatz der Titrierlösung mechanisch — nicht elektrisch — „absperrt“ und die E.M.K. gegen die Elektrode der Hauptflüssigkeit (gemessen durch die Ausschläge des Stromzeigers zwischen beiden Elektroden) bestimmt, wobei sich ähnliche Kurven wie in Fig. 6 a oder 6 b ergeben. Eine geeignete Vorrichtung ist z. B. von Roth [Z. Elektrochem. 33, 127 (1927)] beschrieben worden. In dem Titriergefäß sind 2 gleiche Elektroden angebracht, die durch einen Stromzeiger verbunden sind; unter die eine von ihnen läßt sich ein Glasfrittentiegel schieben, der einen Teil der Flüssigkeit abschließt. Nachdem die Hauptmenge der Maßflüssigkeit zugesetzt ist, bringt man den Tiegel an seine Stelle, fügt zur Hauptflüssigkeit etwa 0,2 ccm Maßlösung, bestimmt den Ausschlag des Instrumentes, mischt die ganze Flüssigkeit, trennt wieder einen Teil durch den Tiegel ab, mißt und fährt in gleicher Weise fort; aus der Änderung des

Galvanometeraussschlages ist der Endpunkt zu erkennen. — Ackermann [Z. anal. Chem. 79, 8 (1929)] verlegt die Vergleichselektrode in die Birettenspitze, welche in die zu titrierende Flüssigkeit eintaucht.

Es lassen sich auch Vorrichtungen herstellen, die eine automatische Titration ermöglichen.

Ein Verzeichnis aller Reaktionen, für die die Anwendbarkeit der potentiometrischen Endpunktsbestimmung erwiesen oder geprüft ist, findet man bei Kremann-Müller: Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse, Polarisation (Leipzig 1930), Bd. 1, S. 131, 379, 730. — Theorie und Praxis dieses Verfahrens schildert ausführlich: E. Müller: Elektrometrische Maßanalyse (Leipzig 1926); die neueren Fortschritte findet man bei E. Müller: Z. angew. Chem. 41, 1153 u. 1176 (1928), sowie bei W. Hiltner: Ausführung potentiometrischer Analysen (Berlin 1935), wo auch die Untersuchung technischer Produkte besonders berücksichtigt wird.

## F. Gasanalyse.

(H. Brückner-Karlsruhe.)

### Qualitative Gasuntersuchung.

Die Reaktionen wichtiger Gase ergeben sich aus den Angaben des folgenden Abschnittes.

Das zu untersuchende Gas wird zweckmäßig über Quecksilber aufgefangen und zunächst auf Farbe, Geruch, Brennbarkeit und Verhalten gegen Reagenzien geprüft. Neben der qualitativen Untersuchung gemäß den nachstehend zusammengestellten Reaktionen ist möglichst eine quantitative Analyse vorzunehmen, um etwa vorhandene Begleitgase identifizieren zu können.

A. Das Gas ist nicht brennbar. (Bei Prüfung Vorsicht infolge der Möglichkeit des Vorliegens eines explosiven Gemisches.) Man bringt in den Gasraum einige Tropfen  $H_2O$  und etwas  $KOH$ .

I. Keine merkliche Absorption:

a) Das Gas bewirkt lebhafte Verbrennung eines glimmenden Spanes.

1. Gas ist geruchlos, wird von Alkalipyrogallat oder alkalischer  $Na_2S^{O^4}$ -Lösung absorbiert ... *Sauerstoff*.

2. Gas zeigt die Reaktionen von 1., hat daneben einen eigentümlichen Geruch und färbt Jodkalistärkepapier blau ..... *Ozon*.

3. Geruchlos, unlöslich in Alkalipyrogallat, etwas löslich in absolutem Alkohol, verpufft mit  $H^+$  unter Kontraktion ..... *Stickoxydul*.

b) Das Gas unterhält die Verbrennung nicht.

1. Stechender Geruch: wird von  $FeSO^4$ -Lösung unter Braunfärbung absorbiert, gibt mit  $O^2$  braune Dämpfe, die in  $H_2O$  löslich sind; Lösung färbt Diphenylaminschwefelsäure blau ..... *Stickoxyd*.

2. Es zeigt keine positiven Reaktionen, wird nur von glühendem  $Mg$ ,  $Ca$  oder  $Li$  absorbiert .... *Stickstoff*.

II. Es findet Absorption statt.

- a) Das Gas ist gelblich grün gefärbt, zeigt typischen Geruch, greift Hg an und bläut Jodkalistärkepapier . . . *Chlor*.
2. Es zeigen sich die Reaktionen von 1, daneben ist das Gas jedoch explosiv . . . . . *Chloroxyde* ( $\text{Cl}^{\text{O}} - \text{ClO}^{\text{O}}$ ).

b) Das Gas ist gelbrot.

Wird absorbiert durch  $\text{FeSO}^4$  und durch  $\text{H}^{\text{O}}$ , letzteres färbt nach der Absorption Diphenylaminschwefelsäure blau und m-Phenylendiaminlösung gelb.

*Stickstoffdioxyd.*

- c) Das Gas stellt einen dichten weißen Nebel dar. Wird nur wenig von Wasser, schnell von Alkali gelöst. Typischer Geruch . . . . . *Schwefeltrioxyd.*

d) Das Gas ist farblos.

1. Leicht löslich in  $\text{H}^{\text{O}}$  mit alkalischer Reaktion, mit HCl weiße Nebel, typischer Geruch . . . . *Ammoniak.*
2. Löslich in  $\text{H}^{\text{O}}$  mit saurer Reaktion, typischer Geruch, entfärbt Jodlösung, ebenso organische Farbstoffe (z. B. Fuchsin), bildet mit Oxydationsmitteln ( $\text{H}^{\text{O}} + \text{NH}^{\text{O}}$ )  $\text{H}^{\text{O}}\text{SO}^4$  . . . . . *Schwefeldioxyd.*
3. Löslich im gleichen Volumen  $\text{H}^{\text{O}}$ , leicht löslich in Alkalien; Kalk- oder Barytwasser wird getrübt.

*Kohlendioxyd.*

e) Farbloses Gas, an der Luft rauchend, sehr sauer und mit  $\text{NH}^{\text{O}}$  Nebel bildend. Bereits durch  $\text{H}^{\text{O}}$  absorbiert.

1. Wäßrige Lösung gibt mit  $\text{AgNO}^3$  eine Fällung. An den bekannten Reaktionen der Lösung zu unterscheiden. 

}	<i>Chlorwasserstoff.</i>
	<i>Bromwasserstoff.</i>
	<i>Jodwasserstoff.</i>
2. Glas wird stark geätzt . . . . . *Fluorwasserstoff.*
3. Wasser absorbiert unter Ausscheidung von  $\text{SiO}^2$ ; die Lösung gibt die Reaktionen von  $\text{H}^{\text{O}}\text{SiF}^6$  *Fluorsilicium.*

B. Das Gas ist brennbar.

1. Kaum sichtbare blaue Flamme, Verbrennungsprodukt  $\text{H}^{\text{O}}$ . Von Palladium absorbierbar . . . . . *Wasserstoff.*
2. Brennbar mit blauer Flamme zu  $\text{CO}^{\text{O}}$ ; absorbierbar von  $\text{Cu}^{\text{O}}\text{Cl}^{\text{O}}$ -Lösung . . . . . *Kohlenoxyd.*
3. Blaue Flamme, Bildung von  $\text{H}^{\text{O}}$  und  $\text{SO}^{\text{O}}$ , Fällung von Metallsalzen, Schwärzung von Bleiacetatpapier, besonders empfindlich, wenn schwach ammoniakalisch, typischer Geruch . . . . . *Schwefelwasserstoff.*
4. Glänzend gelbe Flamme, Bildung von Phosphorsäure oder gelbe Ausscheidung, oft Selbstentzündung. Absorbierbar von saurer Kupferchlorürlösung.

*Phosphorwasserstoff.*

5. Bläulichweiße Flamme, die an kaltem Porzellan schwarze Flecke gibt. Kupferchlorür absorbiert unter Schwärzung . . . . . *Arsen- oder Antimonwasserstoff.*
6. Gelbe Flamme, Bildung von  $\text{H}^{\text{O}}$  und  $\text{CO}^{\text{O}}$ .

*Kohlenwasserstoffe.*

Bei Anwesenheit von brennbaren Gasen, die  $\text{CO}^2$  und  $\text{H}^2\text{O}$  als Verbrennungsprodukte ergeben, prüft man auf Absorptionsfähigkeit.

- a) Durch  $\text{H}^2\text{O}$  erfolgt schnelle Absorption, Gas und Lösung riechen und reagieren stark alkalisch. Nebel mit  $\text{HCl}$ .  
*Methylamin und Amine.*
- b) Wenig in  $\text{H}^2\text{O}$  löslich, löslich in Alkohol und Äther, ätherischer Geruch ..... *Methyläther*
- c) In  $\text{H}^2\text{O}$  langsam löslich, rasch nach Zusatz von  $\text{KOH}$ , brennbar mit purpurroter Flamme. Geruch ..... *Cyan.*
- d) Weder durch  $\text{H}^2\text{O}$  noch durch Kalilauge absorbierbar.
  - α) Weder von  $\text{H}^2\text{SO}^4$ , noch Brom, noch von ammoniakalischer  $\text{Cu}^2\text{Cl}^2$ -Lösung absorbierbar .....  
*Methankohlenwasserstoffe.*
  - β) Bromwasser absorbiert leicht,  $\text{H}^2\text{SO}^4$  sehr schwer, ammoniakalische  $\text{Cu}^2\text{Cl}^2$ -Lösung absorbiert nicht . *Aethylen.*
  - γ) wie β, jedoch von  $\text{H}^2\text{SO}^4$  leicht absorbiert ... *Propylen-Butylen.*
  - δ) Absorbierbar von Bromwasser, von ammoniakalischer  $\text{Cu}^2\text{Cl}^2$ -Lösung unter gleichzeitiger Fällung eines roten Niederschlags, von Ilosvaylösung unter kolorimetrischer Auswertung der erhaltenen Rotfärbung oder von 1%iger ammoniakalischer  $\text{AgNO}^3$ -Lösung, die mit  $\text{C}^2\text{H}^4$  einen weißen, bald dunkelnden Niederschlag gibt, während Diazetylen einen chromgelben Niederschlag liefert. Flamme rußend ..... *Azetylen.*

### Analyse von Gasgemischen.

Folgende Gase der ersten Spalte können nicht mit denen der zweiten Spalte zusammen vorkommen. Die mit (f) bezeichneten Gase sind mit dem betreffenden Gase der ersten Spalte unverträglich, wenn sie feucht sind, die mit \* bezeichneten Gase unter Einwirkung des Lichtes.

<i>Wasserstoff</i> . . . . .	nicht verträglich mit $\text{Cl}^2$ , $\text{Cl}^2\text{O}^*$ , $\text{ClO}^2$ .
<i>Sauerstoff</i> . . . . .	$\text{NO}$ , $\text{H}^2\text{S}$ (f), $\text{HJ}$ (f). $\text{PH}^3$ $\text{SiH}^4$ .
<i>Stickstoff</i> . . . . .	verträglich mit allen anderen Gasen.
<i>Chlor</i> . . . . .	$\text{CO}^*$ , $\text{H}$ -haltige Gase*, ausgenommen $\text{HCl}$ .
<i>Chlorwasserstoff</i> . . . .	$\text{Cl}^2\text{O}$ , $\text{ClO}^2$ , $\text{NH}^3$ , $\text{CH}^3 \cdot \text{NH}^3$ und andere Amine.
<i>Bromwasserstoff</i> . . . .	$\text{Cl}^2$ , $\text{Cl}^2\text{O}$ , $\text{ClO}^2$ , $\text{NH}^3$ , $\text{PH}^3$ , $\text{CH}^3 \cdot \text{NH}^3$ und andere Amine.
<i>Jodwasserstoff</i> . . . .	$\text{Cl}^2$ , $\text{Br}^2$ , $\text{Cl}^2\text{O}$ , $\text{ClO}^2$ , $\text{NH}^3$ , $\text{PH}^3$ , $\text{CH}^3 \cdot \text{NH}^3$ usw.
<i>Schwefelwasserstoff</i> . . .	$\text{Cl}^2$ , $\text{Cl}^2\text{O}$ , $\text{ClO}^2$ , $(\text{CN})^2$ , $\text{SO}^2$ (f), $\text{NH}^3$ , $\text{CH}^3 \cdot \text{NH}^3$ .
<i>Ammoniak</i> . . . . .	$\text{HCl}$ , $\text{HBr}$ , $\text{HJ}$ , $\text{H}^2\text{S}$ , $\text{Cl}^2$ , $\text{Cl}^2\text{O}$ , $\text{ClO}^2$ , $\text{SO}^2$ .
<i>Phosphorwasserstoff</i>	$\text{HBr}$ , $\text{HJ}$ , $\text{Cl}^2$ , $\text{Cl}^2\text{O}$ , $\text{ClO}^2$ , $\text{O}^2$ im allgem.
<i>Arsenwasserstoff</i> . . . }	$\text{O}^2$ (f), $\text{Cl}^2$ , $\text{Cl}^2\text{O}$ , $\text{ClO}^2$ .
<i>Antimonwasserstoff</i> . . }	
<i>Siliciumwasserstoff</i> . . .	$\text{Cl}^2$ $\text{Cl}^2\text{O}$ $\text{ClO}^2$ u. im allgem. $\text{O}^2$

<i>Stickoxydul</i> . . . . .	mit allen Gasen verträglich.
<i>Stickoxyd</i> . . . . .	O <sup>2</sup> , Cl <sup>2</sup> (f).
<i>Stickstoffdioxyd</i> . . .	NH <sup>3</sup> , CH <sup>4</sup> · NH <sup>3</sup> usw.
<i>Schweflige Säure</i> . . .	PH <sup>3</sup> , NH <sup>3</sup> , CH <sup>4</sup> · NH <sup>3</sup> , Cl <sup>2</sup> , Cl <sup>2</sup> O, ClO <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> S (f), H <sup>2</sup> Se*, H <sup>2</sup> Te*.
<i>Kohlenoxyd</i> . . . . .	Cl <sup>2</sup> , Cl <sup>2</sup> O*, ClO <sup>2</sup> .
<i>Kohlendioxyd</i> . . . . .	NH <sup>3</sup> , CH <sup>4</sup> · NH <sup>3</sup> .
<i>Chloroxyde</i> . . . . .	H <sup>2</sup> (f) u. H-haltige Gase.
<i>Siliciumfluorid</i> . . . .	NH <sup>3</sup> , CH <sup>4</sup> · NH <sup>3</sup> , H <sup>2</sup> O.
<i>Cyan</i> . . . . .	Cl <sup>2</sup> , Cl <sup>2</sup> O, ClO <sup>2</sup> , HJ, H <sup>2</sup> S, H <sup>2</sup> Se, NH <sup>3</sup> , CH <sup>4</sup> · NH <sup>3</sup> .
<i>Kohlenwasserstoffe</i> . .	Cl <sup>2</sup> , Cl <sup>2</sup> O*, ClO <sup>2</sup> *.
<i>Amine</i> . . . . .	CO <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> S, SO <sup>2</sup> , HCl, HBr, HJ, SIFl <sup>4</sup> , Cl <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> O usw.

## Quantitative Gasanalyse.

### Allgemeines.

In der Regel werden die Ergebnisse einer Gasanalyse in Volumprozenten ausgedrückt. Die Bestimmung eines Gasvolumens kann erfolgen durch direkte Messung oder indirekt durch Titration oder Wägung gebildeter Reaktionsprodukte. Das indirekte Verfahren (S. 390) empfiehlt sich nur zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Gasmengen neben viel anderen Gasbestandteilen, so daß eine volumetrische Messung auf Schwierigkeiten stößt, während die direkten Verfahren immer dann anzuwenden sind, wenn die Menge des zu bestimmenden Gases für eine genaue Messung genügt.

Die Messung der Gase erfolgt in besonderen Büretten mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit, für technische Analysen wird Wasser oder besser Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>-Lösung (20%) benutzt. Die Gase werden zumeist feucht, das heißt mit Wasserdampf gesättigt zur Messung gebracht und ihr Volumen auf 760 mm Druck und 0° berechnet (Normalbedingungen). Ist v das gemessene Gasvolumen, p der Barometerstand, p<sub>ii</sub> der Überdruck gegenüber Atmosphärendruck und p<sub>w</sub> die Tension des Wasserdampfes bei der Versuchstemperatur t, so ist das Volumen v unter Normalbedingungen:

$$v_0 = v \cdot \frac{(p + p_{ii} - p_w) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)} = v \cdot 0.359 \cdot \frac{(p + p_{ii} - p_w)}{(273 + t)}$$

(Tafeln zur Berechnung siehe Teil I, Tabelle 7 a).

Strenggenommen sind nur die auf Normalbedingungen bezogenen Volumina vergleichbar. Bei gewöhnlichen Verhältnissen kann man die während der Analyse abgelesenen Volumen unmittelbar vergleichen, wenn man darauf achtet, daß die Temperatur nicht geändert ist.

Eine Temperaturänderung um 1° C bewirkt bereits eine Volumenänderung von 0.3%. Umkleiden der Bürette mit einem Wassermantelgefäß, das durch zwei über die Bürette gezogene Gummistopfen gehalten wird, sichert Temperaturkonstanz.

**Auffangen der Gasproben.** Siehe Technisch-chemische Untersuchungen, S. 430.

**Gasmeßgeräte.**

**a) Einfaches Gerät nach Hempel für technische Analysen.**

*Gasbürette.* DIN DENOG 58. Sie besteht aus dem Niveaurohr (B) und dem eigentlichen Meßrohr (A), die beide durch einen Gummischlauch verbunden sind (Fig. 1). Das Meßrohr

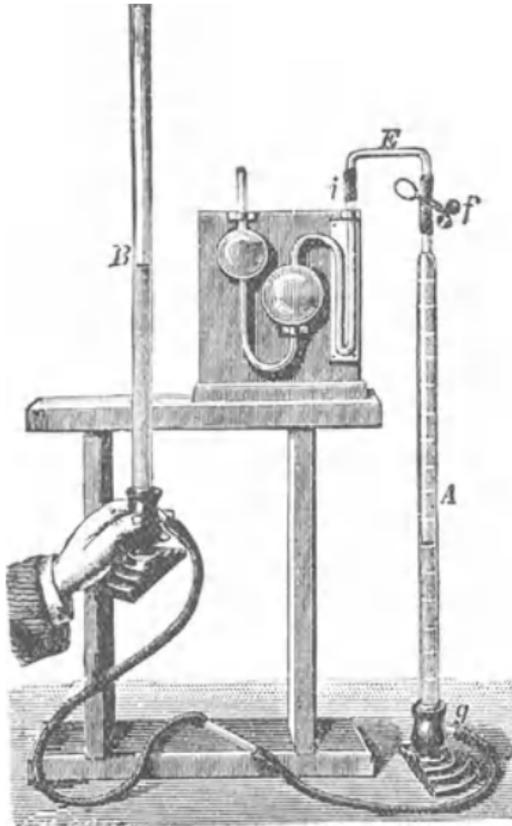


Fig. 1. Gerät nach Hempel.

faßt 100 ccm und ist in  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{10}$  ccm geteilt, beginnend von der Kapillare. Letztere ist mit einem Glas- oder Quetschhahn *f* versehen. Über die Konstruktion der dieser ähnlichen Gasbürette nach Drehschmidt s. DIN DENOG 57.

*Gaspipetten* dienen zur Aufnahme des Gases und der absorbierenden Flüssigkeit während der Absorption. Sie bestehen in der einfachsten Form aus zwei Glaskugeln, die durch ein Glasrohr verbunden sind (Fig. 1), und von denen die eine in eine enge Kapillare ausläuft.

**Arbeiten mit der Bürette.** Das Gasvorratsgefäß wird durch einen mit Sperrflüssigkeit gefüllten, starkwandigen Gummischlauch mit der Kapillare der Bürette verbunden und das Niveaugefäß bei geöffnetem Bürettenhahn gesenkt, bis das Gas unter die Marke 100 eingesogen ist. Dann wird die Verbindung zum Vorratsgefäß unterbrochen, bei geschlossenem Bürettenhahn der Flüssigkeitsspiegel des Niveaurohres genau auf die Marke 100 gehoben und *f* geöffnet, bis in *A* die Flüssigkeit bei 100 steht, worauf genau 100 ccm Gas unter der herrschenden Temperatur und Druckverhältnissen abgemessen sind. Um einen Bestandteil zu absorbieren, wird die Bürette am Ende der engen Kapillare *E* mit der Pipette bei *f* verbunden (Fig. 1). Bei *i* befindet sich ein weiterer Quetschhahn, der ermöglicht, daß die Absorptionsflüssigkeit die Kapillare *E* bis *f* ausfüllt. Man hebt das Niveaurohr, öffnet die Hähne bei *f* und *i* und treibt dadurch das Gas in die Pipette, wo durch Schütteln die Absorption bewirkt wird. Dann wird zurückgesaugt durch Senken des Niveaurohres, bis die Absorptionsflüssigkeit *f* erreicht hat, die Quetschhähne bei *f* und *i* geschlossen und die Volumverminderung nach Gleichstellung der Flüssigkeitsmenisken in Bürette und Niveaurohr festgestellt. Indem man Pipetten mit verschiedenen Absorptionsmitteln nacheinander benutzt, lassen sich auch verwickelte Gasgemische analysieren. Als eine für technische Zwecke abgeänderte kompensierte Form des Hempelschen Gerätes läßt sich der Orsatapparat (S. 454) betrachten.

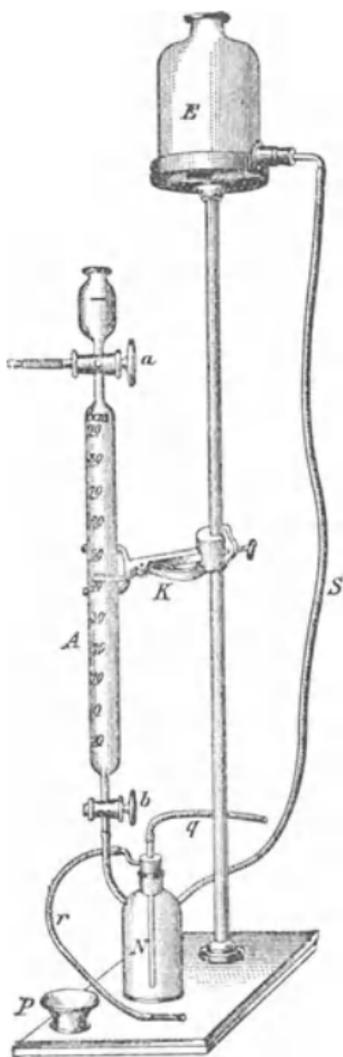


Fig. 2. Gerät nach Bunte.

b) Bürette nach Bunte<sup>1)</sup> (Fig. 2).

Sie besteht aus einem zylindrisch erweiterten Meßrohr *A*, das oben in eine Kapillare übergeht, die einen Trichteraufsatz trägt. In der Mitte der Kapillaren ist der Dreiweghahn *a* eingeschmolzen.

<sup>1)</sup> DIN DENOG 56.

Der untere Teil der Bürette geht ebenfalls in eine Kapillare über, die durch den Hahn b geschlossen ist. Zur Bürette gehört ein Niveaugefäß E, das durch einen Schlauch S mit der Kapillare bei b verbunden werden kann.

*Arbeit mit der Bürette.* Hahn a wird so gedreht, daß durch seinen Schwanz Verbindung zwischen Bürette und Außenluft besteht und durch Heben des Niveaugefäßes die Bürette mit Sperrflüssigkeit bis zum Austritt aus a gefüllt. Gas wird durch Senken des Niveaugefäßes eingesogen bis unter die Nullmarke, dann Hahn a geschlossen und durch Heben des Niveaugefäßes das Gas der Bürette soweit zusammengedrückt, bis der Flüssigkeitsspiegel auf 0 steht und Hahn b geschlossen. Der Trichter wird bis zur Marke mit Sperrflüssigkeit gefüllt und durch Hahn a die Verbindung zwischen Trichter und Meßrohr hergestellt, worauf Gas entweicht. Nach einigen Augenblicken wird Hahn a geschlossen und man hat in der Bürette 100 ccm Gas unter dem Luftdruck plus dem Druck der Sperrflüssigkeit im Trichter.

*Ausführung der Analyse.* Sperrflüssigkeit wird aus der Bürette durch Anschließen einer Wasserstrahlpumpe bei b und Öffnen von Hahn b gesogen, bis das Gas dicht an b kommt, worauf dieser geschlossen wird. Durch die Kapillare wird Absorptionsflüssigkeit in die Bürette eingesaugt. Durch Schütteln bei geschlossenem Hahn b erfolgt die Absorption des Gasbestandteiles. Man läßt so lange Absorptionsflüssigkeit nachtreten, bis keine Volumenänderung mehr eintritt. Dann wird die Absorptionsflüssigkeit abgesaugt und vom Trichter aus die Bürette mit Wasser gewaschen. Nach Schließen von b läßt man durch a Flüssigkeit bis zum Druckausgleich nachfließen. Das Gas in der Bürette steht wiederum unter Atmosphärendruck plus dem Druck der Sperrflüssigkeit im Trichter, die abgelesenen Volumen sind demnach vergleichbar und die Volumverminderung ist der absorbierte Bestandteil. Als Dichtungsfett für die Hähne dient zweckmäßig ein zusammengeschmolzenes Gemenge von 2 Teilen Paragummi, 2 Teilen Bienenwachs und 10 Teilen Talg.

#### c) Geräte für genaue Gasanalyse.

Die beträchtliche Löslichkeit einiger Gase in Wasser und den Absorptionsflüssigkeiten bedingt bei den bisher beschriebenen Geräten nicht unerhebliche Fehler, die man dadurch vermeiden kann, daß man zum Absperrn der Gase Quecksilber benutzt. Die hierfür geeigneten Geräte sind den H e m p e l'schen ähnlich, besitzen aber durchweg Glashähne; das Kapillarrohr der Pipetten wird durch einen Dreiwegehahn abgeschlossen, der das Einsaugen geringer Mengen konzentrierter Absorptionsflüssigkeiten ermöglicht. Die Meßbürette wird vielfach mit Wassermantel umgeben, um die Temperatur konstant zu erhalten. Außerdem benutzt man dabei auch gelegentlich „Kompensationsvorrichtungen“, die es erlauben, die Analyse unabhängig von Druck- und Temperaturschwankungen durchzuführen und Reduktionsrechnungen zu vermeiden. Eine derartige Vorrichtung befindet sich an L u n g e's Gasvolumeter, Ch. K. 1930, II, 408.

d) Geräte für Explosion und Verbrennung von Gasen.

CO, H<sup>2</sup> und CH<sup>4</sup> sowie auch andere Kohlenwasserstoffe werden vielfach — trotzdem man für das erstere Absorptionsmittel kennt — durch Verbrennung bestimmt, wobei die eintretende Kontraktion und die entstehende CO<sup>2</sup>-Menge, sowie der verbrauchte Sauerstoff zur Berechnung der ursprünglich vorhandenen Gase dienen können. Zur Ausführung der Verbrennung mischt man das zu prüfende Gas — nach Entfernung aller absorbierbaren Bestandteile mit gemessenen Mengen Sauerstoff oder Luft und läßt dann das Gemisch durch einen Induktionsfunken explodieren oder an einem erhitzten Katalysator langsam verbrennen. Zur Explosion benutzt man eine H e m p e l s c h e Pipette mit Quecksilberfüllung und unterem Abschlußhahn für die Kugel, in die zwei Platindrähte eingeschmolzen sind; die langsame Verbrennung erfolgt über Wasser in einer ähnlichen Pipette, die einen elektrisch heizbaren Platin- oder Palladiumdraht enthält. Noch einfacher ist es, Pipette und Bürette durch eine Platinkapillare oder eine mit Palladiumasbest locker gefüllte Glaskapillare zu verbinden und das Gasgemisch bis zur Volumenkonstanz durch die passend erwärmte Kapillare zu leiten.

Die Bestimmung von Wasserstoff und Methan — Kohlenoxyd wird besser in Kupferchlorürlösung absorbiert — läßt sich auch durch Verbrennung über CuO durchführen (J a e g e r). Die Dimensionen des NCT 3-Stahl- oder Quarzrohres, in dem sich das granuliert CuO befindet, werden möglichst klein gewählt (200 mm lang, 8 × 10 mm). Die Verbrennung des H<sup>2</sup> erfolgt bei 275–300°, die des CH<sup>4</sup> und C<sup>2</sup>H<sup>6</sup> anschließend bei Hellrotglut. In letzterem Fall ist es notwendig, nach Beendigung der Verbrennung während der Abkühlung des Röhrchens das Restgas noch mehrere Male über das Kupferoxyd zu leiten, um abgespaltenen Sauerstoff wieder zu binden. Das dabei zu Metall reduzierte Kupferoxyd wird anschließend bei etwa 400° mit Luftsauerstoff regeneriert. Die Seiten des Jaeger-Röhrchens werden durch Asbestpappe gegen Wärmestrahlung isoliert.

**Bestimmung von einzelnen Gasen und Gasgemischen.**

Die in der Bürette abgemessene Gasprobe wird mit Absorptionsmitteln behandelt und die Volumverminderung nach dem Rückführen des Gases in die Bürette bestimmt, die dem absorbierten Gas entspricht. Sind Gasgemische zu analysieren, so wendet man verschiedene Absorptionsmittel in bestimmter Reihenfolge an und absorbiert so die einzelnen Bestandteile nacheinander.

1. *Kohlendioxyd*, Mol.-Gew. 44.00, Litergew. 1.9769, Molarvolumen 22.26 l. Absorptionsmittel: Kalilauge 1:2; 1 ccm absorbiert 40 ccm CO<sup>2</sup>. CO<sup>2</sup> auch in H<sup>2</sup>O löslich. 1 ccm H<sup>2</sup>O löst bei 0° 1.713 ccm, 10° 1.194, 20° 0.878, 30° 0.665 ccm.

2. *Schwefelwasserstoff*. Mol.-Gew. 34.09, Litergewicht 1.5393, Molarvolumen 22.12 l. Absorptionsmittel:

Schwefelsaure Kupfersulfatlösung (gesättigte Lösung in 50%iger Schwefelsäure), Cadmiumacetat- oder Bleiacetatlösung.

**3. Sauerstoff.** Litergewicht 1·4289 g. Molarvolumen 22·33 l.  
**Absorptionsmittel:**

a) Alkalische Pyrogallollösung: 1 Vol. 32%ige Pyrogallollösung mit 1 Vol. 50%iger Kalilauge mischen. 1 ccm absorbiert 28 ccm O<sup>2</sup>. Gase mit mehr als 25% O<sup>2</sup>-Gehalt bewirken Abspaltung steigender Mengen von CO. Dieser Nachteil wird vermieden bei Anwendung einer alkalischen Oxyhydrochinonlösung (optimales Konzentrationsverhältnis 1 g 1,2,4-Trioxybenzol:5·5 g KOH).

b) Alkalische Natriumhydrosulfidlösung: 50 g Natriumhydrosulfid (Na<sup>2</sup>S·O<sup>4</sup>) in 250 ccm H<sup>2</sup>O lösen und 40 ccm Kalilauge zusetzen (500 g KOH in 700 ccm H<sup>2</sup>O).

c) Phosphor. Stangen von gelbem Phosphor unter Wasserabschluß in einer Gaspipette. Absorption am besten bei 15–20°. Bei mehr als 60% O<sup>2</sup> im Gas findet nur langsame Absorption statt. Spuren schwerer Kohlenwasserstoffe, ätherischer Öle, Alkohol und Ammoniak verhindern die Absorption völlig. Die Pipette ist im Dunkeln aufzubewahren; Wirkungsdauer dann unbegrenzt.

**4. Kohlenoxyd.** Litergew. 1·2502, Molarvolumen 22·39 l.

a) Absorptionsmittel: Ammoniakalische Kupferchlorürlösung. 200 g Cu<sup>2</sup>Cl werden mit 250 g NH<sup>4</sup>Cl und 750 ccm H<sup>2</sup>O in verschlossener Flasche geschüttelt. Auf 3 Volumen dieser Lösung 1 Volumen Ammoniak von der Dichte 0·91 zusetzen. Aufbewahren über met. Kupfer. 1 ccm absorbiert 16 ccm CO. Sauerstoff, Azetylen, Aethylen usw. werden ebenfalls absorbiert. Neutrale Kupferchlorürlösung nach H. Brückner und W. Gröbner. 125 g Cu<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup> und 265 g NH<sup>4</sup>Cl in 750 ccm Wasser. Diese neutrale Lösung macht keine nachfolgende Entfernung von NH<sup>3</sup>- oder HCl-Dämpfen aus dem Restgas mit verdünnter Schwefelsäure bzw. Kalilauge erforderlich. Diese neutrale Lösung weist ein sehr großes Gesamtaufnahmevermögen (0·25 Mol CO/Mol CuCl) und eine hohe Absorptionsgeschwindigkeit auf. (Die gebrauchsfertige Lösung kann vom Gasinstitut, Karlsruhe i. B., Schlachthausstr. 3. bezogen werden). — Suspension von 25 Teilen J<sup>2</sup>O<sup>5</sup> in 250 Teilen 10%iger rauchender Schwefelsäure, hergestellt durch kräftiges Zerreiben des Pentoxyds mit Oleum in einer Reibschale und mehrstündiges Schütteln in der Schüttelmaschine. Das Kohlenoxyd wird zu Kohlendioxyd oxydiert und letzteres nachfolgend in der Kalilaugepipette volumetrisch gemessen.

b) Kohlenoxyd kann auch durch Verbrennung bestimmt werden:  $2\text{CO} + \text{O}^2 = 2\text{CO}^2$  (s. S. 391).

c) Bestimmung geringer Konzentrationen: 1. Durchleiten bei Zimmertemperatur oder besser bei 100° durch Hopcalit (40% CuO, 60% MnO<sup>2</sup>), der zu CO<sup>2</sup> oxydiert. Das gebildete CO<sup>2</sup> kann volumetrisch oder durch Absorption in Barytwasser bestimmt werden; man kann auch die Temperaturerhöhung thermoelektrisch messen. Fehler bei einem CO-Gehalt von 0·01–0·1% bis 5%.

2. Überleiten über Jodpentoxyd bei 130–140° und nachfolgende Bestimmung des nach  $5\text{CO} + \text{J}^2\text{O}^5 = 5\text{CO}^2 + \text{J}^2$  freierwerdenden Jods oder des CO<sup>2</sup> (Tausz-Jungmann).

**5. Wasserstoff.** Litergewicht 0·08986 g, Molarvolumen 22·405  
**Absorptionsmittel:**

Selektive Absorptionsmittel für Wasserstoff werden kaum angewendet.

**Verbrennung.** Sauerstoff (oder Luft) wird zum Gas gebracht und gemessen. Dann das Gemisch in eine Explosionspipette gedrückt und durch einen Funken zur Explosion gebracht oder an Palladiumasbest bei 300° verbrannt. Da 2 Vol. H<sup>2</sup> + 1 Vol. O<sup>2</sup> = 0 Vol. H<sup>2</sup>O (flüssig), so entsprechen  $\frac{2}{3}$  der Volumverminderung dem vorhandenen H<sup>2</sup>-Volumen.

Genaueste Bestimmungsmethode durch Verbrennung mit Sauerstoff über auf 300° erhitztem Platindraht in einer Quarzkapillare oder bei 275—300° im Jägerröhrchen mittels Kupferoxyd.

6. *Methan*. Litergewicht 0·7168, Molarvolumen 22·33.

Absorptionsmittel nicht bekannt; wird daher nur durch Explosion oder Verbrennung über glühendem Platindraht oder glühendem Kupferoxyd (Temperatur 750—850°) bestimmt. Da 1 Vol. CH<sup>4</sup> + 2 Vol. O<sup>2</sup> = 1 Vol. CO<sup>2</sup> + 0 Vol. 2 H<sup>2</sup>O, so ist CH<sup>4</sup> =  $\frac{1}{2}$  der Kontraktion und gleich der entstehenden CO<sup>2</sup>-Menge.

7. *Aethylen*. Litergewicht 1·2605 g, Molarvolumen 22·22.

Absorptionsmittel: 1. Rauchende H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> (20—25% SO<sup>3</sup>); 1 ccm absorbiert 8 ccm C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>. 2. Bromwasser. Gesättigtes Bromwasser absorbiert unter Bildung von Aethylenbromid. 3. Ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbiert stark. 4. Konzentrierte Schwefelsäure mit etwa 1·5% Silbersulfat.

8. *Azetylen*. Litergewicht 1·17085, Molarvolumen 22·21.

Merklich in H<sup>2</sup>O löslich, 1 Volumen H<sup>2</sup>O löst das gleiche Volumen C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>.

Absorptionsmittel: Rauchende H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, Aceton, gesättigtes Bromwasser oder ammoniakalische Kupferchlorürlösung, ferner alkalische Kaliumquecksilberjodidlösung (25 g HgJ<sup>2</sup> und 30 g KJ in 100 ccm Wasser lösen und kurz vor Gebrauch durch etwa 2 g KOH alkalisieren). Absorptionswert etwa 20. Spezifisch für Acetylen, das als feste Quecksilberverbindung ausfällt, wodurch bereits 0·005 ccm C<sup>2</sup>H<sup>2</sup> durch Niederschlagsbildung deutlich erkennbar.

9. *Benzoldampf*. Litergewicht 3·482. Absorptionsmittel: 1. Rauchende Schwefelsäure. 2. Konzentrierte Schwefelsäure mit etwa 1% Silbersulfat.

#### Trennungsmethoden der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

a) Trennung der erhaltenen Bromide durch Rektifikation.

b) Zur Trennung der Olefine von Acetylen und Benzoldampf 0·1-n Bromwasser, anschließend Acetylen mit alkalischer Kaliumquecksilberjodidlösung. Benzol aus Differenz gegenüber Gesamtabsorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Oleum.

Zur Trennung von Äthylen von Propylen + Butylen zunächst Absorption der letzteren in 83%iger Schwefelsäure, anschließend Absorption des Äthylens in Silbersulfat-Schwefelsäure (s. o.).

**Rauchgas.** Kohlendioxyd, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff. CO<sup>2</sup> durch KOH entfernen, dann O<sup>2</sup> durch Phosphor, dann CO durch Kupferchlorürlösung; Gasrest N<sup>2</sup>. Für technische Rauchgasanalysen wird der Orsatapparat verwandt. (Siehe S. 454.)

*Leuchtgas.*  $\text{CO}^2$  — schwere Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}^n\text{H}^m$ ) —  $\text{O}^2$ .  
 $\text{CO} - \text{H}^2 - \text{CH}^4 - \text{N}^2$ .

$\text{CO}^2$  durch  $\text{KOH}$  entfernen, dann ( $\text{C}^n\text{H}^m$ ) durch rauchende  $\text{H}^2\text{SO}^4$  — dann  $\text{O}^2$  mit Pyrogallol oder Phosphor —  $\text{CO}$  mit Kupferchlorür.  $\text{H}^2 + \text{CH}^4$  wird durch Explosion oder Verbrennung bestimmt. Bei Explosion verbrennen  $\text{H}^2$  und  $\text{CH}^4$  gleichzeitig; die langsame Verbrennung über Kupferoxyd läßt sich so leiten, daß bei  $275-300^\circ$  zuerst  $\text{H}^2$ , dann bei Hellrotglut  $\text{CH}^4$  verbrannt wird.

#### Gasanalyse durch fraktionierte Kondensation.

Ohne Absorption der einzelnen Gase durch chemische Reagenzien kann man auch Gasanalysen in der Weise durchführen, daß man einzelne Gase durch starke Abkühlung aus dem Gemisch fraktioniert ausfriert; z. B.  $\text{H}^2\text{O}$ -Dampf,  $\text{SO}^2$ , einige Kohlenwasserstoffe durch ein Alkohol-Kohlensäureschneebed, andere durch flüssige Luft oder zunächst gemeinsam ausfriert und daraufhin fraktioniert destilliert.

Genügt Abkühlung allein nicht, um das Gas zu kondensieren, so adsorbiert man es auf entgaster und tief gekühlter Kohle unter Beobachtung mit dem Interferometer.

Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß durch Erwärmung das kondensierte Gas wieder zu gewinnen ist. Die praktische Ausführung des Verfahrens ist nicht ganz leicht und verlangt teilweise komplizierte Apparaturen, so daß es für laufende Betriebsuntersuchungen nicht in Betracht kommt. Gute Dienste leistet es dagegen für die Trennung von Gemischen von Kohlenwasserstoffen. Einzelheiten sind in der periodischen Literatur verstreut.

#### Indirekte Methoden der Gasanalyse.

Prinzip: In einer gemessenen Gasmenge wird der gesuchte Bestandteil zu irgendeiner chemischen Reaktion verbraucht und das Reaktionsprodukt bestimmt. Diese Verfahren sind hauptsächlich dann anzuwenden, wenn der zu bestimmende Bestandteil in geringer Menge auftritt und größere Gasmengen zur Bestimmung benutzt werden müssen.

#### Beispiele:

*Sauerstoff* im technischen Wasserstoff. Das Gas wird über glühendes  $\text{Cu}$  oder Platinasbest geleitet und das gebildete Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen. Soll umgekehrt  $\text{H}^2$  im elektrolytischen Sauerstoff bestimmt werden, so leitet man über  $\text{CuO}$  oder Platinasbest bei Rotglut und bestimmt das gebildete  $\text{H}^2\text{O}$ .

1 mg  $\text{H}^2\text{O}$  entsprechen 1.245 ccm  $\text{H}^2$  bzw. 0.62 ccm  $\text{O}^2$ .

*Kohlendioxyd* in der Luft. Die Luft wird durch eingestelltes Barytwasser geleitet und der Verbrauch am Barytwasser titrimetrisch bestimmt.

*Kohlenoxyd* in der Luft. Ein abgemessenes Volumen wird bei  $300^\circ$  über mit Kupferoxyd überzogene Quarzkörner (Tränken mit Kupferniträt und Ausglühen) geleitet und das gebildete Kohlen-

dioxyd in Barylösung absorbiert (Chem.-Techn. Reichsanstalt Jahresber. 7, S. 195, 1928). Nach Schläpfer und Hofmann (Schweiz. Monatsbull. 7, S. 350, 1927) durch Überleiten des von Wasserdampf und  $\text{CO}^2$  befreiten Gases bei  $130\text{--}135^\circ$  über Jodpentoxyd und Bestimmung des freigewordenen in Chloroform aufgefangenen Jods mit 0.001 n-Thiosulfatlösung.

$\text{SO}^2$  bzw.  $\text{H}^2\text{S}$  in Luft. Durchleiten der Luft durch eingestellte Jodlösung und Bestimmung des Jodverbrauchs durch Titration mit  $n/10$ - bzw.  $n/100$  Thiosulfat.

*Freies Chlor* in einem Gase. Gemessene Mengen werden mit KJ-Lösung geschüttelt, z. B. in der Bürette nach Bunte, und das frei gewordene  $\text{J}^2$  mit Thiosulfat titriert.

*Schwefelwasserstoff* in Gasen. Durchleiten einer abgemessenen Gasmenge durch eingestellte Jod-Jodkaliumlösung unter Rücktitration des unverbrauchten Jods mit Thiosulfat oder Arsenigsäurelösung (Stärkelösung als Indikator). — Kolorimetrisch mit Bleiazetat-lösung mit 2% Gelatinegehalt zwecks Verhinderung der Ausflockung von Bleisulfid.

*Sauerstoff* und *Schwefelwasserstoff* in Stadtgas und sonstigen Industriegasen siehe A. Schmid, Brennstoffchemie 15, 271 (1934).

Eingehende Literatur über spezielle gasanalytische Methoden: Gaskursus 1929, S. 177 f.; Berl-Lunge, 4. Bd., 1933, S. 70 f.; Schufftan, Gasanalyse in der Technik.

### Die gasvolumetrischen Methoden.

Bei den gasvolumetrischen Methoden bestimmt man das Volumen des bei einer geeigneten Reaktion frei werdenden Gases und berechnet aus diesem und der zugrunde liegenden Reaktionsgleichung die Menge eines der beteiligten Stoffe. Das Gasvolumen wird zuerst auf Normalbedingungen reduziert, wozu die Tabelle 7 a, Teil I, S. 20 benutzt wird; dann ermittelt man das Gewicht des Gases mit Hilfe der Tab. 7 c, Teil I, S. 23 oder Tab. 8, Teil II, S. 247 und kann weiter mit Hilfe von Tab. 7 c, Teil I, S. 23 den %-Gehalt von dem gesuchten Stoff finden.

Man kann praktisch nach zwei Verfahren arbeiten, um das in Freiheit gesetzte Gas zu bestimmen; entweder treibt man es durch andere, leicht entfernbare Gase in eine Gasbürette und bestimmt das Volumen nach Entfernung des Fremdgases oder man ermittelt das Volumen direkt in besonderen Volumetern.

a) Das frei gemachte Gas wird durch ein zweites Gas übergetrieben.

Beispiel: Wertbestimmung von Zinkstaub. Der Zinkstaub wird in ein kleines, weithalsiges Kölbchen eingewogen, das Kölbchen durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. In einer Bohrung steckt ein kleiner Hahntrichter, die zweite Bohrung besitzt ein Gasableitungsrohr, das mit einem mit KOH gefüllten Azotometer in Verbindung steht. Durch die dritte Bohrung ist ein Gaseinleitungsrohr geführt, das bis zum Boden des Kolbens reicht

und mit einem Kippischen Apparat in Verbindung steht. Die Luft wird durch  $\text{CO}_2$  vertrieben, dann durch Zufließen von Salzsäure aus dem Hahntrichter aus dem Zink  $\text{H}^2$  frei gemacht und dieser durch  $\text{CO}^2$  in das Azotometer übergetrieben, in dem die  $\text{CO}^2$  absorbiert wird, während der  $\text{H}^2$  gemessen werden kann.

b) Das bei der Reaktion frei werdende Gas wird in einem „Volumenometer“ gemessen. Ein viel benutztes Gerät ist das für die Bestimmung von  $\text{N}^2\text{O}^3$  in Nitrose gebräuchliche Nitrometer von

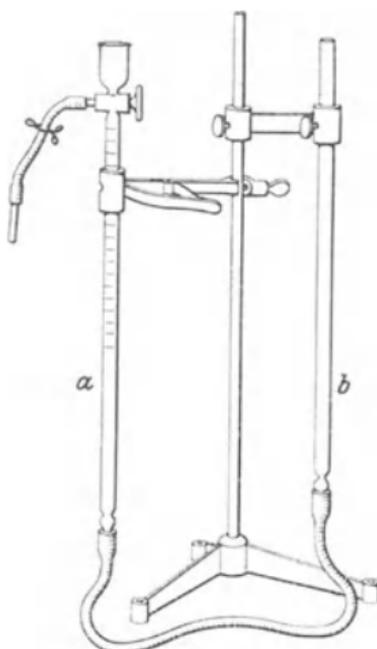


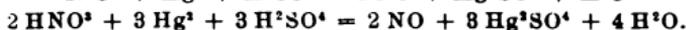
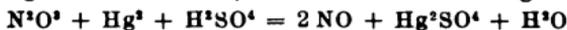
Fig. 3. Nitrometer.

G. Lunge. Zunächst stellt man die nicht graduierte Röhre *b* so, daß deren unteres Ende etwas höher als der Dreiwegehahn der Röhre *a* steht, und füllt durch Eingießen in *b* den Apparat mit Quecksilber. Man schließt den Hahn, läßt das im Trichter über dem in  $\frac{1}{16}$   $\text{cm}^3$  geteilten Rohr *a* befindliche Quecksilber durch die seitliche Bohrung des Hahnes ausfließen, stellt *b* tiefer und dreht den Hahn so, daß der Trichter weder mit *a*, noch mit der zentralen Bohrung des Hahnes kommuniziert. Man läßt nun mittels einer in Hundertstel geteilten  $1 \text{ cm}^3$ -Pipette die zu prüfende Säure (z. B. Nitrose) in den Trichter fließen und durch vorsichtiges Drehen des Hahnes allmählich in *a* eintreten. Der Trichter wird wiederholt mit konzentrierter reiner Schwefelsäure nachgespült, so daß im Apparat etwa 5 bis  $10 \text{ cm}^3$  Säure enthalten sind. Man bringt nun die Entwicklung von Stickoxyd in Gang,

indem man das Rohr *a* aus der Klammer nimmt, mehrmals fast horizontal hält und plötzlich aufrichtet und schüttelt. Nach 2 bis 5 Minuten stellt man beide Röhren so ins Niveau, daß das Quecksilber in *b* um soviel höher als in *a* steht, als die Säureschicht in *a* verlangt ( $1 \text{ mm Hg}$  etwa =  $7 \text{ mm Säure}$ ). Für die Berechnung benutze man Tab. 7a sowie 7c in Teil I.

Nach Beendigung des Versuches senkt man das Rohr *a*, öffnet den Hahn, drückt durch Heben des Rohres *b* das Gas hinaus und die Säure in den Becher und stellt den Hahn so, daß die Säure aus dessen axialer Bohrung abfließen kann.

Salpetrige Säure bzw. Salpetersäure werden wie folgt umgesetzt:



Das Nitrometer kann zur Bestimmung der Stickstoffsäuren, ihrer Salze (Salpeter, Nitrite) und Äther (Nitrocellulose, Nitroglycerin), von Wasserstoffsperoxyd (Zersetzung mit Kaliumpermanganat), von Harnstoff im Urin (mittels Bromnatronlauge), von Kohlensäure aus Wasser und Carbonaten, von Stickstoff aus Diazoverbindungen, zur Titerstellung von Chamäleonlösung und Normalsäuren (durch Zersetzung bestimmter Volumina mit  $H^2O^2$  bzw. Carbonaten), überhaupt immer dann benutzt werden, wenn bei einer Reaktion Gase entwickelt werden, die in der Zersetzungsflüssigkeit nicht löslich sind und auf Quecksilber nicht einwirken. Man läßt die Reaktion nur dann im Meßrohr selbst vor sich gehen, wenn man konzentrierte Lösungen untersuchen kann; andernfalls, bei Reaktionen zwischen festen Stoffen und verdünnten Lösungen befestigt man an dem Dreiweghahn mittels eines kurzen Kautschukschlauchs ein Entwicklungskölbchen, in welches ein unten geschlossenes Röhrchen, das die zu zersetzende Substanz enthält, hineingebracht wird. Man hat dafür zu sorgen, daß das Reaktionskölbchen vor und nach der Reaktion bei Temperaturkonstanz unter Atmosphärendruck steht.

Eine Vervollkommnung des Nitrometers ist das Lunge'sche Gasvolumeter, welches die rechnerische Reduktion des Gasvolumens entbehrlich macht.

Hingewiesen sei auch auf die Geräte, II, 527, zur Bestimmung von  $CO^2$  in Carbonaten.

Eing. Literatur siehe bei: H e m p e l, Gasanalytische Methoden. Verlag Vieweg & Sohn.

## G. Elektroanalyse.

(W. Geilmann-Hannover.)

### Allgemeines.

Für quantitative Zwecke brauchbar sind nur festhaftende, feinkrystalline Niederschläge, die durch entsprechende Wahl des Elektrolyten, der angelegten Spannung und der Stromdichte zu erhalten sind. Unter Stromdichte versteht man die angewandte Stromstärke in Ampere, geteilt durch die von Flüssigkeit benetzte Oberfläche der Elektrode in qcm.

Die Messung der Stromstärke  $J$  erfolgt durch ein im Hauptschluß liegendes Amperemeter, die der angelegten Spannung  $V$  durch ein Voltmeter im Nebenschluß. Während der Elektrolyse tritt eine dauernde Änderung der Spannung auf, hervorgerufen durch die Änderung der Leitfähigkeit des Elektrolyten und die durch die abgeschiedenen Stoffe (Metall + Wasserstoff) erzeugte Polarisation der Elektroden. Um die zur guten Abscheidung des Metalles erforderliche Stromdichte innezuhalten, ist während der Elektrolyse durch Regelwiderstände im Stromkreis Spannung und Stromstärke konstant zu halten oder nach Vorschrift zu regeln.

*Netzelektroden* nach Winkler. Als Kathode dient ein zylinderförmig gebogenes Platinnetz mit angeschweißtem Stiel. Die Oberfläche wird näherungsweise berechnet nach der Formel:

$$O = \pi \cdot d \cdot 2 \cdot \sqrt{n \cdot l \cdot b},$$

worin  $d$  den Durchmesser des Drahtes,  $n$  die Zahl der Maschen pro qcm,  $l$  die Länge und  $b$  die Breite des benutzten Netzes bedeutet. Ist das Netz ein Zylinder, so ist für  $b$  der Umfang und für  $l$  die Höhe einzusetzen. Als Anode dient eine Spirale aus 0,5–1 mm starkem Platindraht; soll sie gleichzeitig zur Abscheidung von Blei dienen, so nimmt man besser einen Zylinder aus mattiertem Platinblech.

*Schalenelektroden.* Die eine Elektrode bildet eine Platinschale, die gleichzeitig zur Aufnahme des Elektrolyten dient; die andere ist aus einem 0,3 mm starken kreisrunden Platinblech hergestellt und zentral an einen 1,5 mm starken Platindraht angeschweißt. Um eine Zirkulation der Flüssigkeit zu gestatten, sind mehrere Schlitzze bzw. Löcher in der Scheibe angebracht.

*Ausführung der Elektrolyse.* Der genau nach Vorschrift hergestellte Elektrolyt wird in ein kleines Becherglas gebracht, Drahtnetzkatode und Spirale eingesetzt, das Glas mit den beiden Hälften eines durchschnittenen Uhrglases bedeckt und der Strom eingeschaltet. Die notwendige Stromstärke  $J$  wird in folgender Weise berechnet. Ist die vorgeschriebene Stromdichte ( $D_{100}$ ) =  $F$  und

die wirksame Oberfläche der Elektrode  $O$ , so ist  $J = O \cdot \frac{F}{100}$ .

Unter gelegentlicher Regulierung der im Stromkreis liegenden Rheostaten wird mit der berechneten Stromstärke und der nötigen Spannung elektrolysiert, bis das Metall aus der Lösung entfernt ist, wovon man sich so überzeugt, daß man einen noch unbeschlagenen Teil der Elektrode in den Elektrolyten senkt und feststellt, ob bei weiterer Elektrolyse eine Metallabscheidung erfolgt. Ist die Analyse beendet, so senkt man das Becherglas, bis nur noch der untere Rand der Elektroden eintaucht und spritzt sie gut mit  $H^2O$  ab, während der Strom eingeschaltet bleibt, um eine lösende Wirkung des Elektrolyten auf das abgeschiedene Metall auszu-schalten. Sobald die Elektroden völlig abgespritzt sind, senkt man das Glas weiter, spült sie nochmals ab und unterbricht den Strom. Durch Eintauchen in ein Gefäß mit Alkohol oder reinem Azeton werden die Elektroden von  $H^2O$  befreit und nach dem Trocknen durch Schwenken über einer heißen Platte gewogen.

Arbeitet man mit Schalenelektroden, so wird der Elektrolyt durch einen kleinen Heber entfernt, während man bei geschlossenem Stromkreis Wasser bis zur völligen Entfernung der Elektrolyten nachfließen läßt. Ausspülen mit Alkohol und Trocknen.

*Schnellelektrolyse.* Durch Anwendung hoher Stromstärken, erhöhter Temperatur des Elektrolyten und starke Rührung lassen sich viele Bestimmungen erheblich beschleunigen.

## Bestimmung einiger Metalle und ihre Trennungen.

**Kupfer.** a) *Saure Lösung* des Sulfates oder Nitrates. Flüssigkeitsvolumen 100–150 ccm. Ansäuern mit 1–1.5 ccm konzentrierter  $\text{HNO}_3$ . Drahtnetz und Spirale oder Platinschale. Temperatur ca.  $70^\circ$ .  $\text{ND}_{100}$  0.1–0.5 Amp.  $E = 2\text{--}2.5$  V. In stark salpetersaurer Lösung tritt durch Bildung von salpetriger Säure unvollständige Abscheidung ein, Zusatz von Harnstoff beseitigt  $\text{HNO}_2$ . Chloride, Wein- und Zitronensäure, As, Sb, Bi dürfen nicht zugegen sein.

b) *Ammoniakalische Lösung.* Volumen 100–150 ccm mit 0.1–0.3 g Cu. Zusatz von 2–3 g Kalium- oder Ammonsulfat und 20 ccm konz.  $\text{NH}_3$ ; Zimmertemperatur.  $\text{N D}_{100}$  0.5–1 Amp.,  $E = 3.3\text{--}3.6$  V. Dauer ca. 1.5–2 Std. Cu wird auch in Gegenwart von Chloriden völlig gefällt.

c) *Schnellelektrolyse.* Salpeter- oder schwefelsaure Lösung,  $\text{N D}_{100} = 5$  Amp.,  $E = 4.5\text{--}5.5$  V. Anode rotiert mit 600–700 Touren; in 5 Minuten werden ca. 0.5 g Metall gefällt.

**Nickel.** Elektrolyt: Nickellösung als Sulfat oder Chlorid, nicht Nitrat, 0.3–0.4 g Ni, Volumen 100–150 ccm. Zusatz von 5–10 g Ammonsulfat und 30–40 ccm konz.  $\text{NH}_3$ .  $\text{ND}_{100} = 0.5$  bis 1 Amp.,  $E = 3\text{--}4$  V.; Temp.  $50\text{--}60^\circ$ ; Dauer 1–2 Stunden.

**Kobalt.** Genau wie Nickel, jedoch ist bei der Fällung kleiner Co-Mengen der Zusatz einer bekannten Nickelmenge zu empfehlen.

**Zink.** Elektrolyt: Neutrale Lösung von  $\text{ZnSO}_4$  oder  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  mit nicht mehr als 0.3 g Zn. Zusatz von 4 g Kalium- oder Ammonoxalat und 3 g Kaliumsulfat, Ansäuern mit 6%iger Weinsäure und Verdünnung auf 150 ccm. Temperatur ca.  $60^\circ$ ;  $\text{N D}_{100} = 0.5$  bis 1 Amp.  $E = 3.5\text{--}3.8$  V. Dauer 2–3 Stunden. Zink ist stets auf einer galvanisch verkupferten oder versilberten Netz- oder Schalelektrode niederzuschlagen, da er sich sonst nicht von der Elektrode ablösen läßt, ohne daß diese angegriffen wird.

b) Zinksulfatlösung wird mit NaOH stark alkalisch gemacht, dann Zusatz von 2–4 g Natriumtartrat.  $\text{N D}_{100}$ : 0.3–0.6 Amp.  $E: 2.6\text{--}3.6$  Volt.

c) Lösung des Sulfates mit KCN versetzen, bis der Niederschlag wieder gelöst ist, dann 0.1 g KCN im Überschuß zufügen. Verdünnen auf 150 ccm.  $\text{N D}_{100}$ : 0.5–1 Amp.  $E = 5\text{--}6$  V. Dauer 2–2½ Stunden.

*Schnellelektrolyse.* Zur Zinklösung (höchstens 0.3 g Zn) gibt man 8 g festes NaOH, verdünnt auf 150 ccm, erhitzt zum Sieden und löscht den Brenner.  $\text{N D}_{100}$ : 5 Amp.,  $E: 6$  Volt, Tourenzahl der Anode 600 pro Minute. Dauer 20 Minuten.

**Cadmium.** Lösung des Chlorids oder Sulfats (0.3 g Cd) nach Zusatz von 1–2 g KCN auf 150 ccm verdünnen. Auf höchstens  $65^\circ$  erwärmen.  $\text{N D}_{100}$ : 0.1–0.16 Amp.  $E = 2.85$  V. Dauer 5 bis 6 Stunden.

**Zinn.** a) Zinnlösung mit 0.4 g Sn, versetzt mit 4 g Ammoniumoxalat und 9–10 g Oxalsäure, erwärmt auf  $60\text{--}65^\circ$  und 5 bis 6 Stunden elektrolysiert.  $\text{N D}_{100}$ : 1–1.5 Amp.;  $E = 3\text{--}4$  V.

b)  $\text{SnCl}^+$ -Lösung mit 0.4 g Sn mit  $\text{NH}^3$  neutralisieren, Zusatz von  $\text{NH}^3\text{SH}$  (10 ccm bei 0.1–0.2 g Sn, 15 ccm bei 0.2–0.4 g Sn).

c) Bei Mangel an  $\text{NH}^3\text{SH}$  scheidet sich  $\text{SnS}$  an der Anode ab.  $N D_{100} = 0.7$  Amp., am Schluß 0.3 Amp. Dauer 5–8 Stunden für 0.1–0.2 g Sn.

**Antimon.** Antimonlösung (ca. 0.2 g Sb) bereiten durch Einwirkung von 80 ccm  $\text{Na}^2\text{-S}$ -Lösung, d 1.14, auf die Substanz. Verdünnen mit 60 ccm  $\text{H}^2\text{O}$  und Zusatz von 2–3 g reinstem KCN.  $N D_{100} = 1-1.5$  Amp.  $E = 2-3$  V. Temperatur  $60^\circ$ . Dauer  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden. Abspülen mit Alkohol, trocknen bei  $80^\circ$  bzw. über konz.  $\text{H}^2\text{SO}^4$ . Die Elektrolyse gibt stets einen um 1–2% zu hohen Wert.

**Silber.** a)  $\text{AgNO}^3$ -Lösung mit höchstens 0.5 g Ag mit 1–2 ccm konz.  $\text{HNO}^3$  und 5 ccm Alkohol versetzen und auf 120 ccm verdünnen.  $N D_{100} = 0.05$  Amp.  $E = 1.35-1.38$  V. Temp.  $55^\circ$ . Dauer 6–8 Stunden.

b) Ag-Lösung mit 0.3 g Ag mit 2 g KCN im Überschuß versetzt,  $N D_{100} = 0.05-0.1$  Amp.  $E = 2.5-2.7$  V. Temp.  $65^\circ$ . Dauer 3–3  $\frac{1}{2}$  Stunden.

*Schnellelektrolyse.* Nitratlösung mit 0.5 g Ag mit 2 g KCN versetzt, auf 125 ccm verdünnen und mit 5 Volt und  $N D_{100}$  2 bis 2.8 Amp. bei Siedehitze elektrolysieren. Anode 700–800 Touren. Dauer 9–10 Minuten.

**Quecksilber.** Lösung als Nitrat, Sulfat oder Chlorid. Zusatz von 1–2%  $\text{HNO}^3$  (d 1.36); 5% bei Anwesenheit fremder Metalle. Volumen 150 ccm.  $N D_{100} = 0.5-1$  Amp.  $E = 3.6-4$  V. Elektrolyse in rauher Schale oder mit vergoldeter Netzelektrode.

**Blei.** (Anodisch!) Lösung als Nitrat, frei von Chloriden, Mangan und Silber. Volumen ca. 100 ccm. Zusatz von 20 ccm  $\text{HNO}^3$  (d 1.35 bis 1.38).  $N D_{100} = 1.5-1.7$  Amp.  $E = 2.36-2.41$  V. Temperatur ca.  $50-60^\circ$ . Blei scheidet sich auf der Anode (mattierte Schale) als Superoxyd ab. Kleinere Mengen können auch auf einem mattierten Platinzylinder niedergeschlagen werden. Bei  $200^\circ$  trocknen.  $\text{PbO}^2$  wird gelöst in warmer verdünnter  $\text{HNO}^3$  unter Zusatz von Oxalsäure.

**Mangan.** Scheidet sich ebenfalls *a n o d i s c h* als Superoxyd ab. Sulfatlösung (0.1–0.16 g Mn) mit 10 g Ammonacetat und 1.5–2 g Chromalaun zu 150 ccm lösen. Elektrode: mattierte Platinschale;  $N D_{100} : 0.6-0.9$  Amp.  $E = 3-4$  V. Temp.  $80^\circ$ . Dauer 1– $\frac{1}{2}$  Stunden. Zur Wägung wird das abgeschiedene Dioxyd durch schwaches Glühen der Schale in  $\text{Mn}^2\text{O}^3$  überführt, das zur Entfernung anhaftender Chromsäure mit  $\text{H}^2\text{O}$  ausgewaschen und erneut gegläht wird.

**Trennung Blei-Kupfer.** a) Die Bleimenge beträgt nicht über 0.05 g. Salpetersaure Lösung nach Zusatz von 15 ccm konz.  $\text{HNO}^3$  auf 75 ccm verdünnen. Platinnetz und mattierte Platinzylinder (Anode). Temp.  $50-60^\circ$ ,  $N D_{100} = 1.5-1.7$  Amp.  $E = 2.35$  bis 2.4 V. Nach Abscheidung des  $\text{PbO}^2$  verdünnen auf 150–180 ccm, Zusatz von Harnstoff, Cu scheidet sich jetzt quantitativ auf dem Drahtnetz ab.

b) Bleimenge beträgt mehr als 0.05 g. Matte Platinschale als Anode verwenden. Elektrolyt 150 ccm mit 2–3 Vol.-Proz.  $\text{HNO}_3$ .  $N_{D_{100}} = 0.5$  Amp.  $E = 1.4$  V. Temp. 50–60°. Nach Beendigung der Bleiabscheidung Elektrolyten in zweite Schale abhebern, die zuerst benutzte Kathode als Anode schalten und Cu auf der zweiten Schale nach der Verdünnung niederschlagen.

**Kupfer–Zink.** Kupfer in saurer Lösung nach „Kupfer a oder c“ abscheiden, dann Zink auf der verkupferten Elektrode, nachdem der Elektrolyt wie beim Zink vorbereitet ist. Enthält die Legierung, z. B. Messing, etwas Blei, dann wird dieses bei der Cu-Abscheidung auf der gewogenen Anode niedergeschlagen.

**Antimon–Zinn.** Gemenge der Sulfide (etwa 0.5 g Metall) in  $\text{Na}_2\text{S}$ , Zusatz von KCN und Sb ausscheiden (siehe Sb). Nach Fällung des Sb wird der Elektrolyt mit 20–25 g Ammoniumsulfat versetzt und 10–15 Minuten gekocht. Dann der Sn abgeschieden. (Siehe Sn.)

**Literatur.** Classen: Quant. Elektroanalyse. Springer 1927. Berlin. — Edgar Smith: Quant. Elektroanalyse. Leipzig. Veit & Comp. 1908. — Fischer-Schleicher: Elektroanalytische Schnellmethoden. — W. Böttger: Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Bd. 2. Leipzig 1935.

## H. Organische Elementaranalyse.

(W. Geilmann-Hannover.)

### Qualitative Untersuchung.

C und H werden durch Glühen der Substanz mit ausgeglühtem pulverförmigen CuO im Glühröhr erkannt, das nach der Beschickung zu einer Kapillare ausgezogen wurde, die in Kalk- oder Barytwasser taucht.  $\text{H}_2\text{O}$ -Beschlag beweist H, eine im Kalkwasser auftretende, in Säuren leicht lösliche Trübung C.

**Halogen, Stickstoff und Schwefel.** Etwa 0,02 g Substanz wird im trocknen Glühröhr mit etwa 0,2 g reinen Natriums oder Kallums stark erhitzt; das noch warme Röhr wird in 10 ccm kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  abgelöscht (Vorsicht!). Die filtrierte alkalische Lösung wird in drei Teile geteilt.

Teil 1 dient zur *Prüfung auf Stickstoff*, indem man sie mit je 3 Tropfen einer 10%igen  $\text{FeCl}_3$ - und  $\text{FeSO}_4$ -Lösung versetzt und die noch alkalische Lösung zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit HCl angesäuert. Reichliche Mengen N geben einen blauen Niederschlag, geringe eine Grünfärbung, die nach längerem Stehen einige blaue Flöckchen fallen läßt. Ist die saure Lösung rot gefärbt, so kann gleichzeitig S und N vorhanden und Rhodan gebildet sein. Ist die Lösung rein gelb, so ist N abwesend, wenn

nicht sehr leicht zersetzliche Verbindungen vorliegen wie z. B. Diazoverbindungen, die bereits ihren N abgeben, ehe die Temperatur der Cyankalibildung erreicht ist.

Teil 2 wird auf *Schwefel* geprüft, indem man a) einen Tropfen auf eine Silbermünze bringt, wo bei Anwesenheit von S Schwärzung eintritt, b) einige Tropfen in Nitroprussidnatrium gießt; eine Violettfärbung zeigt S an.

Teil 3 wird zur Prüfung auf *Halogene* mit  $\text{HNO}_3$  angesäuert und mit  $\text{AgNO}_3$  versetzt. Ein weißer Niederschlag deutet auf Chlor, ein gelblicher auf Br oder J. Ist N gefunden, so ist diese Prüfung nicht beweisend, da eine Fällung von  $\text{AgCN}$  eintreten kann.

In solchen Fällen prüft man die ursprüngliche Substanz, indem man sie auf einem flach geklopften ausgeglühten Kupferdraht in die Bunsenflamme bringt. Eine auftretende anhaltende blaugüne bis blaue Flamme deutet auf Halogen.

*Soda-Superoxydschmelze.* Die Substanz wird mit der zehnfachen Menge  $\text{Na}_2\text{O}^2$  gemischt und im Nickel- oder Eisentiegel geschmolzen. Die in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöste Schmelze wird filtriert. Der Rückstand enthält neben Fe bzw. Ni aus dem Tiegel etwaige Metalle, die Lösung Halogen, S—P—As—B—Se usw. als Säuren und wird nach den anorganisch-analytischen Methoden auf diese geprüft.

*Nicht flüchtige anorganische Verbindungen* lassen sich nach dem Veraschen der Substanz auf einem Platinblech erkennen.

## Quantitative Analyse organischer Stoffe.

Die abgewogene organische Substanz wird durch Sauerstoffüberträger vollständig oxydiert und die Menge der gebildeten Verbrennungsprodukte bestimmt.

### 1. Die Bestimmung des C und H.

#### a) Verfahren von Liebig.

Die Verbrennung erfolgt durch  $\text{CuO}$  unter nachträglichem Überleiten von trockener  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -freier Luft oder  $\text{O}_2$ . Das gebildete  $\text{H}_2\text{O}$  wird in einem gewogenen, mit entwässertem  $\text{CaCl}_2$  gefüllten U-Rohr aufgefangen, die  $\text{CO}_2$  in zwei nachfolgenden U-Rohren mit Natronkalk oder in einem Kaliapparat. Bei stickstoffhaltigen Stoffen wird in den vorderen Teil des Rohres eine 10 cm lange Rolle blankes Kupferdrahtnetz gebracht, die auf Rotglut erhitzt wird, und dann den etwa gebildeten Stickoxyden den  $\text{O}$  entzieht. Die Kupferrolle hält auch vorhandenes Halogen zurück, wenn das vordere Ende nicht rotglühend ist. Sicherer ist für diesen Zweck eine Vorlage von Silberdrahtnetz.

Schwefelhaltige organische Stoffe werden in einem mit  $\text{PbCrO}_4$  gefülltem Rohr verbrannt, wobei der Schwefel als nichtflüchtiges  $\text{PbSO}_4$  gebunden wird. Auch für stark halogenhaltige Substanzen ist die Verbrennung mit  $\text{PbCrO}_4$  zu empfehlen. Enthält der zu verbrennende Stoff Alkali oder Erdalkalimetalle, so ist er im Schiffchen

mit  $\text{PbCrO}^4$  gemischt zu verbrennen, damit das schmelzende  $\text{PbCrO}^4$  die als Karbonat gebundene  $\text{CO}^2$  austreibt.

*Füllung des Verbrennungsrohres:* Länge 95 cm; durchbohrter Stopfen, in den das Chlorcalciumrohr eingesetzt wird, 5 cm freier Raum, 10 cm blanke Cu-Spirale, 2 cm lange oxydierte Cu-Spirale, 45 cm drahtförmiges  $\text{CuO}$ , 2 cm lange oxydierte Spirale. 10 bis 14 cm freier Raum zur Aufnahme des Schiffchens mit der Substanz, 12—15 cm lange oxydierte Cu-Spirale, 5 cm freier Raum, durchbohrter Verschlussstopfen, durch den  $\text{O}^2$  bzw. Luft eingeleitet wird.

*Ausführung der Verbrennung:* Zuerst die lange  $\text{CuO}$ -Schicht auf dunkle Rotglut erhitzen, dann die hintere  $\text{CuO}$ -Spirale und mit den Flammen von hinten langsam zur Substanz vorrücken. Schließlich das ganze Rohr zum Glühen bringen und die Verbrennungsprodukte durch Luft, welche sehr sorgfältig von  $\text{CO}^2$  befreit und getrocknet ist, aus dem Rohr in die Absorptionsgefäße treiben.

#### b) Verfahren nach Dennstedt.

Als Sauerstoffüberträger dient Platinblech oder platinierter Quarz. In die Mitte einer 85 cm langen Verbrennungsröhre bringt man eine 6—8 cm lange Schicht Platinquarz in erbsengroßen Stücken, beiderseits festgelegt durch 1 cm breite Rollen aus Platindrahtnetz. Das Rohr wird zunächst etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde durch Erhitzen im Luftstrom getrocknet. Die Substanz wird im Schiffchen bis auf  $\frac{1}{2}$  cm an den Kontaktkörper geschoben und die Zuleitung des getrockneten,  $\text{H}^2$ - und  $\text{CO}^2$ -freien Sauerstoffs angeschlossen. An die vordere Öffnung des Rohres schließt man die Absorptionsapparate an, 1 Chlorcalciumrohr und 2 Natronkalkröhren, die mit einem kleinen Waschfläschchen mit Palladiumchlorürlösung (1%ig) verbunden werden. Der Kontaktkörper wird mit kräftigem Spaltbrenner zur Rotglut gebracht, nachdem ein Eisendach darübergelegt ist. Am hinteren Ende des Rohres wird ein kleiner Brenner angezündet, der dort die Kondensation von  $\text{H}^2\text{O}$  verhindert. Die Substanz wird im lebhaften Sauerstoffstrom (1 Blase pro Sekunde) mit besonderem Brenner langsam verglüht. Ist zu wenig  $\text{O}$  vorhanden, so entweicht  $\text{CO}$ , das an einer Schwärzung des Palladiumchlorürs zu erkennen ist. In dem Falle ist die Analyse mißlungen.

Bei N-haltigen Substanzen legt man in 8—10 cm Entfernung vor den Platinquarz ein Schiffchen mit  $\text{PbO}^2$ , das während der Verbrennung kalt gehalten und erst gegen Ende auf  $200^\circ$  erhitzt wird. Nitrose Dämpfe werden unter Mitwirkung von Feuchtigkeit zu  $\text{PbNO}^2$  gebunden.

Schwefel, Chlor und Brom werden ebenfalls durch  $\text{PbO}^2$  zurückgehalten und können nach Extraktion mit 4%iger Sodalösung und Ansäuern der filtrierten Lösung durch Fällung mit  $\text{BaCl}^2$  bzw.  $\text{AgNO}^2$  bestimmt werden.

Zur Absorption von Jod ist anstatt des  $\text{PbO}^2$  eine Schicht feinverteiltes Silber vorzulegen, dessen Gewichtszunahme die Menge Jod gibt.

**c) Verfahren von ter Meulen und Heslinger.**

Die Verbrennung nach H. ter Meulen und J. Heslinger erfolgt in recht einfachen, leicht herstellbaren Apparaten unter Anwendung bestimmter Katalysatoren bei einer erheblichen Gasersparnis. Ausgearbeitete Methoden liegen vor für die Bestimmung von C·H·N·S und Halogen. Eine ausführliche Schilderung siehe bei: L. Orthner & L. Reichel, Organisch-chem. Praktikum. Verlag Chemie 1929.

**Berechnung der Analyse.**

Aus den gefundenen Werten für Wasser (W) und Kohlen dloxyd (K) berechnet sich

$$H = W \cdot 0,1119,$$

$$(\log 0,1119 = 0,0488 - 1)$$

$$\% H = \frac{W \cdot 0,1119}{S}$$

$$C = K \cdot 0,2727,$$

$$(\log 0,2727 = 0,4357 - 1)$$

$$\% C = \frac{K \cdot 0,2727}{S}$$

die eingewogene Substanz.

**2. Bestimmung von Stickstoff.**

**a) Nach Dumas.**

Die Substanz wird durch CuO verbrannt und die frei gewordene N<sup>2</sup> in einem mit Kalllauge gefülltem Eudiometer aufgefangen. Aus dem Volumen Stickstoff berechnet sich der prozentische Stickstoffgehalt der Substanz nach der Formel:

$$\text{Proz. N} = \frac{100}{S} \cdot \frac{V(b - f) \cdot 0,0012506}{760(1 + 0,00367 \cdot t)}$$

V = Volumen N gemessen in cm<sup>3</sup> beim Barometerstande b und der Temperatur t°. f = Tenston der Sperrflüssigkeit bei t°; 0,0012506 g = Gewicht von 1 ccm N<sup>2</sup> bei 0° und 760 ccm. S Gewicht der Substanz.

Der Ausdruck  $100 \cdot \frac{0,0012506}{760(1 + 0,00367 \cdot t)} = K$  ist für verschiedene Temperaturen in der folgenden Tabelle verzeichnet. Unter Benützung von K ist der N-Gehalt nach der Formel:

$$\text{Prozente N} = K \cdot \frac{V(b - f)}{S} \text{ zu berechnen.}$$

t°	K	t°	K	t°	K	t°	K
	0·000		0·000		0·000		0·000
0°	16457	8°	15987	16°	15544	24°	15124
1	16396	9	15930	17	15490	25	15074
2	16337	10	15874	18	15437	26	15028
3	16277	11	15818	19	15384	27	14973
4	16219	12	15762	20	15331	28	14928
5	16160	13	15707	21	15279	29	14874
6	16102	14	15652	22	15227	30	14824
7	16044	15	15598	23	15176	31	14776

Die Verbrennung erfolgt in einem etwa 75 cm langen, einseitig geschlossenen Rohr. Zuerst füllt man eine 10–15 cm lange Schicht Magnesit ein, darauf einen Asbestpfropfen und dann eine handbreite Schicht drahtförmiges CuO. Auf diese folgt die Substanz, gemischt mit feinem CuO, anschließend eine 40 cm lange Schicht drahtförmiges, frisch ausgeglühtes CuO und endlich eine 10 cm lange Rolle aus blankem Kupferdrahtnetz. Das Rohr wird durch einen kurzen Schlauch mit dem mit KOH gefülltem Azotometer nach Schiff verbunden.

Zunächst entwickelt man durch Erhitzen eines Teiles des Magnesits CO<sup>2</sup>, bis die Luft vollständig aus dem Rohr vertrieben ist. Dann heizt man den vorderen Teil des CuO und die Cu-Spiralen an und verbrennt die Substanz. Der entwickelte N wird schließlich durch Erhitzung des gesamten Magnesits in das Meßrohr getrieben, wo seine Menge nach 1 Stunde Wartezeit ermittelt wird. Die blanken Kupferspiralen dienen zur Reduktion etwaiger Stickoxyde und müssen schwach rotglühend sein. Anstatt den zum Übertreiben des Stickstoffs erforderlichen Kohlendioxidstrom im Verbrennungsrohr aus Magnesit zu erzeugen, kann man ihn auch einem angeschlossenen besonders vorbereiteten Kippischen Apparat entnehmen, den man an den zweiten Stopfen des in diesem Falle beiderseits offenen Verbrennungsrohres anschließt.

b) Nach Kjeldahl (vgl. auch S. 655).

Erhitzt man organische Stoffe, die N in bestimmter Bindung enthalten, mit konz. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> und einem Katalysator, so wird der gesamte N in (NH<sup>3</sup>) überführt, während die organische Substanz durch die H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> unter Bildung von H<sup>2</sup>O und CO<sup>2</sup> oxydiert wird. — Die Substanz (entsprechend ca. 10–25 mg N) wird in einen Kjeldahlkolben passender Größe eingewogen, mit 10–25 ccm konz. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> übergossen und nach Zusatz von 0,5–1 g Kupfersulfat in schräger Lage gelinde erhitzt, bis das anfängliche Schäumen vorbei ist. Dann wird die Flamme verstärkt, und solange unter gelegentlichem Schwenken erhitzt, bis der anfangs tiefschwarze Kolbeninhalt eine reine hellgrünliche Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten wird vorsichtig mit H<sup>2</sup>O verdünnt, in einen Destillationskolben überspült und nach Zusatz einer hinreichenden Menge Natronlauge und einiger Zinkschnitzel das NH<sup>3</sup> in vorgelegte  $\frac{1}{10}$  n-H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> destilliert und maßanalytisch bestimmt, Methylrot oder Bromkresolpurpur als Indikator.

An Stelle von CuSO<sup>4</sup> als Katalysator wird häufig ca. 0,1 bis 0,2 g metallisches Quecksilber genommen; jedoch ist dann der Destillationsflüssigkeit Schwefelnatrium zuzusetzen, um die durch NaOH nicht zersetzbaren Quecksilberamidverbindungen zu zersetzen. Beschleunigt wird die Verbrennung durch Zusatz von 2 bis 10 g K<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> zum Aufschluß und noch mehr durch tropfenweisen Zusatz von Perhydrol.

Die Bestimmung des am O gebundenen N kann nach einem Vorschlage von Jodlbauer erreicht werden, wenn man die

Substanz mit Phenolschwefelsäure (40 g Phenol auf 1 L. konz.  $\text{H}^2\text{SO}^4$ ) übergießt und nach  $\frac{1}{2}$ –1 Stunde durch Zusatz von Zinkstaub (je nach N-Menge 2–5 g) bei Zimmertemperatur das gebildete Nitrophenol zum Amidophenol reduziert und anschließend wie üblich verbrennt und destilliert.

Die Kjeldahlmethode eignet sich vor allem zur Bestimmung prozentisch geringer Stickstoffmengen, da man ohne Schwierigkeit Mengen bis zu 5 g aufschließen kann. Bei der Untersuchung hochprozentiger Reinpräparate genügt häufig der eingeführte Kohlenstoff nicht, um die restlose Überführung des N in  $\text{NH}^4$  zu erreichen. In solchen Fällen empfiehlt sich der Zusatz von 0,05–0,1 g einer N-freien C- und H-haltigen Substanz, um die Aufschlußdauer zu verlängern.

### 3. Bestimmung von Halogenen, Schwefel, Phosphor, Metallen usw.

Nicht flüchtige anorganische Stoffe, wie zahlreiche Metalle und Erdalkalien bestimmt man durch Verglühen der Substanz und Ermittlung des glühbeständigen Rückstandes nach Überführung in eine entsprechende Wägungsform. Stark O-haltige Verbindungen, die zum Verpuffen neigen (Nitro-Nitrosoverbindungen), werden mit reiner Oxalsäure gemischt verbrannt. Alkalisalze werden nach Durchfeuchtung mit  $\text{H}^2\text{SO}^4$  verascht, bei möglichst niedriger Temperatur.

Flüchtige Stoffe, wie As-P-Halogen, Pb-Zn usw. werden durch oxydierenden Aufschluß bestimmt.

a) *Aufschluß im Bombenrohr nach Carius.* 0,05–0,2 g Substanz werden in einem Bombenrohr mit 2–3 ccm konzentriert rauchender  $\text{HNO}^3$  (d. 1,52) erhitzt und nach dem Öffnen die Oxydationsprodukte ermittelt. S, P, As, Se usw. werden nach den üblichen analytischen Methoden in der verdünnten sauren Lösung bestimmt, bei halogenhaltigen Substanzen ist gleichzeitig mit der Substanz eine zur Bindung des frei werdenden Halogens hinreichende Menge Silbernitrat einzuführen, um Verluste zu vermeiden.

b) *Aufschluß durch Superoxydschmelze.* 0,2–0,5 g Substanz werden mit der 10–15fachen Menge eines Gemisches von 1 Teil  $\text{Na}^2\text{O}^2$  und 2 Teilen Soda gemischt und im Eisen- oder Nickeltiegel vorsichtig geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit  $\text{H}^2\text{O}$  gelöst und nach der Filtration zur Bestimmung der gebildeten Oxydationsprodukte benutzt. S, P, Se, As usw. können nach dem Ansäuern direkt gefällt werden. I und Br bilden jedoch teilweise Sauerstoffsäuren, die durch Erwärmen mit  $\text{Na}^2\text{SO}^3$ -Lösung vor der Fällung des Halogensilbers zu reduzieren sind.

c) *Aufschluß durch Oxydation in saurer Lösung.* Erwärmen der Substanz im langhalsigen Kjeldahlkolben, wenn nötig Kolben mit Rückflußkühler, mit oxydierenden Säuregemischen. Als solche dienen:  $\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{HNO}^3$ ,  $\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{O}^2$ ,  $\text{HCl} + \text{HNO}^3$  oder  $\text{HCl} + \text{KClO}^3$ ; und zwar empfiehlt es sich, das Oxydationsmittel portionsweise

während des Erhitzens zuzusetzen. Das Verfahren eignet sich in erster Linie zur Zerstörung größerer Mengen organischer Substanz, zur Bestimmung von beim Veraschen flüchtigen Metallen und Metalloiden.

*Bestimmung der Halogene nach Baubigny und Chavanne.* (C. r. 136. 1198 und 138, 85; 1904.) In einen 200–300 ccm Kolben wird ein Gemisch von 40 ccm konz.  $H^2SO^4$ , 4–8 g gepulvertes  $K^2Cr^2O^7$  und 1–1.5 g gepulvertes  $AgNO^3$  zum Sieden erhitzt und 0.2–0.4 g der Substanz nach dem Erkalten eingetragen. Die Zersetzung wird durch Erwärmen auf  $150^\circ$  beendet und die entweichenden Gase in einer Vorlage mit einem Gemisch gleicher Teile NaOH und gesättigter  $Na^2SO^3$  aufgefangen. Jod wird im Kolben zu Jodat oxydiert, während Br und Cl entweichen und nach dem Ansäuern der Vorlageflüssigkeit mit  $AgNO^3$  gefällt werden. Zur Bestimmung des Jods wird der Kolbeninhalt solange mit  $Na^2SO^3$ -Lösung versetzt, bis er deutlich nach  $SO^2$  riecht, worauf das gebildete  $AgJ$  nach dem Verdünnen bestimmt wird.

## I. Toxikologisch-chemische Untersuchungen.

B. Behrens, Kiel und F. Grabe, Berlin.

Grundsätzlich sind die gleichen Methoden anwendbar wie allgemein in der analytischen Chemie. Da in den meisten Fällen das zu untersuchende Material nur geringe Mengen „Gift“ enthält, sind hier die Mikromethoden von großer Wichtigkeit. Besonders bei organischen Giften ist eine Reindarstellung und damit Identifizierung durch typische Reaktionen usw. häufig unmöglich. Hier kann bisweilen der biologische Versuch an die Stelle der chemischen Identifizierung treten. Die Durchführung tierexperimenteller Untersuchungen, die besonders bei organischen Giften auch zur Sicherung der Ergebnisse anzuraten sind, erfordert eine besondere Ausbildung, muß also dem Pharmakologen überlassen bleiben. Sie können hier nicht berücksichtigt werden. Genaue Kenntnis der Vorgeschichte des Vergiftungsfalles ist für die Wahl des zweckmäßigen Analysenganges wesentlich.

### Metalle.

Prüfung der Reagenzien von besonderer Wichtigkeit<sup>1)</sup>. Völlige Mineralisation meist unerläßlich. Feuchte Veraschung.

Feste Substanzen (Feuchtgewicht bestimmen!) werden zerkleinert in einem 300 ccm Kjeldahlkolben (bis 60 g Substanz!) vorsichtig mit konz.  $HNO^3$  (30 ccm für 20 g Substanz), 10 Tropfen  $CuSO^4$ -Lösung als Katalysator versetzt, bei Zimmertemperatur einige

<sup>1)</sup> Kleinmann u. Pangritz: Biochem. Z. 185, 44 (1927).

Stunden stehen gelassen; dann langsam (alle 10 Sek. 1 Tropfen) 20—25 ccm konz.  $H^2SO^4$  zuträufeln lassen. Dann gibt man nochmals tropfenweise rauchende  $HNO^3$  hinzu, bei anfänglich vorsichtigem Erwärmen.

In 6—8 Stunden sind etwa 20 g Substanz verascht. Ist die Flüssigkeit hellgelb geworden, erwärmt man bis zum Auftreten von  $H^2SO^4$ -Dämpfen, setzt Wasser hinzu und kocht mit 0,5 ccm gesättigter Oxalsäurelösung kurze Zeit.

Beim Veraschen Hg-haltiger Substanzen (Flüchtigkeit) benützt man zweckmäßig geschlossene Apparaturen, z. B.<sup>1)</sup>

Flüssigkeiten versetzt man tropfenweise mit  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens rauchender  $HNO^3$ , engt bis auf 15 ccm ein, fügt 25 ccm konz.  $H^2SO^4$  hinzu und verfährt weiter wie oben. Notwendige Abweichungen von dieser Vorschrift sind bei den betreffenden Methoden angegeben.

#### *Arsen.*

Material: Leber, Milz, Muskeln, Blut, Harn, Darminhalt, bei chronischen Vergiftungen auch Haare.

Feuchte Veraschung wie oben. As liegt als Arsensäure vor. Weiter Bestimmung nach Marsh oder: Man reduziert durch Zugabe von Ferrosulfat, fügt 20 g KCl und 2 g KBr hinzu und destilliert in einen 300 ccm Freseniuskolben, in dem 30 ccm 20%ige nitritfreie NaOH und 1 ccm 10%ige  $BaCl^2$ -Lösung (Abfangen von ev. überdestillierendem  $SO^2$ ) mit einigen Tropfen Phenolphthalein vorgelegt sind, bis Wasserdämpfe übergehen. Zur Titration mit  $NaHCO^3$  neutralisieren, den Kolbeninhalt auf 150 ccm auffüllen und nach Zugabe von 1 KJ-Krystall und Stärkelösung bis zur dauernden Blaufärbung mit n/200 Jodlösung titrieren. 1 ccm = 0.1875 mg As. Genaue Werte zwischen 0.02 und 5 mg  $As^2$ ). Unterscheidungsreaktionen zwischen As und Sb wie bekannt.

#### *Quecksilber.*

Material: Harn, Blut, Magen, Darm, Lunge, Leber, Nieren Galle.

a) Feuchte Veraschung. Auf dem Wasserbad einengen, nach Zusatz von 20 mg  $CuSO^4$ , bei schwach salzsaurer Reaktion mit  $H^2S$  fällen. Niederschlag wiederholt in Chlorwasser lösen und mit  $H^2S$  fällen. 2 ccm konz. Salzsäure zugeben, elektrolysieren. Anode: 0.5 mm starker Pt-Draht, Kathode: 0.5 mm starker, 25 cm langer reiner Cu-Draht, unten waagerechte Schleifen, oben umgeben von einem 1 mm weiten Capillarrohr. 1.48 V, 4 mA Elektrolysendauer mindestens 36—48 Stunden. Elektrolyse beenden, wenn die Stromstärke nur noch 0.5 mA und eine Probe der Analysenflüssigkeit mit  $NH^3$  nur noch ganz schwache Blaufärbung gibt. Den Cu-Draht 5 Minuten mit Wasser waschen, dann über  $CaCl^2$  trocknen. Das untere Ende des Cu-Drahtes abschneiden, zusammenbiegen,

<sup>1)</sup> Heubner: Z. physik. Chem., Abt. A 139, 200 (1928).

<sup>2)</sup> Bang, J.: Biochem. Z 161, 195 (1925).

in ein 2 mm weites Rohr schieben, das eine Rohrende zuschmelzen, das andere ausziehen. Zwischen Drahtende und Verengung sollen mindestens 2 cm Abstand sein. Am zugeschmolzenen Ende mit vorsichtigem Erwärmen beginnen, an der Verengung kühlen. Das überdestillierte Hg sorgfältig zu einem Kügelchen sammeln, unter dem Mikroskop mit Meßskala Durchmesser (d) der Kugel bestimmen.

$$G \text{ (in } \gamma) = 7.096 \cdot 10^{-6} \cdot d^3 \text{ (d in } \mu).$$

Genauere Werte zwischen 0.01  $\gamma$  und 500  $\gamma$ <sup>1)</sup>.

b) In schwachsalpetersaure Lösung eine sorgfältig gesäuberte Cu-Spirale bringen, 5 Stunden darin hängen lassen, dann durch eine zweite Cu-Spirale ersetzen, die 20 Stunden hängen bleibt. Beide über CaCl<sup>2</sup> trocknen, dann wägen und im H<sup>2</sup>-Strom gelinde glühen und nochmals wägen. Die Differenz ist das Hg-Gewicht<sup>2)</sup>.

### Blei.

Material: Knochen, Leber, Nieren, Darm, Kot und Harn.

a) Feucht veraschen, Schwefelsäure abrauchen, glühen, lösen in Salpetersäure 20%. Nach Zusatz von 15 mg Kupfernitrat bei schwach salzsaurer Reaktion Schwefelwasserstofffällung. Niederschlag in Salpetersäure (1:4) lösen, filtrieren auf wenige ccm einengen, mit Ammoniak neutralisieren, auf 10 ccm mit Wasser auffüllen. Im Scheidetrichter nach Zusatz von 5 ccm 5%iger Kaliumcyanidlösung mit 10 ccm Dithizonlösung (s. unten) 5 Minuten schütteln. Bei Anwesenheit von Blei Rotfärbung. CCl<sup>4</sup> abtrennen. Im zweiten Scheidetrichter mit 3 ccm Ammoniak (1:200) 5 Minuten schütteln, nun CCl<sup>4</sup>-Lösung abtrennen, scharf zentrifugieren. Colorimetrischer Vergleich, z. B. Pulfrich-Photometer. Herstellung der Dithizonlösung: 5 mg Diphenylthiocarbazon in 100 ccm CCl<sup>4</sup> lösen. Im Scheidetrichter mit 50 ccm Ammoniak (1:200) 5 Minuten schütteln. CCl<sup>4</sup> ablassen (enthält Verunreinigungen). Wäßrige Lösung mit H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> ansäuern, 100 ccm CCl<sup>4</sup> zufügen. Die so bereitete Dithizonlösung in CCl<sup>4</sup> ist vor Licht geschützt einige Tage haltbar.

Harn (50 ccm und entsprechend Ca-phosphathaltige Substanzen) werden in essigsaurem Milieu mit 10 ccm gesättigter Ammoniumoxalatlösung und 5 ccm 10%iger CaCl<sup>2</sup>-Lösung versetzt. Über Nacht stehen lassen, scharf abzentrifugieren, Niederschlag in Porzellantiegel durch Glühen veraschen. Asche in möglichst kleiner Menge konz. Salpetersäure lösen, mit Ammoniak alkalisch machen, auf 10 ccm bringen und wie oben weiter verfahren<sup>3)</sup>.

b) Das nach Methode a) als PbS gefällte Metall in 2—5 ccm konz. HNO<sup>3</sup> lösen, H<sup>2</sup>S durch Kochen verjagen, mit NaOH neutralisieren, essigsauer machen und mit überschüssiger K<sup>2</sup>CrO<sup>4</sup> kochen. Über Nacht stehen lassen, mit Wasser gut auswaschen, in 2—5 ccm

<sup>1)</sup> Stock, A. u. H. Lux: Z. angew. Chem. 44, 200 (1931).

<sup>2)</sup> Richards u. Singer: J. amer. chem. Soc. 26, 300 (1904).

<sup>3)</sup> Modifiziert nach Bohnenkamp u. Linneweh: Dtsch. Arch. klin. Med. 175 (1933).

HCl 1 : 1 lösen, mit überschüssigem KJ versetzen, abgeschiedenes Jod mit n/200 Thiosulfatlösung filtrieren <sup>1)</sup>).

c) Größere Mengen Pb (Darminhalt, akute Vergiftung) elektrolytisch <sup>2)</sup> oder gewichtsanalytisch <sup>3)</sup> bestimmen.

#### *Wismut.*

Material: Erbrochenes, Kot, Harn, Speicheldrüsen, Darmwand, Nieren.

a) Aus schwachsaurer Lösung als Sulfid fällen, durch Goochtiiegel filtrieren, mit H<sup>2</sup>S-haltigem Wasser, Alkohol, CS<sup>2</sup>, wieder mit Alkohol und dann mit Äther nachwaschen. Bei 100° C trocknen und als Bi<sup>2</sup>S<sup>3</sup> wägen.

b) Im veraschten Harn mit einer Lösung von 1 g Chininsulfat und 2 g KJ auf 100 ccm Wasser — Rotfärbung. Empfindlichkeit: 1 : 600000 <sup>4)</sup>).

c) Spektralanalytischer Nachweis im Gewebe <sup>5)</sup>).

#### *Barium.*

Material: Kot, Speichel, Erbrochenes, Mageninhalt.

Material durch Glühen veraschen, wiederholt mit Soda und Pottasche schmelzen, Schmelze mit wenig heißem Wasser auswaschen. Endlich Schmelze in verdünnter HCl lösen, Ba mit H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> fällen, trocknen und als BaSO<sup>4</sup> wägen.

#### *Anionen*

werden aus wäßrigen, salz- oder salpetersauren Materialauszügen, oft besser in Dialysaten nach den üblichen analytischen Methoden bestimmt. Nur größere Mengen (wie unter Umständen im Darminhalt) können zur Deutung der angewandten Verbindungen benutzt werden.

#### *Freie Halogene.*

Nur Jodnachweis kann in Frage kommen, auch hier ist möglicher Übergang in HJ zu berücksichtigen.

Austreiben durch Luft unter gelindem Erwärmen. Auffangen des Luftstroms in Chloroform: Violettfärbung (Jodid).

#### *Fluoride.*

Material: Magen-Darminhalt.

Mit Wasser ausziehen, mit CaCl<sup>2</sup> fällen, Niederschlag abfiltrieren, trocknen durch gelindes Glühen, die üblichen Fluorreaktionen anstellen.

<sup>1)</sup> Fairhall, L. T.: Ref. nach Ber. Physiol. 14, 198—199 (1922).

<sup>2)</sup> Treadwell: 2, 150 (1927).

<sup>3)</sup> Ebenda: S. 143.

<sup>4)</sup> Aubry, P.: J. Pharmacie 25 (1922).

<sup>5)</sup> Probst: Arch. exper. Pathol. u. Pharmakol. 169 (1933): S. 119 ff.

Fluoruntersuchung in Fleischwaren: 25 g zerkleinern, mit Kalkmilch anrühren, in Pt-Schale trocknen und veraschen. Rückstand mit drei Tropfen Wasser und 1 ccm konz.  $H^2SO^4$  versetzen. Uhrglas-Ätzprobe anstellen.

### Organische, mit Wasserdämpfen flüchtige Halogenverbindungen.

Material: Lunge, Hirn, Blut, für Jodverbindungen auch Mageninhalt und Harn.

Das Material möglichst zerkleinert mit Wasser anrühren, mit verdünnter  $H^2SO^4$  ansäuern. Besteht Verdacht auf CN, wird mit Weinsäure angesäuert (s. unten). Anfangs nur  $H^2$  oder  $CO^2$  durch die Destillationsapparatur und zwei eisgekühlte Vorlagen mit Wasser durchblasen, dann die Vorlagen wechseln und auf dem Wasserbade destillieren.

Im Destillat können generell nachgewiesen werden: Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylchlorid, Isopral (Trichlorisopropylalkohol), Chloral und Derivate, Bromoform, Äthylbromid, Bromal und Derivate, Methyljodid, Jodoform, Äthyljodid. Kippscher  $H^2$ -Apparat wird mit Drechselscher Waschflasche verbunden. Hieran schließt sich mit Pt-Spitze versehenes Glasrohr. Um dieses liegt ein Draht aus reinstem Kupfer so, daß das eine Ende 1—2 cm über der Pt-Spitze steht. In die Drechselsche Flasche kommt nach blinder Probe ( $H^2O$ ), bei der sich die Flamme nicht grün färben darf, das zu untersuchende Destillat. Bei Anwesenheit von Cl und Br bläulichgrüne, bei J grüne Färbung der Flamme. Bei Chloral, Butylchloral, Bromal und ihren Derivaten durch das Steigrohr der Drechselschen Flasche NaOH zugeben und eine Waschflasche mit konz.  $H^2SO^4$  zwischenschalten<sup>1)</sup>.

#### Identifikationsreaktionen.

Chloroform: Mit alkohol. NaOH und Anilin Isonitrilgeruch. Erhitzen mit alkohol. Ammoniak: Entstehendes Cyanammonium durch Berlinerblaureaktion nachweisen. Resorcin und andere Phenole (0.1 g in 1—2 ccm Wasser) mit Chloroform in NaOH bei Erhitzen Farbreaktion. Methylenchlorid: Mit alkohol. KOH Formaldehyd. Tetrachlorkohlenstoff: Isonitrilreaktion, mit alkohol. KOH Kaliumcarbonat. Äthylchlorid: Mit alkohol. KOH Vinylchlorid (Geruch). Chloralhydrat: Unterscheidung von Chloroform mit Neßlers Reagens-Fällung ziegelrot bis hellgrün. Quantitative Bestimmung auch für Chloroform: Zerlegen einer bekannten Menge des Destillates durch mehrstündiges Kochen mit alkohol. KOH am Rückflußkühler. Eindampfen, mit  $H^2SO^4$  ansäuern, mit  $AgNO^3$ -Lösung fällen.  $3 AgCl = 1 Mol$  Chloralhydrat bzw. Chloroform.

Sonstige Bromverbindungen: Genaue chemische Identifizierung unmöglich.

<sup>1)</sup> Vitali u. Tornani: Arch. Pharmaz. 223, 234 (1885).

**Jodoform:** Wie Chloroform. **Harnuntersuchung:** Harn mit Soda eindampfen, vorsichtig verkohlen. Rückstand nach den üblichen Methoden auf Jod prüfen.

### **Schwefelkohlenstoff.**

**Material:** Lunge, Harn, Faeces.

Bei der Vitalischen Probe (s. oben) wird die Flamme auch unterhalb des Drahtes blau gefärbt. Einige Tropfen des Destillates mit alkohol. Bleizuckerlösung versetzen: Schwarzes Bleisulfid oder mindestens Färbung der Lösung. Ein paar Tropfen des Destillates mit alkohol.  $\text{NH}^3$  eindampfen: Rhodanammon, das verdünnte Eisenchloridlösung rötet.

### **Blausäure**

(Cyanide, Rhodanide, bittere Mandeln).

**Material:** Blut, Lunge, Magen, Darm, Herz, Hirn.

1. Blausäure: Vorsichtige Destillation (s. flüchtige organische Halogenverbindungen) des mit Weinsäure angesäuerten Materials. Berlinerblaureaktion: Destillat mit Kalilauge versetzen, nach Zusatz von je einem Tropfen Ferrosulfat- und Ferrichloridlösung gelinde erwärmen, vorsichtig mit HCl ansäuern. Rhodanprobe: Destillat mit wenig KOH und  $(\text{NH}^4)^2\text{S}$ -Lösung versetzen, eindampfen. Mit Ferrichloridlösung Rotfärbung (sehr empfindlich). Pikrinsäure färbt schwach alkalisch gemachtes Destillat rot. Quantitative Bestimmung: Destillieren in Vorlage mit verdünnter  $\text{AgNO}^3$ -Lösung. Ausgefälltes Silber bestimmen.

2. Ferrocyanid: Material mit Wasser extrahieren, schwach salzsauer machen, Ferrichlorid zugeben: Berlinerblau. Ferricyanid: Wie oben behandeln, Ferrochlorid zugeben: Turnbulls Blau.

3. Rhodanide: Wie oben behandeln, Ferrisalze geben Rotfärbung.

### **Kohlenoxyd.**

Kohlenoxydhämoglobinspektrum: Noch nach 4 Wochen. Zwei Absorptionstreifen in Gelb und Grün zwischen D und E, die gegenüber denen des Oxyhämoglobins minimal nach dem Violetten hin verschoben sind. Das CO-Hämoglobin ist im Gegensatz zu dem Oxyhämoglobin durch  $(\text{NH}^4)^2\text{S}$ -Zusatz nicht veränderlich.

2 ccm Blut in 100 ccm Wasser mit 0.2 ccm orangeroter  $(\text{NH}^4)^2\text{S}$ -Lösung und 0.2—0.3 ccm 30%iger Essigsäure mischen und filtrieren. CO-Blut bleibt hellrot, normales wird grünlich-grau.

3 ccm Blut in 100 ccm Wasser mit KOH alkalisch machen, wäßrige Pyrogallol-Lösung zusetzen, die vollgefüllten Flaschen luftdicht verschließen. CO-Blut bleibt rot, normales wird mißfarben.

### **Schwefelwasserstoff.**

Nur frisches Material kann untersucht werden, sonst Täuschung durch Fäulnis. Blut-spektroskopischer Nachweis zuweilen erst einige

Stunden nach dem Tode: Sulfhämoglobin, Absorptionsstreifen im Rot zwischen C und D.

In das Gefäß mit den zu untersuchenden Substanzen mit Pb-Acetat getränktes Filtrierpapier hängen: Schwarzfärbung durch PbS.

#### Phosphor und phosphorige Säure.

Material: Magen-, Darminhalt, Faeces, Blut, Leber.

Vorprobe auf elementaren weißen Phosphor: Material mit Wasser schütteln, ansäuern, im Dunkeln erwärmen: Leuchten.

Vorsichtige Destillation des Untersuchungsgutes im CO<sup>2</sup>-Strom, Auffangen in hintereinander geschalteten, mit 3%iger AgNO<sup>3</sup>-Lösung beschickten Vorlagen, schwarzer Niederschlag von Phosphorsilber. Mit Königswasser oxydieren, AgCl abfiltrieren, gewichtsanalytische Bestimmung nach der Molybdänmethode.

Phosphorige Säure: Untersuchungsgut mit Zn und H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> versetzen, entstehendes Gas in 3%iger AgNO<sup>3</sup>-Lösung auffangen. Vorlagen: zwei Waschflaschen mit Flachglasspiralen. Versuch muß 1—2 Tage laufen. Niederschlag wie oben behandeln.

#### Methanol, Äthanol und Aldehyde.

Material: Blut, Herz, Lunge, Magen, Hirn, Harn.

Untersuchungsgut mit Destillieraufsatz auf dem Wasserbade destillieren, Destillat fraktionieren.

Methanolvergiftungen bedingen stets die Anwesenheit von Ameisensäure in den Organen. Methanolnachweis: Destillat mit 10%iger NaOH in Glasstöpselflasche auf 43° erwärmen (15 ccm auf 50—100 ccm Destillat), 8 g p-Brombenzoylchlorid zugeben, schütteln bis zum Erkalten. Blieb die Lösung nicht alkalisch, muß weitere NaOH zugefügt werden. Wiederholt ausäthern, Äther über CaCl<sup>2</sup> trocknen, abdunsten. Rückstand mit Alkohol aufnehmen, gleiche Menge Wasser zufügen, auf Eis stellen; p-Brombenzoylmethylester, F. P. 78° C. Nachweis gelingt noch bei 0.2 ccm Methanol in 100 ccm Wasser<sup>1)</sup>.

#### Äthanol.

1. 10 ccm des Destillats mit 2 ccm 10%iger NaOH, 0.15 g KJ und 0.2 g K-Persulfat erwärmen: Jodoform.

2. Untersuchungsmaterial in Schälchen und mit einem zweiten Pt-Mohr enthaltenden Schälchen unter eine luftdicht geschlossene Glocke setzen: Geruch nach Aldehyd und Essigsäure. Beim Pt liegender blauer Lackmустreifen wird rot.

Quantitative Bestimmung in Leichteilen ohne praktische Bedeutung. Im Blut: In geschlossenem Gefäß, dessen Boden mit Bichromatschwefelsäure bedeckt ist, wird ein Schälchen mit wenigen Tropfen Blut aufgehängt. Bei Unterdruck und 60° C destilliert der Alkohol ab und verbraucht Bichromat, dessen Überschuß jodo-

<sup>1)</sup> A utenrieth: Arch. Pharmaz. 238, 1 (1920).

metrisch zurücktitriert wird. Anzuwenden schon nach Genuß von 5 g Alkohol<sup>1)</sup>.

Nach Enteiweißen mittels einer Mischung aus Phosphormolybdänsäure,  $\text{Na}^2\text{SO}^4$  und  $\text{H}^2\text{SO}^4$ , wird der Alkohol in einem einfachen Apparat abdestilliert und interferometrisch bestimmt. Der normale Nüchternheitswert schwankte zwischen 0.0015 und 0.0113% Alkohol<sup>2)</sup>.

#### *Aldehyde.*

Destillat mit Neßlers Reagens, gelbe bis gelbrote Färbungen, die sich schnell schwärzen. Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung beim Stehen im Dunkeln (Silberspiegel).

Fuchsinchweflige Säure wird allmählich fuchsinrot.

#### *Phenole.*

Untersuchungen nur an frischem Material. Die wasserdampf-flüchtigen Phenole (Carbolsäure, Kresole, Guajakol, Thymol, Naphthole) isolieren wie die Alkohole, die nichtflüchtigen (Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin) mit Äther aus schwach saurer Lösung ausschütteln.

Gruppenreaktionen: Farbenreaktionen mit Eisenchlorid (allein nicht stichhaltig), Millons Reagens: Rotfärbung. Lösung mit einigen Tropfen Spiritus aetheris nitrosi versetzen, konz.  $\text{H}^2\text{SO}^4$  unterschichten: meist rot gefärbte Grenzzone. Im Harn: Starke Verminderung der „Sulfatschwefelsäure“, Anwachsen der veresterten Schwefelsäure. Phenolharn stark gefärbt (grün bis grün-schwarz) oder stark nachdunkelnd.

#### *Salicylsäure.*

Material: Harn, Gelenke.

Destillation wie Alkohol oder Ausschütteln mit 3 Teilen Petroläther und 2 Teilen Chloroform aus angesäuertem Material. Sehr wenig Eisenchlorid in alkoholischer oder neutraler wäßriger Lösung intensive Violettfärbung. Bromwasser: In wäßriger Lösung weißer Niederschlag,  $\text{CuSO}^4$ -Lösung: Grünfärbung.

#### *Barbitursäure-Derivate*

(siehe unter Alkaloiden).

#### *Oxalsäure.*

Material: Kot, Harn, Blut, blutreiche Organe.

Mit Seesand verreiben, trocknen, stark salzsauer machen, im Soxhletapparat lange mit Äther extrahieren, Äther verdampfen, R. neutralisieren, mit Wasser aufnehmen, schwach essigsauer machen,  $\text{CaCl}^2$ -Lösung zusetzen. Niederschlag von Ca-Oxalat, der oft erst nach einiger Zeit entsteht. Niederschlag glühen, als CaO wägen, zuweilen Phosphat beigemischt, eventuell nochmals fällen.

Erbrochenes: eventuell Nachweis wasserlöslicher Oxalate von Bedeutung.

<sup>1)</sup> Widmark: Biochem. Z. **131**, 473 (1922). G. Jungmichel: Alkoholbestimmung im Blut, Monographie. Berlin 1933.

<sup>2)</sup> Bock, J. C.: J. biol. Chem. **93**, 645 (1931).

### Digitalls, Strophantin usw.

Digitoxin eventuell in Organen und Harn chemisch nachweisbar, sonst biologisch. Die zermahlene Organe essigsauer machen, mit 50%igem Alkohol extrahieren, eindampfen, mit 90%igem Alkohol versetzen, Filtrat nochmal eindampfen, mit 10%igem Alkohol aufnehmen,  $\text{NH}^3$  alkalisch machen, mit Chloroform wiederholt ausschütteln. Verdunstungsrückstand zum biologischen Nachweis geeignet.

### Alkalolde.

Material: Magen, Darm, Kot, Harn, Leber, Nieren, Lungen, Hirn, Rückenmark.

Mit Weinsäure ansäuern, 3fache Menge Alkohol zusetzen, 20—30 Minuten am Rückflußkühler erhitzen, filtrieren. Filtrat einengen, 100 ccm Wasser zugeben, nochmals filtrieren, auf dem Wasserbade Filtrat eindampfen, mit absolutem Alkohol extrahieren. Alkohol im Vakuum abdampfen, Rückstand mit 50 ccm Wasser aufnehmen. Lösung ausäthern: Extrakt A. Dann Lösung  $\text{NaOH}$ -alkalisch ausäthern: Extrakt B. Lösung durch Ammonchloridzusatz  $\text{NH}^3$ -alkalisch machen, ausäthern: Extrakt C. Schließlich mit Chloroform und 10% Alkohol ausschütteln: Extrakt D. Jedes der vier Extrakte für sich eindampfen.

Es können enthalten:

**Extrakt A.** 1. **Pikrotoxin:** Reduktion von Fehling, konz.  $\text{H}^2\text{SO}^4$ : gelb-orange. 2. **Colchicin:** konz.  $\text{H}^2\text{SO}^4$  Gelbfärbung, Neßlers Reagens schwacher Niederschlag lösl. beim Erwärmen. Erdmanns Reagens: Violett-färbung, schnell gelb. 3. (**Pikrinsäure**): Mit gesättigter KCN-Lösung Rotfärbung, ebenso mit  $(\text{NH}^4)^2\text{S}$ . Färbprobe: Wolle und Seide werden gelb, Baumwolle nicht. 4. (**Acetanilid**): Kochen mit alkohol.  $\text{KOH}$ , dann mit etwas Chloroform, Phenylisocyanidgeruch. Indophenolprobe mit konz.  $\text{HCl}$ , wäßrigem Phenol und Chlorkalklösung: rot-violett. 5. (**Phenacetin**): Indophenolprobe, mit verdünnter  $\text{HNO}^3$  Gelbfärbung. 6. (**Salicylsäure**): s. oben. 7. **Barbitursäure-Derivate:** Mit Millon weißer Niederschlag<sup>1)</sup>. 8. (**Antipyrin**): rauchende  $\text{HNO}^3$  Grünfärbung, durch Kochen rot. 9. (**Coffein**): Verdampfen mit gesättigtem Chlorwasser, rotbrauner Rückstand, mit  $\text{NH}^4\text{OH}$  purpurviolett.

**Extrakt B.** 1. **Conin:** Biologischer Versuch. 2. **Nicotin:** Mit ätherischer Jodlösung nach längerem Stehen rubinrote Krystalle. 3. **Veratrin:** Rotfärbung bei Kochen mit  $\text{HCl}$ , mit Mandelins Reagens kirschrot. 4. **Strychnin:** Rotfärbung bei Kochen mit  $\text{HCl}$ , mit Mandelins Reagens blauviolett<sup>2)</sup>. 5. **Brucin:** Mit Erdmanns Reagens blutrot, allmählich gelb. 6. **Atropin:** Biologischer Versuch. 7. **Cocain:** Biologischer Versuch. 8. **Kodein.** 9. **Narcotin.** 10. **Hydrastin.** 11. **Chinin:** Biologischer Versuch. 12. (**Pyra-**

<sup>1)</sup> Paget u. Desodt: J. Pharmac. Chim. [8] 18 (125) 1933. Peltzer: Chemiker-Ztg. 57, 1933, S. 816.

<sup>2)</sup> Koll, W.: Strychninnachweis, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol. 157 (1930), S. 133 ff.

**midon**): Eisenchlorid blauviolett.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung: Blau. 13. **Phy-sostigmün**: Biologischer Versuch.

Extrakt C. 1. **Apomorphin**: Biologischer Versuch.

Extrakt D. 1. **Morphin**<sup>1)</sup>. 2. **Narcein**: Biologischer Versuch.  
3. **Colchicin**. 4. **Antipyrin** und **Coffein** wie oben.

Erdmanns Reagens: 20 g reine konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 10 Tropfen einer Lösung von 10 Tropfen 30%iger  $\text{HNO}_3$  in 100 ccm Wasser.

Mandelin's Reagens: 1 Teil fein zerriebenes vanadinsaures Ammonium kalt in 200 Teilen reiner konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst.

Millon's Reagens: 1 Teil metallisches Quecksilber gelöst in 1 Teil kalter rauchender  $\text{HNO}_3$  verdünnen mit 2 Teilen dest. Wasser.

Neßlers Reagens: 2 g KJ in 5 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  lösen, ca. 3,2 g  $\text{HgJ}_2$  zuzufügen, dazu 13,4 g KOH in 46,6 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ . Vor Licht schützen!

Bei allen gerichtlichen Untersuchungen ist besonders peinliches Arbeiten, Protokollführung usw. selbstverständlich. Eingesandtes Material sollte möglichst frisch verarbeitet werden. Aufbewahrung auf Eis, denn Konservierungsmittel stören häufig den Nachweis von Giften. Der Ausfall forensischer Untersuchungen soll prinzipiell nur im positiven Fall als beweisend angesehen werden, bei Eintritt des Todes ist häufig der größte Teil des Giftes bereits ausgeschieden. Bei Untersuchungen auf Alkaloidvergiftungen Fehlschlüsse durch Fäulnisprodukte möglich.

#### Literatur.

Autenrieth: Nachweis und Bestimmung der Gifte auf chemischem Weg. In Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 7. — Führer: Nachweis und Bestimmung der Gifte auf pharmakologischem Weg. — Gadamers Lehrbuch der chemischen Toxikologie und Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. Van den Hoeck & Ruprecht 1924.

## V. Techn.-chem. Untersuchungen.

### I. Allgemeine Untersuchungen<sup>2)</sup>.

Von Dr. F. Rüsberg-Berlin und O. Schlenker-Heilbronn.

#### a) Registrierapparate.

Für den technischen Chemiker ist es von besonderer Wichtigkeit, den Verlauf der technischen Prozesse zu überwachen, um sie rentabel zu gestalten und die angewandten Rohstoffe bestens ausnutzen zu können. Diese Überwachung darf sich nicht nur auf die analytische Kontrolle der Rohstoffe, Zwischen- und Fertigprodukte, sowie der zum Betriebe erforderlichen Materialien

<sup>1)</sup> Ph. Ellinger u. H. Senger: Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. 174 (1933), S. 160 ff.

<sup>2)</sup> Vgl. Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Berlin: Julius Springer 1931. Ferner: A. Gramberg, Technische Messungen bei Maschinenuntersuchungen und zur Betriebskontrolle. Berlin: Julius Springer 1923.

beschränken, sondern es sind auch die einzelnen Fabrikationsvorgänge, soweit es die Verhältnisse gestatten, messend zu verfolgen. Die treuesten Helfer für den Betriebschemiker sind bei seiner Überwachungstätigkeit die Registrierapparate, diesen hat er deshalb seine besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Registriert können werden: Temperaturen, Drucke, Umdrehungszahlen, Gas- und Flüssigkeitsmengen, Stromstärken und viele andere Dinge. Bei den entsprechenden Abschnitten wird auf die Geräte noch näher eingegangen, im folgenden sollen nur einige allgemeine Anregungen gegeben werden.

Für Registrierapparate ist man erfreulicherweise jetzt so weit, daß der stündliche Vorschub genormt ist; aber auch die Normung hat noch ziemlich viele Diagrammlängen für 24 Stunden bestehen lassen. Nichts erschwert aber den Vergleich zweier Diagramme mehr, als ein verschiedener Vorschub pro Stunde. Hierauf ist also bei Neuanschaffungen besonders zu achten. Die beste Übersicht geben selbstverständlich Geräte, die mehrere Meßstellen auf einem Diagramm schreiben lassen, so stellen z. B. Schäffer und Budenberg für die Kontrolle von hydraulischen Pressen registrierende Manometer her, bei denen bis zu 10 Manometer von 10 verschiedenen Pressen auf einer Trommel schreiben. Wieviel Zeit ein solches Gerät gegenüber 10 Einzelgeräten bei der Bedienung und Auswertung spart, braucht nicht erörtert zu werden.

Als großer Fortschritt wurden auch bei ihrem Erscheinen die ablaufenden Diagrammrollen bezeichnet, da sie das tägliche Auswechseln des Streifens immer genau zu derselben Zeit überflüssig machten. Die Gefahr ist aber sehr groß, daß bei solchen Geräten die Betriebskontrolle leidet, denn gerade der Zwang, die Streifen erneuern zu müssen, nötigt auch zu ihrer täglichen Auswertung.

Ganz besonderer Wert ist auch auf eine gute Schreibvorrichtung zu legen. Ein ordentlich geführter Betrieb muß auch Registriergeräte mit einer „guten Handschrift“ haben. Für die einfacheren Geräte, deren Feder keinen allzu großen Weg zurücklegen muß, haben sich als Federn die kleinen auf der Spitze stehenden Pyramiden aus Stahlblech bestens bewährt; sie sind nur regelmäßig zu reinigen und, wenn die Spitze abgeschrieben ist, zeitig zu erneuern. Hat aber die Feder im Laufe eines Tages einen großen Weg zurückzulegen, wie bei Rauchgasprüfern und registrierenden Ampèremetern, so muß sie sich automatisch wieder anfüllen. Für diesen Zweck haben sich eigentlich nur die Kapillarglasfedern gut bewährt, die sich entweder dauernd in einem Tintentrog bewegen oder nach jeder Analyse (bei Rauchgasprüfern) wieder in einen solchen zurückfallen.

Von Registriertinten sind immer zwei Sorten vorrätig zu halten, langsam trocknende für heiße, und schnell trocknende für feuchte Räume.

## **b) Bestimmung von Stoffmengen.**

### **Messung fester Stoffe.**

Die Feststellung des Gewichtes fester Stoffe muß als bekannt vorausgesetzt werden. Im Betriebe verfährt man häufig in der

Weise, daß man sich beim Abmessen von Rohstoffen für einen bestimmten Fabrikationsprozeß sog. Meßkästen bedient, nachdem man einmal festgestellt hat, welche Menge des betreffenden Stoffes der Kasten zu fassen vermag. Vorausgesetzt ist dabei natürlich, daß das Gesamtgewicht des betreffenden Rohstoffes, wie überhaupt eines jeden in einen technischen Betrieb eingehenden Rohstoffes, bahnamtlich festgestellt und beim Eingange in den Betrieb kontrolliert wurde. Wird ein Rohstoff mit Hilfe eines Transportbandes befördert, kann man unter dieses eine automatische Bandwaage einbauen.

Die weiter unten beschriebenen Kippmesser für Flüssigkeiten eignen sich in entsprechender Abänderung auch für feste Stoffe.

Von Wichtigkeit ist stets die Kenntnis des Schüttgewichtes (nicht zu verwechseln mit dem viel höheren spezifischen Gewicht) der im Betrieb vorkommenden Stoffe, damit man jederzeit in der Lage ist, zu überschlagen, welchen Raum eine bestimmte Menge zum Lagern braucht. Das Schüttgewicht wird bestimmt, indem man den betreffenden Stoff in einen Meßkasten bekannten Rauminhalts schüttet und das Gewicht der eingeschütteten Menge feststellt. Bei nicht zu grobstückigem Material bedient man sich eines Glasgefäßes (Becherglas, Standzylinder oder Erlenmeyer), dessen Inhalt man durch Auswägen mit Wasser festgestellt hat. Immer ist das Schüttgewicht möglichst so zu bestimmen, wie es die Praxis nachher verlangt; wird der Stoff etwa in Fässer eingerüttelt, so muß auch beim Versuch gerüttelt werden.

#### Schüttgewichte von verschiedenen festen Stoffen.

1 m<sup>3</sup> wiegt Kilogramm:

Ruhrkohle . . . . .	960—980	Fichtenholz . . . . .	320
Braunkohle . . . . .	650—800	Schwefelkies grob	2400—2600
Gaskoks . . . . .	300—350	„ fein	2300—2400
Zechenkoks . . . . .	380—450		
Holzkohle		Kiesabbrand . . . . .	1500—1600
(hartes Holz) . . . . .	220	Kalkstein . . . . .	2000
dto. weiches Holz . . . . .	150	Bisulfat . . . . .	1300—1350
Torf, lufttrocken . . . . .	320—420	Steinsalz, grob . . . . .	1220—1350
Trockener Sand . . . . .	1330	Kalkmehl . . . . .	490—590
Eichenholz in		Gebannter Kalk . . . . .	900—1100
Scheiben . . . . .	420	Calc. Soda . . . . .	700—800

#### Messung von Flüssigkeiten.

Der Versand von Flüssigkeiten, wie Säuren, Laugen usw. erfolgt in eisernen Kesselwagen, Topfwagen (Steinzeugtöpfe) und neuerdings eisernen Kesselwagen mit Kautschukauskleidung. Ihre Menge wird meist gewichtsmäßig festgestellt. Demzufolge wird auch der Gehalt an einem bestimmten Stoffe in Gewichtsprozenten angegeben. Im Fabrikbetriebe hingegen mißt man Flüssigkeiten der Bequemlichkeit halber häufig dem Volumen nach. Als Reservoir für Flüssigkeiten kommen rechteckige Kästen, ferner stehende oder liegende Zylinder oder andere Gefäße, deren Inhalt sich leicht feststellen

läßt, in Frage. Den Stand der Flüssigkeit in diesen Gefäßen ermittelt man durch Abstechen mit Meßlatten aus Holz oder Metall, je nach der Art der Flüssigkeit und kann aus der so ermittelten Höhe der Flüssigkeitsoberfläche leicht das Volumen berechnen. Bequemer ist es, die Gefäße mit einem Wasserstand oder Schwimmeranzeiger zu versehen, auf die dazu gehörige Meßlatte werden gleich die errechneten Kubikmeter aufgezeichnet. Inhaltsberechnung s. Teil I, S. 34.

Zum Abmessen von Flüssigkeiten bedient man sich auch häufig automatischer Waagen, der sog. Kippmesser. In diese läuft die zu messende Flüssigkeit bis zu einem bestimmten Gewicht ein, worauf das Gefäß selbsttätig umkippt und seinen Inhalt in ein Vorratsgefäß entleert, gleichzeitig wird der Zulauf so lange abgesperrt, bis der entleerte Kipper wieder in seine Ruhelage zurück gekehrt ist, das Spiel beginnt dann von neuem. Die Kippungen werden durch ein Zählwerk addiert, evtl. auch mit elektrischer Fernübertragung registriert. Der Kippmesser muß für jede Flüssigkeit mit anderem spez. Gewicht neu geeicht werden.

Die Geschwindigkeit des Zulaufs einer Flüssigkeit kann man in primitiver Weise durch Stellung eines Hahnes, der in die Flüssigkeitsleitung eingebaut ist, regulieren, indem man empirisch die Menge der in der Zeiteinheit bei bestimmter Hahnstellung durchgeflossenen Flüssigkeit mit Hilfe von Meßkästen feststellt. Vielfach bedient man sich in technischen Betrieben folgender sehr einfacher Vorrichtung, die aus einem Kasten von etwa 50 cm Länge, 30 cm Höhe und 30 cm Breite besteht (s. Fig. 1). Der Kasten besitzt etwa in der Mitte eine Scheidewand *b*, die, wie aus der Figur ersichtlich ist, in diagonaler Richtung eine Anzahl von Löchern zum Durchtreten der Flüssigkeit besitzt. Die Flüssigkeit tritt bei *c* in den Kasten ein, fließt durch die Löcher der Scheidewand in den anderen Teil des Meßkastens *a* und tritt bei *d* aus. Je nach der Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit zuläuft, tritt sie durch ein, zwei oder mehrere Löcher der Scheidewand hindurch in den anderen Teil des Meßkastens über, so daß man es vollkommen in der Hand hat, die Geschwindigkeit des Flüssigkeitszulaufes zu regulieren, bzw. bei unbeeinflussbarer Geschwindigkeit dieselbe zu kontrollieren.

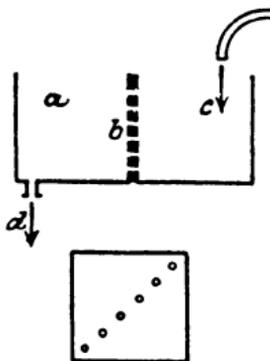


Fig. 1.

### c) Zug-, Druck-, Geschwindigkeits- und Durchflußmengenmessung von Flüssigkeiten und Gasen.

Für die Zug- und Druckmessung benutzt man häufig U-förmig gebogene Glasrohre, deren unterer Teil meist mit gefärbtem Wasser oder Quecksilber angefüllt ist (s. Fig. 2). Wird der eine Schenkel

mit der Gasleitung verbunden, so gibt der Höhenunterschied unter Berücksichtigung des spez. Gewichtes der Manometerflüssigkeit den Druckunterschied oder mit anderen Worten den Überdruck des Gases bzw. Unterdruck gegenüber der Außenluft an. Die doppelte Ablesung an beiden Schenkeln, die bei den

einfachen Manometern notwendig ist, vermeidet das Manometer von Lux.

Für kleine Druckunterschiede eignen sich sehr gut Manometer mit geneigter Seitenröhre, sie lassen sich

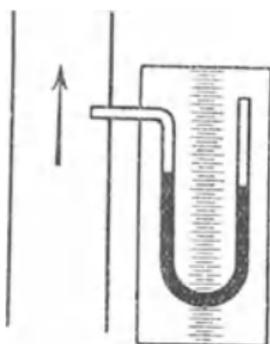


Fig. 2.

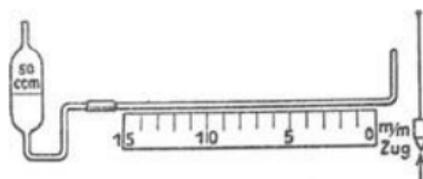


Fig. 3.

leicht aus abgebrochenen 50-cm<sup>3</sup>-Pipetten im Laboratorium selbst herstellen. Je kleiner die Steigung der Seitenröhre gewählt wird, desto größer ist die Verschiebung der Wassersäule pro Millimeter Zugänderung (Fig. 3).

Die Manometerflüssigkeit richtet sich nach dem zu messenden Druck und der Beschaffenheit des Gases. Für geringe Drucke verwendet man meist Alkohol, Öle, Benzin, Benzol, Toluol, Wasser, Salzlösungen, Säuren usw. für höhere Drucke etwa bis zu 1 atü, also auch für Flüssigkeitsleitungen meist Quecksilber.

Gleichfalls zur Messung geringer Druckunterschiede dienen Manometer mit zwei Flüssigkeiten, die sog. Differentialmanometer. Es seien hier genannt der Zug- und Druckmesser von Kretz-Seger (Laboratorium für Tonindustrie, Berlin), siehe Fig. 4.

Das U-Rohr, dessen beide Schenkel oben erweitert sind, wird bis zu der Höhe A und A' mit einer gefärbten Flüssigkeit gefüllt; auf diese wird bis zu der Höhe B und B' ein farbloses spez. nur wenig leichteres Öl geschichtet. Ist nun das Querschnittsverhältnis der Röhre bei A und B bzw. bei A' und B' wie 1 : 10, dann wird eine Senkung des Flüssigkeitsspiegels bei B um 1 mm eine Senkung der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten bei A um 10 mm herbeiführen. Durch Veränderung des Querschnittsverhältnisses kann also jede beliebige Vergrößerung der Anzeige erreicht werden.

Ähnlich ist das Differentialmanometer von König (A. Geißler, Bonn) konstruiert; bei diesem sind lediglich die beiden Rohrschenkel konzentrisch ineinander angeordnet, wodurch die Ablesung erleichtert wird.

Registrierende Zug- und vor allen Dingen auch Differenzzugmesser liefert u. a. auch die Hydro-Apparatebaugesellschaft Düsseldorf. Das Prinzip derselben ist aus Fig. 5 ersichtlich.

Wird unter der Schwimmglocke *Gl* ein Unterdruck erzeugt, so senkt sich diese tiefer in die Flüssigkeit (Wasser oder Öl) ein, der Auftrieb des Schwimmkörpers *K* wirkt dem entgegen. Maßgebend für die Tiefe des Einsinkens ist das Querschnittsverhältnis von *K* zu *Gl*, beträgt dieses etwa 1 : 10, so sinkt die Glocke um 100 mm ein, wenn man das Rohr *R* mit einem Raum verbindet, der unter 10 mm Zug steht. Da bei jeder Zugveränderung ein

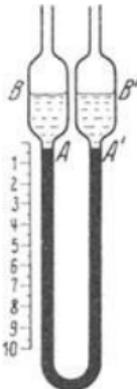


Fig. 4.

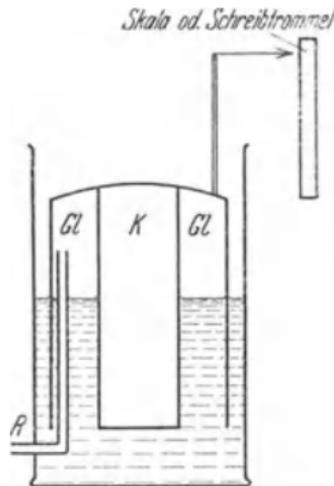


Fig. 5.

ziemlicher Gastransport notwendig ist, sind die Anzeigen bei Verwendung von langen engen Verbindungsleitungen etwas träge, was bei rasch aufeinanderfolgenden Zugschwankungen oft gerade erwünscht ist. Momentan arbeiten die ähnlich wie ein Aneroidbarometer konstruierten *M e m b r a n z u g m e s s e r* der Askaniawerke, da diese einen ganz geringen Gastransport erfordern. Auch die weiter unten beschriebenen *R i n g w a a g e n* können zu Zug und Druckmessungen Verwendung finden.

Höhere Drucke werden beinahe ausschließlich mit den allgemein bekannten Röhren- und Plattenfedermanometern gemessen. Beim Anschluß dieser Instrumente an Leitungen mit angreifenden Gasen oder Flüssigkeiten darf nie versäumt werden, ein mit Mineralöl gefülltes U-Rohr dazwischen zu schalten, es sei denn, daß, wie früher in chemischen Betrieben häufig üblich, über der Stahlplattenfeder eine Schutzplatte aus Platin liegt. Sehr häufig kommt es vor, daß ein Plattenfedermanometer mit einem Meßbereich von beispielsweise 0—20 atü, das jahrelang nur Schwankungen von 10—13 atü unterworfen war, auf Drucke unter 10 und über 13 atü nicht mehr anspricht, da die Zahnstange, die die Bewegung der Plattenfeder auf den Zeiger überträgt, an den Stellen verschmutzt ist, die während dieser Betriebszeit nicht benutzt wurden. Es ist deshalb sehr wichtig, daß Manometer von Apparaten, die unter Umständen zerknallen können, regelmäßig über den ganzen Meßbereich geprüft werden.

**Geschwindigkeits- und Durchflußmengenmessung.**

Zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit sind die verschiedenartigsten Anemometer konstruiert worden. Es sind dies windrad-ähnliche Gebilde, die so in die Meßleitungen eingebaut werden, daß sie sich durch die Strömung in denselben leicht in Bewegung setzen lassen. Die Achsen dieser „Flügelräder“ sind direkt mit einem Zählwerk gekuppelt, das dann meist sofort die durchgeflossenen Kubikmeter anzeigt. Einfachere, dafür aber überall verwendbare Anemometer zeigen auf ihrer Skala lediglich die Geschwindigkeit in Sekundenmetern an. Für Registrierapparate sind die Anemometer nach dem Flügelradprinzip nicht geeignet. Auch die Reibung der vielen Zahnräder kann leicht zu Fehlmessungen führen und öfters Reparaturen notwendig machen, besonders wenn es sich um angreifende Gase und Flüssigkeiten handelt. In diesem Fall haben sich die Rotamesser sehr gut bewährt. Der Rotamesser der Rotawerke G. m. b. H. Aachen hat eine große

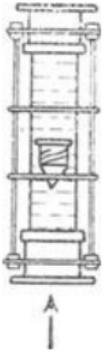


Fig. 6.



Fig. 6 a.

Verbreitung in der Industrie gefunden. Er besteht im wesentlichen aus einem sich nach oben erweiternden Rohr, welches mit einer

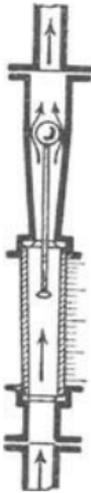


Fig. 7.

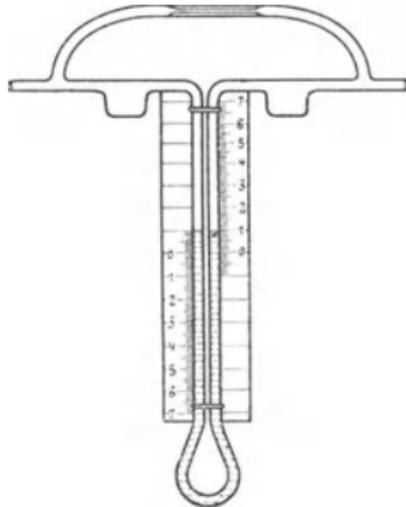


Fig. 8.

Stundenliterskala versehen ist und einen Schwimmer eigenartiger Konstruktion (s. Fig. 6 a) enthält, durch dessen Stellung im Rohre ein dasselbe durchstreichendes Medium (Gas oder Flüssigkeit) der Menge nach pro Stunde bestimmt ist. Der Schwimmer wird durch das unten in das Rohr einströmende Medium in die Höhe gehoben

und gleichzeitig in schnelle Rotation versetzt, so daß er völlig reibungslos in dem Rohre schwebt und ein durchaus sicheres Messen gestattet.

Außer dem Rotamesser, der infolge der Eichung relativ teuer ist, bringen die Rotawerke ungeeichte Rotamesser, sog. Rotaregler in den Handel, die statt der Literskala eine Millimeterteilung besitzen und da Verwendung finden, wo es auf Konstanzhaltung der Strömungsgeschwindigkeit ankommt, die genaue Durchflußmenge aber nicht bekannt sein muß. Auch für Leitungen, in denen eine Flüssigkeit von oben nach unten strömt, sind Rotamesser konstruiert worden. Diese enthalten „Schwimmer“, die tatsächlich in der betreffenden Flüssigkeit „schwimmen“, während die „Schwimmer“ in den normalen Rotamessern schwerer als die durchfließende Flüssigkeit sind.

Da die Herstellung genau konischer Glasrohre immer gewisse Schwierigkeiten macht, läßt Dr. R a b e in seinem Citometer das Glasrohr zylindrisch und schließt an dieses ein konisches Metallrohr, das sich auf der Drehbank in jeder gewünschten Genauigkeit leicht herstellen läßt, an. Siehe Fig. 7. Als Verschiebungskörper wird eine Scheibe, Kugel oder Kalotte verwendet, mit dieser wird durch einen Stab der Anzeigekörper verbunden, der sich dann in dem Glasrohr bewegt.

Ein ähnlicher Apparat ist der Durchflußmesser von G r e f e (Lüdenscheid i. W.).

Einfache Vorrichtungen zur Messung von Gasen, namentlich zum Gebrauche in Laboratorien, sind der Capomesser von U b b e l o h d e

und H o f s ä ß (L. Hormuth, Heidelberg) und die Strömungsmesser von Normann und Riesenfeld (s. Fig. 8).

Große Flüssigkeits- und Gasmengen, welche in industriellen Betrieben zu messen sind, ermittelt man mit Meßwerkzeugen, die erst in neuerer Zeit entstanden sind, durch Feststellung des dynamischen Druckes.

Die Fig. 9 zeigt die drei verschiedenen Möglichkeiten, Drücke in Rohrleitungen zu messen, 9 a ergibt den statischen + dynamischen Druck, 9 b den statischen Druck und 9 c den dynamischen Druck. Letzterer ist abhängig von der Geschwindigkeit und dem spez. Gewicht des fließenden Mediums im Meßzustand nach folgender Formel:

$$p = v^2 \cdot s / 2 g, \text{ wo}$$

p den dynamischen Druck in Millimeter Wassersäule oder Kilogramm Druck auf den Quadratmeter,

v die Geschwindigkeit des Mediums in Sekundenmetern,

s das spezifische Gewicht (Gewicht des Kubikmeters in Kilogramm) und

g die Erdbeschleunigung (9·81) bedeuten.

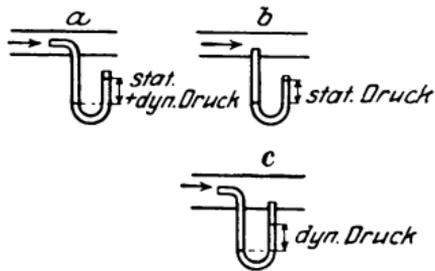


Fig. 9.

Hieraus berechnet sich die Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{2 \text{ gp/s.}}$$

Gemessen wird der dynamische Druck mit einem der auf S. 416 u. 417 beschriebenen Zugmesser, wobei natürlich an beiden Schenkeln des U-Rohres anzuschließen ist. Zur besten Entnahme des dynamischen Druckes sind verschiedenartige Staurohre konstruiert worden, so das

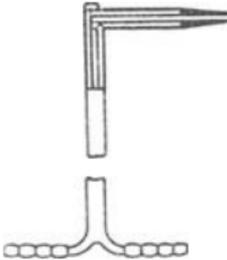


Fig. 10.

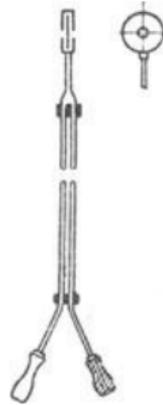


Fig. 11.

Staurohr von Prandtl, Fig. 10, und das Pneumometer von Krell, Fig. 11.

Diese Staurohre werden stets so eingebaut, daß die Meßöffnungen genau in der Mitte der Rohrleitungen liegen, dort herrscht aber

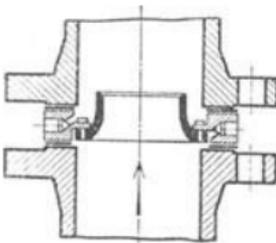


Fig. 12.

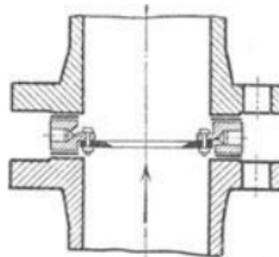


Fig. 13.

eine größere Geschwindigkeit als an den Wandungen; um nun die durchschnittliche Gasgeschwindigkeit zu erhalten, ist in obige Formel noch die sog. Apparatkonstante  $K$  einzusetzen. Die Formel heißt dann:

$$v = \sqrt{2 \text{ gp/sK.}}$$

Meist will man aber nicht nur die Geschwindigkeit, sondern gleich die stündliche Durchflußmenge in Kubikmeter wissen. Diese erhält man durch Multiplikation von  $v$  mit 3600 (Sekundenzahl der Stunde) und dem Flächeninhalt des Leitungsquerschnittes an der Meßstelle in Quadratmeter.

Rechenbeispiel: Ein Ventilator saugt durch eine Leitung von 350 mm Durchmesser Luft von 20° C an, in dieser Leitung wurde ein dynamischer Druck von 42 mm festgestellt. Es ist nun:

$s = 1,20$ ;  $p = 42$ ; die von der Fabrik angegebene Apparatkonstante für das Staurohr sei  $K = 1,52$ .

Es ist also  $v = \sqrt{2 \cdot 9,81 \cdot 42 / 1,2 \cdot 1,52} = 6,7$  m in der Sekunde.

Die stündliche Fördermenge

$$M = 6,7 \cdot 3600 \cdot \pi \cdot 0,175^2 = 23\,250 \text{ m}^3.$$

Diese ganze Umrechnung ersparen die meisten registrierenden Mengemesser, u. a. die Apparate von der Hydroapparatebaugesellschaft, die Staurohre nach *P r a n d t l* und Zugmesser ähnlich dem in Fig. 5 gezeigten verwenden. Dieser hat dabei folgende Abänderung: der Raum über der Schwimmglocke ist gasdicht abgeschlossen und wird mit dem Schenkel des Staurohres verbunden, der den statischen Druck gibt, während an das Rohr *R* der andere Schenkel mit dem statischen + dynamischen Druck angeschlossen wird.

Die Meßapparate der Firmen Siemens, Bopp & Reuther, de Bruyn u. a. sind nicht mit Staurohren, sondern mit Staurändern (Fig. 12) oder Staudüsen (Fig. 13) oder Venturirohren (Fig. 14) ausgestattet.

Bei allen diesen Geräten gilt:

$$M = v \cdot F = K \cdot f \cdot \sqrt{p/s}.$$

$M$  bedeutet die Durchflußmenge,  $v$  die Strömungsgeschwindigkeit,  $F$  den Leitungsquerschnitt allgemein,  $f$  den Leitungsquerschnitt an der Einschnürung,  $p$  den Differenzdruck,  $s$  das spezifische Gewicht des Mediums,  $K$  ist wiederum die Apparatkonstante oder der „Durchflußbeiwert“, der den von der Firma mitgelieferten Schaubildern zu entnehmen ist. Meist ist dies aber gar nicht notwendig, da die Stauränder oder -düsen oder Venturirohre meist zusammen mit den dazu geich-

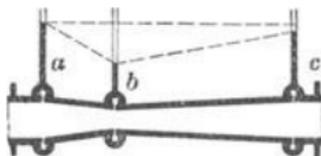


Fig. 14.



Fig. 15.

Meßapparaten geliefert werden. Da die Anzeige- oder Schreißgeräte — gleich welcher Bauart — stets auf den Differenzdruck reagieren die Durchflußmenge aber nach obiger Formel der  $\sqrt{\quad}$  desselben proportional ist, wären die Ableseskalen bzw. die Diagrammaufdrucke nie linear und besonders im ersten Drittel sehr schlecht abzulesen.

Deshalb ist in allen besseren Geräten eine Radziervorrichtung eingebaut, so daß die Diagramme direkt planimetrierbar sind. Bei Geräten mit elektrischer Fernübertragung ist es nicht mehr notwendig, um etwa die Tagesleistung festzustellen, das betreffende Diagramm zu planimetrieren, da dies durch einen Elektrizitätszähler besorgt wird.

Die Stauränder erzeugen in der Meßleitung einen ziemlich hohen Druckverlust, sind aber dafür sehr billig und überall einzubauen, die Staudüse verursacht geringeren Druckverlust und kann ebenfalls noch zwischen zwei vorhandene Flanschen eingebaut werden. Das Venturirohr erzeugt nur den sehr geringen Gesamtdruckverlust  $a - c$  (s. Fig. 14), während es den hohen, zu Meßzwecken verfügbaren Druck  $a - b$  liefert. Natürlich sind die Venturirohre ganz wesentlich teurer, trotzdem sollte ihnen in Leitungen, in denen Druckverlust möglichst vermieden werden soll, stets der Vorzug gegeben werden.

Zur Messung des an der Leitungseinschnürung entstehenden Differenzdruckes eignen sich u. a. besonders die sog. Ringwaagen. Das Staurohr sollte möglichst immer über der Ringwaage angebracht sein, damit die beiden Meßleitungen mit Gefälle zur Ringwaage verlegt werden können. Nur so hat man die Gewähr dafür, daß beide Meßleitungen stets mit Flüssigkeit gefüllt bleiben, da eventuell sich bildende Luftblasen nach oben entweichen können. Luftblasen in den Meßleitungen können das Meßergebnis sehr stark fälschen. Der Ring R der Ringwaage (s. Fig. 15) ist in seinem Mittelpunkt waagbalkenartig aufgehängt. Die untere Hälfte des Ringes ist mit Quecksilber, auf dem beiderseitig Wasser steht, gefüllt. Die beiden Meßleitungen A und B sind wie aus der Fig. ersichtlich mit leicht beweglichen Gummischläuchen oder dünnen Spiralrohren angeschlossen. Je nachdem an A oder B der höhere Druck angeschlossen wird, bewegt sich der Zeiger des Ringes nach links oder rechts.

Für die Messung beliebig großer Gasmengen ist der Thomasmesser (J. Pintsch, Berlin) besonders geeignet. Bei diesem Messer handelt es sich um eine kalorische Gasmengenermittlung. Man bestimmt die Temperaturerhöhung, die das Gas durch Zufuhr einer bestimmten Wärmemenge erfährt. Bei ein und derselben Gasart ist die Menge des Gases umgekehrt proportional der eintretenden Temperaturerhöhung.

#### **d) Bestimmung des spez. Gewichtes von Flüssigkeiten und Gasen.**

In den oben angeführten Formeln ist das spez. Gewicht des strömenden Mediums von sehr großer Wichtigkeit.

Über die Bestimmung des spez. Gewichtes von Flüssigkeiten vgl. Bd. III und die Tabellen in Bd. I.

**Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen.** Vgl. hierzu Teil III, Abschn. 3, S. 104 und Teil II, S. 244. Hier sei besonders auf den Apparat von Schilling-Bunsen verwiesen, der in der Technik vielfach Verwendung findet. Der Apparat (s. Fig. 16 in der Modifikation von Pannertz) besteht aus einem engen und

weiten Glaszylinder, von denen der innere Zylinder in einen Messingdeckel fest eingekittet ist und einen Aufsatz trägt, dessen oberes Ende durch eine mit einer feinen Öffnung versehene Platte abgeschlossen ist, unterhalb welcher sich der Abschlußhahn befindet. Ein seitlich angebrachter Hahn mit Schlauchfülle schließt die Einströmungsöffnung ab. Der äußere Zylinder wird fast bis zum oberen Rande mit Wasser gefüllt. Alsdann taucht man den mit atmosphärischer Luft gefüllten Innenzylinder in das Wasser ein, nach dem man Ein- und Ausströmungsöffnung des Aufsatzes geschlossen hat. Das Wasser tritt bis zu einer gewissen Höhe in den engen Zylinder ein, bleibt aber noch unterhalb der Marke *a* stehen. Jetzt öffnet man den Auslaßhahn, um die Luft entweichen zu lassen. Das Wasser steigt nun in dem engen Zylinder langsam in die Höhe. Sobald es an dem unteren Teilstrich *a* angekommen ist, beobachtet man mittels einer Stoppuhr, welche Zeit das Wasser braucht, um bis zum oberen Teilstrich *b* zu gelangen und notiert diese Zeit. Jetzt geht man zur Untersuchung des zu messenden Gases über, indem man den Eingangshahn mit der Gasleitung verbindet und das Gas, dadurch daß man den inneren Zylinder langsam aus dem Wasser heraushebt, einströmen läßt. Wenn der Zylinder gefüllt ist, schließt man den Einlaßhahn, taucht ihn wieder in das Wasser und läßt das Gas ausströmen. Die Füllung wiederholt man in derselben Weise mehrere Male, um sicher alle Luft aus dem Apparate zu verdrängen. Alsdann bestimmt man wieder die Ausströmungszeit. Ist *s* das spez. Gewicht des Gases, *Z* die Ausströmungszeit der Luft in Sekunden, *Z*<sub>1</sub> die Ausströmungszeit des Gases gleichfalls in Sekunden, so ist:  $s = Z_1^2/Z^2$ .

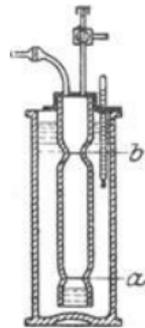


Fig. 16.

### e) Technische Temperaturmessung<sup>1)</sup>.

Vgl. hierzu das Kapitel über Thermometrie Teil III, S. 137 ff. Schmelzpunkte von Metallen, Umwandlungspunkte und Siedepunkte verschiedener Stoffe, die als Fixpunkte für thermometrische Messungen dienen können, finden sich in den Tabellen zu Beginn dieses Bandes und in Teil III, S. 142.

Nach den Angaben der physikalisch-technischen Reichsanstalt kann man folgenden Zusammenhang zwischen Temperatur und Lichtemission annehmen:

Beginnende Rotglut . . . . .	525°	Gelbglut . . . . .	1100°
Dunkelrotglut . . . . .	700°	Beginnende Weißglut ..	1300°
Kirschrotglut . . . . .	850°	Volle Weißglut . . . . .	1500°
Hellrotglut . . . . .	950°		

Nähere Angaben über die Temperaturmessung finden sich im Abschnitt Thermometrie.

<sup>1)</sup> Vgl. Knoblauch-Hencky, Anleitung zu genauen technischen Temperaturmessungen. München 1919.

Von besonderer Bedeutung für die Technik sind neben den Glasthermometern die Quecksilberfederthermometer, die Dampfdruckthermometer, die elektrischen Widerstandsthermometer, die thermoelektrischen und die optischen Pyrometer.

Die *Quecksilberfederthermometer* besitzen wie die Glasthermometer einen größeren mit Quecksilber gefüllten Hohlkörper, an den sich eine Kapillare anschließt; da Hohlkörper und Kapillare aus Stahl gefertigt sind, kann man die Ausdehnung des Quecksilbers nicht direkt sehen. Man läßt das Ende des Quecksilberfadens auf eine Metallfeder einwirken, die wiederum einen Zeiger evtl. eine Schreibfeder in Bewegung setzt. Die Stahlkapillare kann bis zu 50 Meter lang sein, so daß das Anzeige- oder Registriergerät ziemlich entfernt von der Meßstelle aufgestellt werden kann. Um die Anzeige von den Schwankungen der Außentemperatur unabhängig zu machen, wird neben das den Druck übertragende Kapillarrohr ein zweites Kompensationsrohr gelegt, das das Gerät in der entgegengesetzten Richtung beeinflusst.

Gerade diese zweite Kompensationsleitung und Kompensations-einrichtung verteuern die Quecksilberfederthermometer ganz wesentlich. Bei den Dampfdruckthermometern dagegen kommt man stets nur mit einer Leitung aus. Die für Dampfdruckthermometer geeigneten Flüssigkeiten sind in Teil III, S. 161 aufgeführt. Die Skala dieser Instrumente beginnt naturgemäß jeweils mit dem Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeit, also bei Äthyläther mit 35°, bei Benzol mit 80° C. Da die Dampfdruckkurven sämtlicher Flüssigkeiten mit zunehmender Temperatur immer steiler werden, wird auch die Skala eines Dampfdruckthermometers mit zunehmender Temperatur immer weiter. Es bringt dies einerseits häufig eine sehr erwünschte Erhöhung der Meßgenauigkeit im oberen Meßbereich der Dampfdruckthermometer, andererseits werden aber auch die Thermometer sehr leicht zerstört, bei nur geringer Überschreitung des Meßbereiches, da die Meßröhren in diesem Fall dem rasch ansteigenden Druck nicht mehr standhalten.

Die *Widerstandsthermometer* können zur Messung der tiefsten Temperaturen Verwendung finden und sind bis 900° anwendbar. Diese Art von Thermometern benötigt eine fremde Stromquelle, entweder Akkumulatoren oder bequemer Transformatoren mit Gleichrichter.

Ohne besondere Stromquelle arbeiten die *Thermoelemente*.

Für thermoelektrische Messungen eignen sich folgende Thermoelementpaare:

Kupfer-Konstantan .....	bis zu	350°
Eisen-Konstantan .....	„ „	750°
Nickel-Nickelchrom .....	„ „	1100°
Platin-Platinrhodium .....	„ „	1600°
Iridium-Iridiumruthenium ....	„ „	2000°

Jeweils das erste der beiden Metalle gibt den positiven Pol.

Zur Isolation der beiden Schenkel eines Thermoelements dienen Porzellankapillaren. Um die Thermoelemente gegen äußere Einflüsse (mechanische Beschädigung, reduzierende Gase, Arsen- und Metaldämpfe) zu schützen, baut man sie zweckmäßig in Schutzrohre ein. Diese können aus Metall, wie Stahl, Nickel, Chrom-Nickel oder einer Eisen-Chromlegierung mit 25—40% Cr bestehen. Eisen und Stahl sind längere Zeit nur bis 900° verwendbar, Nickel bis 1100°, ist aber gegen Kohlenoxyd sehr empfindlich. Einer *Porzellanmontierung* bedient man sich bei dauernder Messung hoher Temperaturen. Die Schutzrohre bestehen aus Marquardscher Masse und widerstehen einer Temperatur von 1660°, ohne weich oder leitend zu werden. Wegen der Gefahr des Springens dürfen sie schroffem Temperaturwechsel nicht ausgesetzt werden. Bei Temperaturen über 1000° baut man die Rohre zweckmäßig senkrecht ein oder schiebt sie in ein Schamotte- oder Eisenrohr, aus dem sie nur ca. 5 cm in den zu messenden Raum hereinragen.

*Quarzglasmontierung* eignet sich vorzüglich zur vorübergehenden Messung hoher Temperaturen. Die Quarzrohre sind gegen schroffen Temperaturwechsel unempfindlich und schmelzen erst über 1600°. Sie sind allerdings nur bis ca. 1000° für Gase und Dämpfe undurchlässig. Für lang andauernde Messung oberhalb 1100° ist Quarzglas nicht geeignet, da es kristallinisch und brüchig wird.

*Graphitmontierung* benutzt man bei der Messung der Temperatur geschmolzener Metalle, da Graphit einem nicht allzulangen Eintauchen in das geschmolzene Metall widersteht.

Besonders erwähnt sei die *Silitmontierung*, da sie erlaubt, Pyrometer plötzlich auf 1500° zu bringen. Silit (Siliziumkarbid) bleibt bei hohen Temperaturen gasdicht und besitzt eine verhältnismäßig große mechanische Festigkeit. Das Silit kann nicht als unmittelbare Schutzhülle für die Elementdrähte Verwendung finden, da die Siliziumdämpfe das Platin angreifen würden. Es dient als Überwurf über das Quarzrohr oder das Rohr aus Marquardscher Masse.

Die äußere Form der Ablesegeräte sowohl der Widerstands- pyrometer als auch der thermoelektrischen Pyrometer ist je nach dem Verwendungszweck verschieden. Von besonderer Bedeutung für die Technik sind die registrierenden Pyrometer (Temperaturschreiber) geworden. Diese Instrumente zeigen im allgemeinen einmal pro Minute die Temperatur an. Durch automatisch wirkende Umschaltvorrichtungen ist es möglich geworden, die Anzeigen von sechs Thermoelementen auf einem einzigen Diagrammstreifen in 6 verschiedenen Farben aufstempeln zu lassen.

Für genaue Messungen unter 200° C eignen sich Thermoelemente dann nicht, wenn sie, wie in der Technik meist üblich, ohne Mit-einschaltung einer sog. Eislötstelle verwendet werden. Die Anzeige ist nämlich dann außer von der Temperatur an der Meßstelle auch abhängig von der Temperatur am Elementkopf. Da der Elementkopf meist sehr der Strahlung von der Meßstelle her ausgesetzt ist, so ist es empfehlenswert, den Elementkopf möglichst weit von der Meßstelle wegzubringen, dies geschieht durch Verlängerung

der Elementdrähte durch sog. Kompensationsleitungen, die von den Herstellerfirmen mitbezogen werden können.

Sehr häufig kommt es vor, daß die Skala eines vorhandenen Millivoltmeters nicht mehr ausreicht. Es sei z. B. vorhanden ein Thermoelement Kupfer-Konstantan und ein Millivoltmeter bis 27 Millivolt = 500°; die zu messende Temperatur betrage aber 520—630°. Diese Temperatur erträgt das Kupfer-Konstantanelement noch sehr wohl. Man braucht nun lediglich in die eine der beiden Zuleitungen einen Widerstand von einigen 100 Ohm einzuschalten, im erwähnten Fall eignet sich eine Metallfadenlampe 220 Volt 40 Watt. Der dadurch erweiterte Meßbereich muß natürlich neu geeicht werden.

Die *optischen Pyrometer* verwendet man in der Hauptsache da, wo die thermoelektrische Temperaturmessung versagt, weil die zu messende Temperatur zu hoch ist (über ca. 1500—1600°), oder chemische Einwirkungen das Thermoelement und seine Armatur schnell zerstören, bei der Messung der Temperatur bewegter Massen, wo der Einbau eines Thermoelementes nicht möglich oder die Meßstelle mit einem Thermoelement nicht zu erreichen ist.

Für technische Temperaturmessungen sehr brauchbare Instrumente sind die Strahlungs-pyrometer — eine Vereinigung von optischem und thermoelektrischem Pyrometer. (Vgl. hierzu Abschnitt Thermometrie.) Es sei hier besonders auf das neue Strahlungs-pyrometer von Dr. R. Hase in Hannover sowie auf das Pyrradio von Hartmann und Braun und das Ardometer von Siemens & Halske hingewiesen. Diese Instrumente besitzen einen Anzeige- bzw. Registrierapparat und eignen sich besonders zur Messung hoher Temperaturen in Industrieöfen.

## f) Probenahme<sup>1)</sup>.

Aufsorgfältige Probenahme ist bei der Ausführung chemisch-technischer Untersuchungen ganz besonderer Wert zu legen. Die Analyse eines unsachgemäß gezogenen Musters, und sei sie noch so gewissenhaft ausgeführt, ist für die Beurteilung der durchschnittlichen Zusammensetzung des betreffenden bemusterten Stoffes vollkommen wertlos.

### Probenahme fester Stoffe.

Bei der Probenahme von festen Stoffen, namentlich solchen, die in Eisenbahnwaggons oder im Schiff verladen werden, sollte die Probe in der Regel bei der Verladung oder Entladung genommen werden, da es weitaus schwieriger ist, das bereits entladene und aufgestapelte Material zu bemustern. Von feinpulverigem Material läßt sich natürlich leichter eine gute Durchschnittsprobe entnehmen als von grobstückigem oder solchem Material, welches aus groben und feinen Anteilen besteht. In letzterem Falle ist besonders sorgfältig darauf zu achten, daß der grobe und feine Anteil in der Probe dem der Lieferung möglichst entspricht.

<sup>1)</sup> Vgl. Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Berlin: Julius Springer 1931.

Bei der eigentlichen Probenahme verfährt man in der Weise, daß man beim Ausladen von jeder Karre, Kübel od. dgl. mittels einer Schaufel, welche mehrere Kilogramm faßt, Einzelproben entnimmt und diese in ein Faß oder sonstiges, am besten gut verschließbares Gefäß gibt, bis die Abnahme des zu bemusternden Materiales beendet ist. Alsdann wird der Inhalt des Fasses (ca. 300—500 kg) auf einer reinen, harten Fläche ausgebreitet und auf etwa Walnußgröße zerkleinert. Bei der Zerkleinerung bedient man sich zweckmäßig mechanischer Zerkleinerungsvorrichtungen (Kollergang oder Steinbrecher) und mischt das zerkleinerte Material durch oft wiederholtes Hin- und Herschaufeln sorgfältig durch, indem man es mehrfach kegelförmig aufschichtet. Schließlich wird es kreisförmig ausgebreitet und symmetrisch gevierteilt (s. Fig. 17).

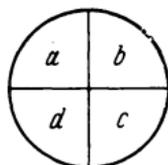


Fig. 17.

Zwei gegenüberliegende Abschnitte z. B. a und b werden entfernt, der Rest auf Haselnußgröße weiter zerkleinert, gut gemischt und in der gleichen Weise wie vorher behandelt, bis eine Probemenge von etwa 10 kg übrig bleibt. Das reduzierte Gut wird nun weiter zerkleinert, durch ein Sieb von 3 mm Maschenweite abgeseibt und das Grobe noch weiter zerkleinert, bis alles durchgeseibt ist. Zu dieser letzten Zerkleinerung eignet sich sehr gut eine Perplexmühle Nr. 0 mit 2 mm Siebeinlage. Das so vorbereitete Material wird, wie oben angegeben, weiter auf 2 kg reduziert, gut durchgemischt und nun abgefüllt. Dabei verfährt man in der Weise, daß man vier etwa 100—150 g fassende Pulvergläser auf einem Papier dicht nebeneinander aufstellt und von jeder Handvoll etwas in jedes der Gläser fallen läßt. Wenn die Gläser gefüllt sind, verschließt man sie unverzüglich mit gut schließenden Korken, die man leicht über dem Halse der Flasche abschneidet und gut versiegelt. In den meisten Fällen erhalten Verkäufer und Käufer je eine Probe, während eine dritte Probe zur eventuellen Vornahme einer Schiedsuntersuchung evtl. einer neutralen Person (amtlicher Chemiker oder Probennehmer) zur Aufbewahrung übergeben wird.

Um die Verdunstung oder Anziehung von größeren Mengen Feuchtigkeit zu verhüten, müssen alle Operationen, wie Zerkleinern, Mischen, Füllen der Gläser usw. möglichst schnell vorgenommen werden.

Die so genommenen und versiegelten Proben werden dem Laboratoriumschemiker zur Untersuchung übergeben. Er verfährt dabei in der Weise, daß er den Inhalt eines Probeglasses vollkommen zerkleinert, bis das Pulver das Sieb Din 1171 Nr. 6 (36 Ma/cm<sup>2</sup>), ohne einen Rückstand zu hinterlassen, passiert. Alsdann mischt man nochmals gut durch und entnimmt in gleicher Weise, wie oben ausgeführt, durch Viertelung ein kleineres Muster, welches durch Pulvern im Stahl- oder Achatmörser, eventuell auch einer Porzellanreißschale auf den für die Analyse nötigen Feinheitsgrad gebracht wird. Sehr zu empfehlen ist für diesen Zweck die Hochleistungsreibmaschine nach Prof. Mathesius, welche mechanisch angetrieben wird und gestattet, größere Mengen des Analysenmaterials in kürzester Zeit zu pulvern.

Das so vorbereitete Material wird bei 105° getrocknet und mit dem getrockneten Material die Analyse ausgeführt. Die Feuchtigkeit bestimmt man mit dem unzerriebenen Teil des Musters.

Bei sehr grobstückigen Materialien, wie z. B. Schwefelkies, Eisenerzen usw., verfährt man bei der Probenahme besser in der Weise, daß man beim Entladen von Zeit zu Zeit einen ganzen Wägekübel in einen besonderen Raum stürzt und hier das ganze Durchschnittsmuster ansammelt. Vielfach werden Proben beim Entladen auf mechanischem Wege genommen, wobei man sich eines Becherelevators bedient, der so konstruiert ist, daß einer der mit dem Fördergut beladenen Becher, der mit einem hervorstehenden Stift versehen ist, beim Vorbeilaufen eine Klappe im Elevatorgehäuse so öffnet, daß der Inhalt des betreffenden Bechers in einen Probekasten fällt, in dem das Durchschnittsmuster sich ansammelt.

Über die Größe des Musters bestehen häufig bestimmte Vereinbarungen zwischen Verkäufer und Käufer in der Art, daß das Muster der Menge nach einen bestimmten Prozentsatz der Lieferung ausmachen muß.

Die Bemusterung eines zu einem Haufen aufgestapelten Materials ist ungleich schwieriger wie die Probenahme bei der Verladung oder Entladung. Um ein gutes Durchschnittsmuster zu erhalten, seien hier einige allgemeine Hinweise gegeben. Man teilt den Haufen je nach der Größe in zwei oder mehr gleiche Teile und zieht



Fig. 18.

aus jedem Teile ein Muster, welches man für sich behandelt. Bei der Entnahme des Musters hat man darauf zu achten, daß man allen Stellen des Haufens Probematerial entnimmt, und zwar nicht nur von der Oberfläche, sondern, soweit als es möglich ist, auch aus dem Inneren. Sehr zu empfehlen ist es in einem solchen Falle, den Haufen anzuschneiden, d. h. ihn an verschiedenen Stellen durchzutellen, so daß man bequem in das Innere gelangen kann.

Bei chemischen Produkten in pulverförmigem Zustand, wie Sulfat, Soda, Pottasche, Chlorkalk, Tonerdehydrat u. dgl., bedient man sich, wenn sie in Fässern oder Säcken verpackt sind, bei der Probenahme eines Probestechers (s. Fig. 18), indem man aus jedem dritten oder fünften Faß mittels des bis zur Mitte gehenden halbrunden Probestechers die Probe entnimmt.

Der Probestecher wird in das Material hineingetrieben und alsdann unter Drehung um seine Achse das Muster herausgezogen. Bei lose verladendem Material sollte man den Probestecher nicht verwenden, sondern stets, wie oben angegeben, die Probe mit der Schaufel entnehmen. Bei Materialien, die aus feinerem oder gröberem Korn bestehen (z. B. Abbrand von Feinkies), ist vor der Verwendung des Probestechers zu warnen, da die größeren Anteile, deren Zusammensetzung eine andere sein kann als die des feinen Anteiles leicht von dem Stecher herunterrollen, so daß man auf diese Weise kein einwandfreies Durchschnittsmuster erhält. Über die „Probenahme und Probenaufbereitung von stückigen

festen Brennstoffen“ hat der Deutsche Normenausschuß das Normblatt DIN DVM 3711 herausgegeben; es ist zu beziehen durch den Beuth-Verlag G. m. b. H., Berlin S 14.

Über die Probenahme von Eisen und Stahl vgl. Bauer-Deiß, Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl. Berlin: Julius Springer 1922.

### Probenahme von Flüssigkeiten.

Die Probenahme von Flüssigkeiten ist im allgemeinen einfacher als die von festen Stoffen. Man kann in der Weise verfahren, daß man z. B. beim Füllen und Entleeren von Kesselwagen aus einem in die Flüssigkeitsleitung eingeschraubten Hahn während der ganzen Dauer der Füllung bzw. Entleerung Flüssigkeit in dünnem Strahle in ein darunter gestelltes sauberes Gefäß laufen läßt, wobei man den Hahn so stellt, daß insgesamt eine Probe von 10–15 Litern erhalten wird. Diese Probe wird gut durchgemischt; es werden Flüssigkeitsflaschen von 100–200 cm<sup>3</sup> Inhalt davon abgefüllt. Diese Flaschen, die die eigentliche Probe enthalten, werden sofort verschlossen und versiegelt.

Man kann aber auch in der Weise verfahren, daß man während der ganzen Dauer des Ablaufens in bestimmten regelmäßigen Zeitintervallen mit einem Schöpflöffel Proben von etwa  $\frac{1}{2}$  Liter entnimmt und diese zu dem Durchschnittsmuster vereinigt.

Bei der Entnahme von Proben mittels Stechhebers ist zu beachten, daß sich namentlich bei dickflüssigen Substanzen infolge Schichtung erhebliche Unterschiede in der Zusammensetzung ergeben können. Man muß sich daher bemühen, die Probe aus verschiedenen Schichten zu entnehmen. Für diesen Zweck leistet der von Senger<sup>1)</sup> beschriebene Apparat (s. Fig. 19) gute Dienste. Dieser besteht aus einem Eisen- oder Glasrohr von 15–25 mm lichter Weite, dessen unteres Ende, wie sich aus der Figur ergibt, durch einen Stopfen verschlossen werden kann. Man taucht das verschlossene Rohr in die zu probende Flüssigkeit bis zu einer bestimmten Höhe. Darauf öffnet man den Verschluss, läßt die Flüssigkeit eintreten, verschließt jetzt wieder, nimmt das Rohr aus der Flüssigkeit heraus und läßt die Probe in ein sauberes Gefäß laufen. Man wiederholt die Entnahme, indem man das Rohr die verschiedenen Höhen in die Flüssigkeit eintaucht und vereinigt auf Einzelproben zu dem Durchschnittsmuster.

Man kann aber auch den Sengerschen Apparat in der Weise benutzen, daß man ihn geöffnet mit gleichmäßiger Geschwindigkeit langsam auf den Boden senkt und dann verschließt. Man durchbohrt so gewissermaßen den ganzen Querschnitt, es kann also keine Schicht der Probenahme entzogen werden.

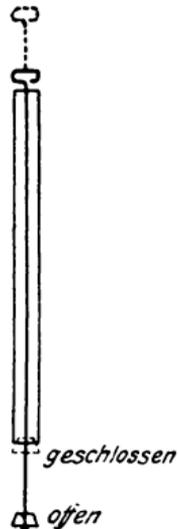


Fig. 19.

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1902, 841.

Oft ist es aber auch gerade von Interesse, die Flüssigkeit aus den verschiedenen Schichthöhen getrennt zu untersuchen. Hiefür eignet sich der Probennehmer System Ed. Sprenger, der aus einer ummantelten Glasröhre besteht, deren Ventil sich in jeder Tiefe mittels Bodenzug öffnen läßt. In der Glasröhre befindet sich ein Aräometer, so daß man sofort das spezifische Gewicht der Flüssigkeit der betreffenden Schicht ablesen kann. (S. Chem. Fabrik 1932, S. 54.)

Aus Topfwagen, die z. B. für den Versand von Salz- und Salpetersäure dienen, entnimmt man mittels eines Glashebers Proben aus jedem einzelnen Topfe, die auch wieder zu einem Durchschnittsmuster vereinigt werden.

### Probenahme von Gasen.

Gasproben<sup>1)</sup> entnimmt man in der Regel durch Absaugen mittels eines Aspirators. Bevor die Gasprobe aufgefangen wird, muß natürlich für die Entfernung der Luft aus den Leitungsröhren Sorge getragen werden. Verf. bedient sich hierzu folgender Anordnung (s. Fig. 20). Die als Aspirator dienende tubulierte Flasche A, welche vollkommen mit der Sperrflüssigkeit gefüllt ist, wird durch einen Kautschukstopfen, durch dessen zentrale Bohrung der eine Schenkel a eines Dreiweghahnes B geht, bei der Stellung I des Dreiweghahnes verschlossen. Dadurch tritt das überschüssige Wasser durch die Bohrung des Hahnes in den Schenkel c.

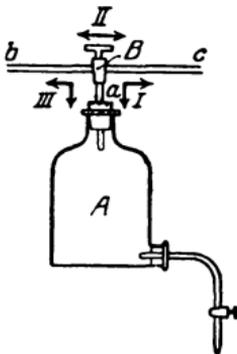


Fig. 20.

Jetzt schließt man den Schenkel b an die Gasentnahmestelle an, bringt den Dreiweghahn in die Stellung II, schließt bei c einen zweiten Aspirator oder die Wasserstrahlpumpe an und saugt eine Zeitlang, bis die in Frage kommenden Rohre mit dem zu entnehmenden Gas gefüllt sind. Alsdann bringt man den Dreiweghahn in die Stellung III und kann nun mit der Entnahme der Gasprobe beginnen, indem man durch Öffnen des Ablaufhahnes das Wasser langsam aus dem Aspirator austreten läßt.

Durch rascheres oder langsames Ablassenlassen des Wassers kann man die Entnahme der Probe auf beliebig lange Zeit ausdehnen.

Zur Entnahme von Stichproben kann man sich mit Vorteil der Winklerschen Gassammelröhren (s. Fig. 21) bedienen. Diese sind Glasröhren von etwa 200–400 cm<sup>3</sup> Inhalt, deren Enden verjüngt und am besten mit angeschmolzenen Kapillarröhren versehen sind. Beim Arbeiten mit der Gassammelröhre verfährt man in der Weise, daß man das eine Ende derselben an die Gasleitung, das andere Ende an einen Aspirator von etwa 5 Litern Inhalt

<sup>1)</sup> Vgl. Winkler-Brunck, Lehrbuch der technischen Gasanalyse. Leipzig 1919.

oder Wasserstrahlpumpe oder irgendeine Saugleitung anschließt. Darauf saugt man mehrere Liter des zu probenden Gases durch die Röhre, um sicher alle Luft zu entfernen und verschließt zuerst den Hahn nächst dem Aspirator und darauf den anderen Hahn und kann nun die genommene Gasprobe beliebig transportieren und untersuchen. Kommt ein längeres Aufbewahren der Gasproben in Frage, so verwendet man nach Winkler Gassammelröhren ohne Hahn, deren Enden zu feinen Kapillaren ausgezogen sind. Nachdem die Röhren mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt sind, schmilzt man die Kapillaren vorsichtig mit einer Kerze oder Spiritusflamme zu. Bei der später folgenden Untersuchung des Gases ritzt man sie mit einem Feilstrich sorgfältig an, schiebt Kautschukschläuche darüber, die man mit Wasser oder einer anderen Sperrflüssigkeit füllt, bricht jetzt die Kapillare innerhalb der Schläuche ab und läßt das Gas in bekannter Weise in die Gasbürette übertreten.

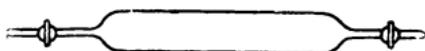


Fig. 21.

### g) Brennstoffe<sup>1)</sup>.

Die gebräuchlichste Quelle für die Betriebskraft der heutigen Industrie ist die Wärme. Sie wird in der Hauptsache durch einen chemischen Prozeß, Verbrennung genannt, aus den Brenn- oder Heizstoffen, insbesondere aus den fossilen Kohlen, in denen ein ungeheurer Vorrat von Sonnenenergie aus vergangenen Zeiten aufgespeichert ist, gewonnen.

#### Wärmeeffekt, Verbrennungswärme und Heizwert.

Der Wärmeeffekt oder die kalorische Wirkung eines Heizstoffes (ausgedrückt in kcal pro kg) oder der theoretische Verdampfungseffekt (ausgedrückt in kg Wasser von 0°, die 1 kg Brennstoff in Dampf von 100° zu verwandeln vermag) kann man nur annähert aus der Zusammensetzung (Elementaranalyse) des Brennstoffes berechnen.

Die „Verbandsformel“ zur Berechnung des Heizwertes aus der Elementaranalyse lautet etwas abgerundet:

$$H_{11} = 81 \cdot C + 290 \cdot (H - \frac{1}{8} O) + 25 \cdot S - 6 \cdot w \text{ kcal/kg.}$$

$H_{11}$  „unterer“ oder effektiver Heizwert,

C Gehalt an Kohlenstoff in Prozent,

H Gehalt an Wasserstoff in Prozent,

O bei der Berechnung der Elementaranalyse an 100 fehlender Rest,

S Gehalt an Schwefel in Prozent,

w Wassergehalt in Prozent (nur Feuchtigkeits-, nicht Verbrennungswasser).

<sup>1)</sup> Vgl. Kapitel über Brennstoffe in Ullmanns Enzyklopädie d. techn. Chemie, Bd. 3 und Ferd. Fischer, Taschenbuch für Feuerungstechniker. Stuttgart 1921.

$H_{11}/636$  ist der theoretische Verdampfungseffekt, d. h. die kg Wasser von  $0^\circ$ , die 1 kg Brennstoff in Wasserdampf von  $100^\circ$  verwandeln kann, falls er ohne Luftüberschuß zu Kohlensäure und Wasserdampf verbrennt.

All diese Formeln müssen ungenau sein, da so gerechnet ist, als ob die verbrennlichen Stoffe (C, H, S) in elementarer Form vorlägen und der Sauerstoff nur an Wasserstoff gebunden wäre, was selbstverständlich nicht der Fall ist; denn sämtliche Brennstoffe sind komplizierte Verbindungen, die aus den Elementen unter Bindung oder Entwicklung einer gewissen Bildungswärme entstehen; außerdem liegt der Schwefel wenigstens in der Kohle zum guten Teil als Verbindung mit Eisen vor.

Will man den Wärmeeffekt also genauer wissen, so ist eine kalorimetrische Untersuchung unerlässlich.

### **Bestimmung der Verbrennungswärme mit der kalorimetrischen Bombe.**

Die ursprünglich von Berthelot beschriebene kalorimetrische Bombe — das Universalinstrument für die Thermochemie organischer Stoffe — ist später vielfach abgeändert worden. Sie besteht aus einem druckfesten, durch verschraubbaren Deckel hermetisch verschließbarem Gefäß, in dem der zu untersuchende Stoff nach elektrischer Zündung in Sauerstoff von hohem Druck schnell verbrennt. Während des Versuches befindet sich die Bombe vollständig im Wasser eines großen Kalorimeters, das die Wärmetönung zu messen gestattet. Nach dem Normblatt des Deutschen Normenausschusses DIN DVM 3716 ist für Schiedsuntersuchungen nur das Kalorimeter nach Berthelot-Mahler zulässig.

Da bei der Verbrennung organischer Stoffe, die S, N oder Cl enthalten,  $H^2SO^4$ ,  $HNO^3$ <sup>1)</sup> oder HCl entstehen, so muß die innere Oberfläche der Bombe gegen diese Säuren widerstandsfähig sein. Man pflegte daher früher die Bomben mit dünnem Platin, mit Emaille oder mit bromiertem Silber auszukleiden; heute verwendet man fast ausschließlich Kruppschen V2A-Stahl.

Der Rauminhalt der Bombe beträgt etwa  $300\text{ cm}^3$ . Die Stromzuführung für den Zünddraht erfolgt einerseits durch einen isoliert durch den Bombendeckel geführten Metallstift, andererseits durch den Metallkörper selbst.

Im Deckel sind außerdem noch zwei Ventile für Ein- und Austritt der Gase untergebracht. Zur Aufnahme der Substanz befindet sich im Innern der Bombe ein Platin- oder Quarzschälchen, über dem der Zünddraht ausgespannt ist. Zünddrähte aus Eisen oder Nickel ( $\sim 0.1\text{ mm}$  stark) werden so gespannt, daß sie die Substanz berühren; sie verbrennen bei der Zündung. Verwendet man einen Platindraht ( $0.2\text{ mm}$  stark), so wird die Stromstärke so bemessen, daß dieser nur zum Glühen kommt, während die Verbrennung durch einen am Platindraht befestigten Baumwollfaden eingeleitet

<sup>1)</sup>  $HNO^3$  kann sich auch bilden, wenn freier Stickstoff in der Bombe vorhanden ist.

wird. Als Stromquelle zur Zündung verwendet man eine 4-Volt-Akkumulatorenbatterie oder bei Wechselstromnetzen einen kräftigen Transformator mit 4—8 Volt Sekundärspannung. Alle weiteren Einzelheiten der Apparatur werden in den Prospektblättern der Lieferfirmen ausführlich beschrieben.

Die Arbeitsweise zur Bestimmung der Wärmetönung im Kalorimeter ist in Teil III, Abschnitt 18 ausführlich besprochen.

Nach Beendigung der kalorimetrischen Messung wird die bei der Verbrennung gebildete Säuremenge bestimmt (s. unten).

**Eichung des Kalorimeters** (bestehend aus Bombe mit Inhalt, Kalorimetergefäß einer bestimmten Wasserfüllung, Rühren und Thermometer). Den Wasserwert (Teil III, S. 295) des Kalorimeters kann man durch die P.T.R. bestimmen lassen, welche die Eichung durch Zuführung gemessener Mengen elektrischer Energie ausführt (III, S. 296). Richtiger ist es aber, den Wasserwert selbst mit einem Brennstoff von bekanntem Heizwert festzustellen; nur so ist es möglich, die subjektiven Fehler bei den Untersuchungen weitgehend auszuschalten. Ein solcher Fehler ist z. B. bei dem unten behandelten Beispiel die Vernachlässigung der Wärme, die der Platindraht bei der elektrischen Zündung abgibt; diese muß selbstverständlich dann auch bei der Wasserwertbestimmung vernachlässigt werden. International anerkannt als Eichstoff für Kalorimeter ist die Benzoesäure, die mit einer Verbrennungswärme von 6324 kcal/kg von Merck und Schering-Kahlbaum eigens für diesen Zweck hergestellt wird. Auf Vorschlag von W. Roth bringen diese beiden Firmen auch „geprüftes Paraffinöl zu kalorimetrischen Zwecken“ in den Handel, das man ebenfalls zu Wasserwertbestimmungen verwenden kann. Dieses Paraffinöl kann man auch in genau abgewogenen Mengen schwer verbrennlichen Stoffen zusetzen.

### **Ausführung und Berechnung einer Heizwertbestimmung.**

Von der zu untersuchenden feingepulverten lufttrockenen Kohle wird auf einer Handwaage 1 g abgewogen und dann zu einer Pastille gepreßt. Mit eingepreßt wird ein 10 cm langer Baumwollfaden, dessen Metergewicht und Heizwert bekannt sind. Das Gewicht der Pastille wird jetzt genau festgestellt; es betrage 0.8362—0.0038 (Fadengewicht) = 0.8324. Die Pastille wird mit dem Faden am Zünddraht festgebunden; hierauf werden 5 cm<sup>3</sup> Wasser in die Bombe einpipettiert, der Deckel wird aufgeschraubt und das Einlaßventil mit der Sauerstoffflasche verbunden. Zunächst bleiben beide Ventile geöffnet, und man läßt einen schwachen Sauerstoffstrom durch die Bombe fließen. Ist die Luft praktisch verdrängt, so schließt man das Austrittsventil und bringt den Druck auf 25—30 atü. Die Bombe wird jetzt in das mit der vorgeschriebenen Wassermenge gefüllte Kalorimeter eingesetzt. Nach Prüfung auf Gasdichtheit und Anschluß der elektrischen Zuleitung bringt man das Rührwerk in Gang. Sobald sich das Thermometer beruhigt hat, beginnt man mit den Temperaturablesungen, die bis zum Schluß jede Minute wiederholt werden.

Min.	Temp.		Der obere Heizwert berechnet sich nach der Formel
0	17-087	} Vorperiode	$H_0 = \frac{W.-w. (t_m - t_0 + c) - \Sigma b}{G}$
1	17-088		
2	17-089		
3	17-090		
4	17-091		Es bedeuten:
5	17-092	} ( $t_0$ ) Zündung	W.-w. Wasserwert von Kalorimeter + Füllung + Bombe.
6	18-032		
7	19-040	} Hauptperiode	$t_0$ Erste Temp. der Hauptperiode.
8	19-210		$t_m$ Letzte Temp. der Hauptperiode.
9	19-240		$c$ Berichtigung für den Wärmeaustausch zwischen Kalorimeter und Umgebung.
10	19-244		} ( $t_m$ )
11	19-245		
12	19-245		$G$ Einwaage in Gramm.
13	19-243		
14	19-240	} Nachperiode	
15	19-237		
16	19-233		
17	19-230		
18	19-227		

Die Berichtigung  $c$  kann graphisch oder rechnerisch auf verschiedenen Wegen ermittelt werden (vgl. Teil III, S. 299). Das Normblatt gibt z. B. die Formeln von **Regnault-Pfaundler** und von **Langbein** an. Diese beiden Formeln geben aber gerade in dem Rechenbeispiel des Normblattes ganz erhebliche Unterschiede, trotzdem sind beide, wie auch die übrigen in der Literatur angegebenen Rechenverfahren, dann verwendbar, wenn man bei den Bestimmungen des Wasserwertes und des Heizwertes immer dieselbe Formel benutzt. Überhaupt ist Grundbedingung für richtige Ergebnisse, daß man die Bestimmung des Wasserwertes nach genau denselben Grundsätzen vornimmt wie die Heizwertbestimmungen (s. auch *Z. angew. Chem.* **1936**, 180).

Nach der Formel von **Langbein**, die für technische Zwecke ausreicht, ist

$$c = (m - 1) \Delta_n + \frac{\Delta_v - \Delta_n}{2}$$

Es bedeuten:

- $m$  Anzahl der Intervalle im Hauptversuch (8);
  - $\Delta_v$  mittlerer Temperaturabfall zwischen zwei Ablesungen des Vorversuches ( $-0.001$ );
  - $\Delta_n$  mittlerer Temperaturabfall zwischen zwei Ablesungen des Nachversuches ( $+0.0033$ );
- somit  $c = +0.021^a$ .

Für  $\Sigma b$  errechnen sich folgende Abzüge:

Verbrennungswärme des Fadens	3.8 mg · 3.9 cal	= 15 cal
Für 25 mg gebildete $H^2SO^4$	25 · 0.73	= 18 cal
Für 20 mg gebildete $HNO^3$	20 · 0.23	= 5 cal
		<u>b = 38 cal</u>

Die gebildete  $H^2SO^4$  und  $HNO^3$  wurde im Verbrennungswasser ermittelt (s. u.). Der Wasserwert des Kalorimeters beim beschriebenen Versuch ist 2650 cal, dazu kommen noch 5 cal für das einpipettierte Wasser.

Demnach

$$H_0 = \frac{2655 (19.243 + 0.021 - 17.092) - 38}{0.8324} = 6883 \text{ cal.}$$

Der „untere“ Heizwert errechnet sich aus dem „oberen“, indem man von diesem die Verdampfungswärme (585 cal) des bei der Verbrennung entstehenden Wassers abzieht. Bei der Elementaranalyse seien 32,8% Wasser ermittelt worden. In der Bombe werden somit bei der Verbrennung von 1.0 g Kohle 0.328 g Wasserdampf niedergeschlagen, während natürlich in der Praxis der Wasserdampf der Rauchgase nicht kondensiert wird. Es sind also  $0.328 \cdot 585$  cal in Abzug zu bringen. Bei dieser Berechnung spielt es gar keine Rolle, ob dieses Wasser von dem Wasserstoffgehalt oder von dem hygroskopischen Wassergehalt der lufttrockenen Kohle stammt. Der untere Heizwert ist also:

$$H_u = 6883 - 0,328 \cdot 585 = 6691 \text{ cal.}$$

Da aber die ursprüngliche Kohle beim Trocknen an der Luft 5% Wasser verlor, ist der untere Heizwert der ursprünglichen Kohle:

$$H_u = 95/100 \cdot 6691 - 0.05 \cdot 585 = 6327 \text{ cal pro Gramm Kohle oder } 6327 \text{ kcal/kg.}$$

**Untersuchung von flüchtigen Treibmitteln.** Sind flüchtige Motoröle (Benzin, Benzol u. dgl.) zu untersuchen, so muß man dafür Sorge tragen, daß vor der Zündung keine Substanz verdampft, nach der Zündung vollständige Verbrennung eintritt. Zu diesem Zweck füllt man die Flüssigkeit in Gelatinekapseln von genau bekanntem Heizwert ein. Die Kapseln werden wie die Pastillen mit einem Baumwollfaden an dem Zünddraht festgebunden.

**Untersuchung von Heizgasen.** Für die Bestimmung des Wärmeeffektes von Heizgasen wird zweckmäßig das Kalorimeter von Junkers benutzt, welches einen kleinen Versuchskessel darstellt, in dem eine durch die Gasuhr gemessene Menge Gas mittels eines Bunsenbrenners verbrannt wird. Das einströmende Gas passiert vorher einen Druckregler. Die das Verbrennungsprodukt abführenden Röhren, welche das Kalorimeter, um den Verbrennungsraum angeordnet, senkrecht durchziehen, werden von einem, stets gleichmäßig fließenden Wasserstrom umspült. Die Temperaturen des ein- und ausströmenden Wassers werden, sobald sich eine konstante Temperaturdifferenz eingestellt hat, gemessen. Auch der Abzugskanal für die Verbrennungsgase enthält ein Thermometer zur Kontrolle, daß die gesamte Verbrennungswärme an das Wasser abgegeben ist.

Wenn G die Anzahl Liter des pro Minute verbrannten Gases, W die Menge des aufgefangenen Wassers in Gramm pro Minute

T die Differenz der Temperaturen des zu- und abfließenden Wassers bedeutet, so ist der Heizwert des Gases:  $H = \frac{W \cdot T}{G}$  cal. Das aus den Verbrennungsgasen kondensierte Wasser (aq) wird gesondert aufgefangen und seine Menge (cm<sup>3</sup>), mit der Verdampfungswärme des Wassers multipliziert, in Abzug gebracht. Es ist dann

$$H = \frac{W \cdot T - 0.6 \text{ aq}}{G} \text{ cal.}$$

Unter Berücksichtigung von Druck (h) und Temperatur (t) des Gases wird bei 15° und 760 mm Barometerstand

$$H = \frac{W \cdot T - 0.6 \text{ aq}}{G} \cdot \frac{273 + t}{288} \cdot \frac{760}{h} \text{ cal.}$$

Hierbei ist der Wasserwert von Kalorimeter + Thermometer vernachlässigt. Will man genauere Resultate erzielen, so eicht man die Apparatur mit reinem trockenem Wasserstoff. Für 18.016 g Wasser als Verbrennungsprodukt werden 68.34 Cal. entwickelt.

### Verbrennungswärmen nach Bunte.

1 kg	verbrannt zu	kcal	1 m <sup>3</sup>	verbrannt zu	kcal
Kohlenstoff	CO <sup>2</sup>	8100			
	CO	2433			
Kohlensäure	CO <sup>2</sup>	2429	CO	1 m <sup>3</sup> CO <sup>2</sup>	8084
Wasserstoff	H <sup>2</sup> O flüss.	33928	H <sup>2</sup>	H <sup>2</sup> O flüss.	3052
	H <sup>2</sup> O dampf.	28557		1 m <sup>3</sup> H <sup>2</sup> O dampf.	2570
Methan	CO <sup>2</sup> +H <sup>2</sup> O fl.	13318	CH <sup>4</sup>	1 m <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> +H <sup>2</sup> O fl.	9527
	CO <sup>2</sup> +H <sup>2</sup> O dpf.	11970		1 m <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> +2 m <sup>3</sup> H <sup>2</sup> O dampf.	8562
Äthylen	CO <sup>2</sup> +H <sup>2</sup> O fl.	11916	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>	2 m <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> +H <sup>2</sup> O fl.	14908
	CO <sup>2</sup> +H <sup>2</sup> O dpf.	11145		2 m <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> +1 m <sup>3</sup> H <sup>2</sup> O dampf.	13939
Acetylen	CO <sup>2</sup> +H <sup>2</sup> O fl.	11914	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup>	2 m <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> +H <sup>2</sup> O fl.	13832
	CO <sup>2</sup> +H <sup>2</sup> O dpf.	11499		2 m <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> +1 m <sup>3</sup> H <sup>2</sup> O dampf.	13350
Benzol	CO <sup>2</sup> +H <sup>2</sup> O fl.	9885	C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> dpf.	6 m <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> +H <sup>2</sup> O fl.	34423
	CO <sup>2</sup> +H <sup>2</sup> O dpf.	9469		6 m <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> +3 m <sup>3</sup> H <sup>2</sup> O dampf.	32978

Verbrennungswärmen von festen und flüssigen Brennstoffen s. Teil III, Verbrennungswärmen.

#### Bestimmung der bei der Verbrennung in der Bombe gebildeten Schwefel- und Salpetersäure.

Nach der Verbrennung läßt man den Sauerstoff der Bombe langsam durch eine mit neutralem Wasserstoffperoxyd beschickte Vorlage entweichen. Man spült den Inhalt der Vorlage und der Bombe (letzteren filtriert) in ein Becherglas. Durch Titration mit 0.1 n-NaOH stellt man den Gesamtgehalt an Salpeter- und Schwefel-

säure fest. Die titrierte Flüssigkeit wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit kochender Chlorbariumlösung versetzt, das Bariumsulfat wie üblich zur Wägung gebracht. In der auf S. 433 beschriebenen Heizwertbestimmung wurden 8.3 cm<sup>3</sup> 0.1-n-NaOH verbraucht und 59.4 mg BaSO<sup>4</sup> gewogen. 59.4 mg BaSO<sup>4</sup> entsprechen 25 mg H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> oder 5.1 cm<sup>3</sup> 0.1 n-NaOH. Für die Salpetersäure verbleiben somit 8.3—5.1 = 3.2 cm<sup>3</sup>, entsprechend 20 mg HNO<sup>3</sup>.

### Die festen Brennstoffe.

Die festen Brennstoffe (Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle und Anthrazit) stammen aus Pflanzen (Cellulose). Während der Torf das Vermoderungsprodukt von Sumpfpflanzen der Jetztzeit ist, verdanken Braun- und Steinkohle ihre Entstehung der Vermoderung vorweltlicher Pflanzen und sind wohl ähnlich entstanden wie heute der Torf.

Als Bestandteile kommen für alle Kohlen in Frage:

1. Die eigentliche organische Substanz, auch Reinkohle genannt,
2. die Mineralsubstanz, auch Asche genannt,
3. Wasser.

Die Reinkohlensubstanz besteht zum größten Teile aus Kohlenstoff. In folgender Tabelle sind Durchschnittszahlen für den Gehalt der Reinkohlen an C, H, O, N und der Heizwert angegeben.

	C	H	O	N	Heizwert
Holz (z. Vergl.)	50%	6%	44%	0.1-0.5%	4500 kcal.
Torf . . . . .	55-65 „	5.5-6 „	30-40 „	1-2 „	5-6000 „
Braunkohle . . . . .	65-70 „	5-6 „	20-30 „	1-2 „	6-7000 „
Steinkohle . . . . .	75-90 „	4.5-5 „	5-18 „	0.5-1.5 „	7-8000 „
Anthrazit . . . . .	95 „	2-3 „	2-3 „	0.1-0.5 „	8-9000 „

Außerdem weisen die Kohlen, durch ihre organische Herkunft bedingt, noch einen Gehalt an Phosphor, dessen Menge meist aber sehr gering ist, und Schwefel auf. Der Schwefel ist zum nur kleinen Teil organisch gebunden, zum größten Teile in Form von Schwefel-eisen (Schwefelkies) vorhanden (später eingedrungen).

### Untersuchung der festen Brennstoffe.

**Probenahme.** Besonderer Wert ist auf die Entnahme einer guten Durchschnittsprobe zu legen. Vgl. S. 426.

Für die Prüfung von festen Brennstoffen ist das Normblatt DIN DVM 3721 maßgebend. Außerdem hat der V.D.I. zusammen mit dem V.D.Ch. eine „Anleitung für die Probenahme und Untersuchung von festen Brennstoffen bei Abnahmeversuchen an Dampfkesseln“ herausgegeben, diese wurde veröffentlicht in der Chem. Fabrik 1935, S. 339.

### Bestimmung des Wassergehaltes.

**Grobe Feuchtigkeit.** Man läßt die gewogene Durchschnittsprobe 48 Stunden ausgebreitet an der Luft liegen und bestimmt den Gewichtsverlust nach dem Zurückwägen. Einwaage meist 100 oder 200 g. Diese lufttrockene Kohle wird zu den meisten Untersuchungen verwendet, besonders zu den Heizwertbestimmungen.

**Hygroskopische Feuchtigkeit.** Man wägt 1 g der lufttrockenen Kohle in einem Wäggläschen ab und trocknet bei 105° etwa zwei Stunden.

**Gesamtwassergehalt.** Dieser wird aus der groben (a) und der hygroskopischen (b) Feuchtigkeit wie folgt berechnet:

$$G = a + b \cdot \frac{100 - a}{100}.$$

Bei Immediatanalysen für Handel und Industrie, für deren Ausführung häufig nur wenige Stunden zur Verfügung stehen, trocknet man 50–100 g des aus dem angelieferten Material gezogenen Durchschnittsmusters 2 Stunden bei 105–110° im Trockenschrank, wägt zurück, pulverisiert einen Teil des getrockneten Materials, trocknet noch einmal kurze Zeit und führt mit diesem Material die Veraschungs- und Verkokungsprobe aus. Man kann die Feuchtigkeit auch bestimmen, indem man den festen Brennstoff mit Xylol destilliert. S. S. 448. Eine weitere Wasserbestimmungsmethode ist beschrieben in der Chem. Fabr. 1935, S. 199.

Neuerdings wird statt der Xylolmethode auch ein Verfahren von Dolch angewandt, das wesentlich einfacher ist. Die Apparatur hiezu liefert Franz Hugershoff G. m. b. H., Leipzig; dieser Firma ist das Verfahren durch Reichspatent geschützt. Nähere Angaben in: Brennstoff-Chemie 1930, Bd. 11, H. 21, S. 429 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1932, S. 266.

**Asche.** 1–2 g des lufttrockenen oder auch des bei 105° getrockneten Materials werden in einem Platintiegel über freier Flamme, besser in einem Platin- oder Quarz- oder Porzellankästchen in einem elektrisch oder mit Gas geheiztem Muffelofen bei 700 bis 800° verascht, indem man die Temperatur allmählich steigert. Die Veraschung ist beendet, wenn in der Asche keine schwarzen Pünktchen mehr sichtbar sind. Um ein Verstäuben des Kohlepulvers zu vermeiden, bedeckt man das Veraschkästchen zu Anfang mit einem Glimmerplättchen. Steht ein elektrischer Tiegelofen zur Verfügung, so kann die Einwaage für die Aschenbestimmung gespart werden, wenn man den Kokskuchen von der Verkokungsprobe im Tiegel verascht. (Ofen schief stellen, Teer vom Deckel abbrennen!)

Häufig wird auch die Bestimmung des Ascheschmelzpunktes verlangt. Man erhitzt eine kleine Menge der Asche auf der breitgeklopften Lötstelle eines Platin-Platinrhodiumelementes bis zum Schmelzen und liest in diesem Augenblick an dem angeschlossenen Drehspulinstrument die Temperatur ab. Siehe auch „Die Wärme“

1931, Bd. 54, S. 255; 1933, Bd. 56, S. 367 und Gas- u. Wasserfach 1928, S. 97f.

**Verkokungsprobe. (Bestimmung des Gas- und Koksgehaltes.)**

Das Bochumer Verfahren ist das heute allein übliche, auch das zur Zeit noch in Arbeit befindliche Normblatt DIN DVM 3725 schreibt dieses als Konventionsverfahren vor. Verwandt wird hier ein Tiegel mit einem Bodendurchmesser von 22 mm, einer Höhe von 37 mm, 33 mm oberem Durchmesser und übergreifendem Deckel, der in der Mitte ein Loch von 2 mm besitzt. Der Tiegel soll sich ca. 6 cm über der Brennermündung in der oberen Zone der 18 cm hohen Oxydationsflamme befinden. Man erhitzt so lange, bis aus der Deckelöffnung keine brennbaren Gase mehr entweichen.

Das Gewicht des Rückstandes ist die Koksausbeute bzw. der Koks. Dieser setzt sich zusammen aus dem Reinkoks bzw. fixem Kohlenstoff und der Asche. Der Gewichtsverlust (abzüglich der hygroskopischen Feuchtigkeit) entspricht der Menge der flüchtigen Bestandteile. Nach der Beschaffenheit der Flamme unterscheidet man Kohlen mit langer und kurzer Flamme, je nachdem die flüchtigen Bestandteile über oder unter 25% liegen.

Nach dem Aussehen des Kokskuchens unterscheidet man nach Schondorff:

**Beschaffenheit des Kokskuchens:**

1. Sandkohle, überall oder doch bis nahe zum Rande locker.
2. Gesinterte Sandkohle, fest gesintert, nur in der Mitte locker.
3. Sinterkohle, überall fest gesintert.
4. Backende Sinterkohle, grau und fest, knospenartig aufbrechend.
5. Backkohle, glatt, metallglänzend und fest.

Bei der Backkohle berücksichtigt man die Größe der Volumzunahme des Kokskuchens.

Braunkohlen sind z. B. gasreiche, anthrazitische Kohlen gasarme Sandkohlen. Flammkohlen sind gasreiche, Magerkohlen gasarme Sinterkohlen. Schmiedekohlen sind Backkohlen, die Gaskohlen meist backende Sinterkohlen. Das rheinisch-westfälische Kohlensyndikat unterscheidet zwischen Fettkohlen, Gas- und Gasflammkohlen und Eß- und Magerkohlen. Die einzelnen Sorten werden wieder nach Korngröße und Stückgehalt eingeteilt.

Berechnung der Analysen. Für die Rohanalyse (Immediatanalyse) werden die Ergebnisse stets auf das feuchte Material umgerechnet. Wurde lufttrockenes Material für die Koksbestimmung verwandt, so ist von dem Gewicht der ausgetriebenen Gase das des hygroskopischen Wassers in Abzug zu bringen, um die Menge der flüchtigen Bestandteile zu erhalten. Zur Beurteilung einer Kohle für ihre Verwendbarkeit für industrielle Feuerungen genügen alsdann meist folgende Angaben: Feuchtigkeit (= Gesamtfeuchtigkeit), Asche (= mineralische Bestandteile), Reinkoks (= Koksausbeute - Asche), Gas (= flüchtige Bestandteile). Bei dem Koks sind stets

noch nähere Angaben über die Beschaffenheit desselben zu machen. Reinkoks + Gas ergeben den Gehalt des Brennstoffes an Reinkohle.

Gas- und Zechenkoks wird ebenfalls nach den obigen Methoden untersucht.

Bei Zechenkoks wird auch Wert gelegt auf die Bestimmung des Zündpunktes und der Reaktionsfähigkeit. Zeitschr. für angew. Chemie 1926, S. 132 bringt einen ausführlichen Bericht über die Methoden.

Häufig ist es auch von Wichtigkeit, einen Anhaltspunkt über die Härte des Koks zu haben, hierzu leistet eine Koksprüftrommel gute Dienste.

### Elementaranalyse.

Zur Elementaranalyse wird nur das lufttrockene Material verwendet. Der Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit wird in einer besonderen Probe ermittelt.

**Kohlenstoff und Wasserstoff.** Die Bestimmung erfolgt nach den Regeln der Elementaranalyse s. S. 398. Es ist besonders zu beachten, daß die festen Brennstoffe außer C und H noch S und N enthalten. Die Verbrennung kann auch im Sauerstoffstrom nach Dennstedt erfolgen. S. S. 399.

**Stickstoff.** Nach der Methode von Kjeldahl (s. S. 401) werden zu niedere Werte erhalten. Richtige Werte erhält man nach Terres (Journ. f. Gasb. Wasservers. Bd. 62, 171 [1919]) und Fritsche (Brennstoffchemie, 2. Bd. 361, 377 [1921]). Fritsche modifiziert die Methode von Dumas (s. S. 400), indem er die Verbrennung in einem Sauerstoff-Kohlendioxidstrom ausführt. Die Kohlensäure wird in einem Kippschen Apparat entwickelt, der Sauerstoff durch langsames Erhitzen von Kaliumchlorat, welches sich in einem Porzellanschiffchen (ca. 15–20 g) in einem 16–18 cm langen Stück Verbrennungsrohr, welches zwischen Kippapparat und Verbrennungsrohr angebracht ist, befindet. Das Verbrennungsrohr wird wie bei der üblichen Dumasmethode gefüllt. Nur wird die endständige Kupferspirale etwas länger (12–15 cm) gewählt. Ferner folgt auf die Kupferoxyd-Substanzmischung noch eine ca. 2 cm lange reduzierte Kupferspirale. Das Verbrennungsrohr wird zunächst durch Einleiten von Kohlensäure von Luft befreit. Alsdann entwickelt man aus dem Kaliumchlorat durch Erhitzen einen langsamen Sauerstoffstrom, während man gleichzeitig mit dem Erhitzen der Substanz beginnt. Die Verbrennung ist beendet, wenn die Indikatorspirale schwarz zu werden beginnt. Im übrigen sind dieselben Vorsichtsmaßregeln wie bei der Dumasmethode anzuwenden.

**Schwefel.** Die gebräuchlichste Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels ist die von Eschka. 1 g der feingepulverten Kohle wird in einem offenen Platintiegel mit 2 g Eschkamischung (2 Teile MgO + 1 Teil Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>) gut durchgemengt und 3 Stunden

In einer Muffel oder über einem Bunsenbrenner erhitzt, wobei man zu Beginn der Erhitzung die Flamme möglichst klein hält. Alsdann gibt man den Inhalt des Tiegels in ein Becherglas, spült gut mit Wasser aus, setzt Bromwasser zu und kocht auf. Darauf säuert man mit Salzsäure eben an, vertreibt das überschüssige Brom durch Kochen, filtriert und fällt mit Chlorbarium. 1 Teil  $\text{BaSO}_4 = 0,1373$  Teile S.

Die Methode liefert gute Resultate, wenn der Brennstoff keine größeren Mengen organisch gebundenen Schwefel enthält. Bei Koks ist sie z. B. immer anwendbar.

Anderenfalls bedient man sich der Methode von Brunck, indem man 1 g des Brennstoffes mit 2 g chemisch reinem Kobaltoxyd und 1 g Soda gemischt in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrom verbrennt. Die Verbrennungsgase leitet man durch Volhard-Fresenius'sche Vorlagen (siehe S. 518), die mit hypobromithaltiger Sodalösung oder ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung beschickt sind. Zum Schluß wird der Inhalt des Schiffchens mit verdünnter Sodalösung ausgelaugt, vom Ungelösten abfiltriert, das Filtrat mit dem Inhalt der Vorlagen in ein Becherglas gegeben und wie oben bei der Eschkamethode verfahren.

Den unverbrannten Schwefel bestimmt man in der Asche, indem man 1 g derselben (durch Veraschung einer größeren Menge des Brennstoffs erhalten) nach Eschka aufschließt. Aus der Differenz des Gesamt- und unverbrennlichen Schwefels ergibt sich der Gehalt an verbrennlichem Schwefel. Letzterer kann auch bei der Elementaranalyse nach *D e n n s t e d t* (vgl. S. 399), ermittelt werden. Desgleichen kann der verbrennliche Schwefel sehr bequem bei der Bestimmung des Heizwertes gefunden werden (siehe S. 436).

**Sauerstoff.** Den Gehalt an Sauerstoff ermittelt man nach der Bestimmung aller anderen Bestandteile aus der Differenz zu 100%. Meist wird der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt (O + N) zusammen aus der Differenz zu 100 berechnet.

#### **Angaben über die Zusammensetzung und Heizwerte von festen Brennstoffen verschiedener Herkunft.**

Die nachfolgenden Tabellen (n. S.) sind dem von *M o h r* verfaßten Kapitel über Brennstoffe in *U l l m a n n s* Enzyklopädie der technischen Chemie entnommen. Die Zahlenwerte für Rohkohlen dürfen nicht verallgemeinert werden. Sie gelten nur für diese einzeln untersuchten Proben. Dagegen sind die für Reinkohle angegebenen Werte für Kohlen der betreffenden Herkunft charakteristisch. Vgl. auch Teil III, Verbrennungswärmen.

**Bewertung der festen Brennstoffe.** Der Untersuchung der festen Brennstoffe kommt heute eine größere Bedeutung denn je zu, da sie dem Käufer das einzige Mittel zur Bewertung derselben an die Hand gibt. Am zuverlässigsten ist die Bestimmung des Heizwertes. Bei Kohlen derselben Herkunft genügt bei wiederholter Untersuchung, wenn der Heizwert einmal bestimmt wurde, die Bestimmung des Feuchtigkeits-, Aschen- und Gasgehaltes.

## Die flüssigen Brennstoffe <sup>1)</sup>.

**Flüssige Brennstoffe aus Erdöl.** Erdöl (Rohöl, Naphtha) besteht aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe  $C_nH_{2n+2}$  (Amerika bes. Pennsylvanien) und der Naphthenreihe  $C_nH_{2n}$  (Rußland). In der Mitte zwischen beiden stehen rumänische und galizische Öle. Spez. Gewicht der verschiedenen Rohölsorten 0,80–0,96, Flammpunkt zwischen 15 und 120°. Heizwert im Mittel 10500 WE/kg. Elementarzusammensetzung im Mittel 84% C, 12% H, 1% O. Schwefelgehalt gering, am höchsten (2–3%) bei den Texas- und kalifornischen Ölen.

Außer dem Rohöl werden seine Verarbeitungsprodukte als flüssige Brennstoffe verwandt. Bei der Destillation des Rohöls erhält man im allgemeinen 4 Fraktionen: Benzin, Leuchtöl (Petroleum), Gasöl (Mittelöl) und Schmieröl. Als Rückstand (etwa 50% des Rohöls) bleibt Masut.

**Benzin.** Spez. Gewicht der verschiedenen Handelsorten (Gasolin, Automobilbenzin, Ligroin, Schwerbenzin) schwankend, zwischen 0,65 und 0,75. Flammpunkt sehr niedrig. Nach Holde bei einer Siedegrenze des Benzins von 50–60° unter –58°, von 80–100° unter –22°, und von 100–150 unter +10°. Mittlere chemische Zusammensetzung 85,1% C, 14,9% H. Heizwert rd. 10000 WE/kg.

**Petroleum (Steinöl).** Spez. Gewicht 0,79–0,82. Der Flammpunkt darf nach gesetzlicher Vorschrift in Deutschland nicht unter +21° C liegen. Mittlere chemische Zusammensetzung 85,28% C, 14,12% H und 0,6% O + N. Heizwert rd. 10000 WE/kg.

**Gasöl (Blauöl, Grünöl).** Spez. Gew. 0,85–0,88. Flammpunkt je nach Herkunft 50–110°. Viskosität bis 20° 1,2–3 Englergrade. Mittlere chemische Zusammensetzung 86,2% C, 12,65% H, 0,1% O + N. Heizwert rd. 10000 WE/kg.

**Erdölrückstände (Masut, Astatki, Pacura).** Spez. Gew. 0,89–0,98. Flammpunkt 70 bis über 140°. Viskosität b. 20° 6–10 Englergrade. Mittlere chem. Zusammensetzung 86,9% C, 12,5% H, 1,2% O + N. Heizwert 10700 WE/kg.

**Flüssige Brennstoffe aus Steinkohlenteer.** Steinkohlenteer (Horizontalofen-, Vertikalofen-, Kammerofen- und Koks-ofenteer). Spez. Gew. 1,1–1,2. Wassergehalt 2–5%. Flammpunkt zwischen 40 und 100°. Heizwert 8100–8700 WE/kg. Durch fraktionierte Destillation zerlegt man den Teer in Leichtöl (bis 170° C), Mittelöl (bis 230° C), Schweröl (bis 270° C), Anthracenöl (bis 320° C) und Pech als Rückstand.

**Benzol.** Hauptbestandteil des Leichtöls. Man unterscheidet: Handelsbenzol I, 90er Benzol (90% gehen bis 100° C über). Spez. Gew. 0,880–0,883. Flammpunkt –15° C.

<sup>1)</sup> Vgl. L. Schmitz, Die flüssigen Brennstoffe. (Berlin: Julius Springer 1919.)

Herkunft und Bezeichnung des Brennstoffs	100 Tle. Rohkohle enthalten Tle.;					100 Tle. Rein- kohleenthalt. Tle.;			100 Tle. Keink- ergeben Tle.		Verbr-n- ungszahl v. 1 kg Keink- kohle WE				
	Wasser	Asche	Rein- kohle	C	H	O + N	S	Heizw. v. 1 kg Rohk W. E.	Koks- stoff	Flucht- brennd. Be- stand.					
												O	H	O + N	S
<b>Steinkohlen.</b>															
Rheinland-Westfalen															
Mathias Stinnes .....	3.7	9.2	87.1	74.3	4.6	6.8	1.4	7117	85.3	5.2	7.8	1.6	67.3	32.7	8481
Constantin d. Große .....	0.9	3.1	96.0	83.2	5.0	6.3	1.5	7079	86.7	5.2	6.6	1.5	74.4	25.6	8596
Mont Cenis .....	3.3	8.0	88.7	75.4	4.6	7.6	1.1	7074	85.0	5.2	8.5	1.3	67.9	32.1	8281
Rosenblumendelle .....	0.5	6.2	93.3	84.6	3.9	3.4	1.4	7802	90.6	4.2	3.7	1.5	88.2	11.8	8600
Anthrazit Kohlscheid .....	0.9	3.4	95.7	88.5	3.5	3.3	0.4	8047	92.5	3.7	3.4	0.4	94.8	5.2	8614
Steinkohlenkoks .....	0.8	9.1	90.1	86.9	0.7	1.3	1.2	7054	96.4	0.8	1.4	1.4	99.5	0.5	7875
<b>Oberschlesien</b>															
Emanuelsegen .....	7.5	5.8	86.7	68.6	4.5	13.2	0.4	6352	79.1	5.2	15.2	0.5	61.1	38.9	7659
Brandenburg .....	3.7	2.6	93.7	79.0	4.8	9.3	0.6	7429	84.3	5.1	10.0	0.6	65.7	34.3	8229
<b>England</b>															
Yorkshire Nearfield .....	7.7	7.3	85.0	69.8	4.6	9.4	1.2	6588	82.1	5.4	11.0	1.5	62.3	37.7	8088
Northumberland Worlton ..	3.6	6.3	90.1	75.8	5.2	8.2	0.9	7242	94.2	5.7	9.2	0.9	70.8	29.2	8376
<b>Braunkohlen.</b>															
Mark Fürstenwalde .....	51.2	4.8	44.0	29.7	2.3	11.3	0.7	2373	67.6	5.1	25.8	1.5	46.8	53.2	6367
Sachsen-Altenburg, Meusel- witz, Vereinsglück .....	54.1	3.9	42.0	29.7	2.5	8.7	1.1	2494	70.4	5.9	21.1	2.6	40.8	59.2	7031
Niederlausitz, Costebrau ..	56.0	3.0	41.0	27.4	2.1	11.3	0.2	2102	66.7	5.1	27.6	0.6	56.6	43.4	6228
Schacht Pechglanzkohle (Böhmen) .....	8.3	5.4	86.3	65.9	7.1	9.8	3.5	7029	76.3	8.3	11.3	4.1	25.4	74.6	8652
<b>Braunkohlenbröckts.</b>															
Niederlausitz Ise .....	14.2	5.8	80.0	54.1	3.9	21.0	1.0	4749	67.6	4.9	26.2	1.3	43.0	57.0	6307
Hessen Ihringhausen .....	15.9	14.9	69.2	48.0	4.4	13.2	3.6	4533	69.3	6.4	19.1	5.2	41.6	58.4	7025
<b>Torf und Holz.</b>															
Mark Preßtorf .....	21.9	13.3	64.8	37.2	3.4	23.7	0.5	3049	57.4	5.3	36.5	0.8	34.9	65.1	5187
Birkenholz lufttrocken .....	13.2	0.4	86.4	42.8	5.3	38.3	—	3726	49.5	6.1	44.4	—	11.2	88.8	4733

**Handelsbenzol II**, 50er Benzol. Spez. Gew. 0·875—0·877. Flamm-  
punkt  $-9\cdot5^{\circ}\text{C}$ .

**Handelsbenzol III** (gereinigtes Toluol). Spez. Gew. 0·870 bis  
0·872. Flamm-  
punkt  $+5^{\circ}\text{C}$ .

**Handelsbenzol IV** (gereinigtes Xylol). Spez. Gew. 0·872 bis  
0·876. Flamm-  
punkt  $+21^{\circ}\text{C}$ .

**Handelsbenzol V** (gereinigte Solventnaphtha I). Spez. Gew.  
0·890—0·880. Flamm-  
punkt  $+21^{\circ}\text{C}$ .

**Handelsbenzol VI** (gereinigte Solventnaphtha II). Spez. Gew.  
0·890—0·910. Flamm-  
punkt  $+28^{\circ}\text{C}$ .

**Handelsschwerbenzol**. Spez. Gew. 0·920—0·945. Flamm-  
punkt  $+47^{\circ}\text{C}$ .

**Teeröl**. Teeröle finden vielfach als Heizöle Verwendung. Vis-  
kosität: bei gew. Temperatur dünnflüssig (bei  $20^{\circ}\text{1}\cdot3-1\cdot4$  Englergr.)  
Spez. Gew. 1,05 im Mittel.  
Flamm-  
punkt nicht unter  $65^{\circ}$ , meist  $75-85^{\circ}$ .  
Wassergehalt nicht über  $1\%$ .  
Schmutzgehalt nicht über  $0,2\%$ .  
Aschengehalt nicht über  $0,05\%$ .  
Unterer Heizwert 8800—9200 WE/kg.

**Naphthalin**. Naphthalin findet in letzter Zeit vielfach als  
Brennstoff Verwendung. Durch Erwärmung auf  $80^{\circ}$  wird es flüssig  
und kann alsdann wie jeder andere flüssige Brennstoff behandelt  
werden. Spez. Gew. 1·15. Flamm-  
punkt  $80^{\circ}\text{C}$ , Siedepunkt 216 bis  
 $218^{\circ}\text{C}$ , Heizwert 9600 WE/kg.

**Flüssige Brennstoffe aus Braunkohlenteer**. Als Heizöle  
finden die Verarbeitungsprodukte desselben, Solaröl, Paraffinöl und  
Kreosotöl Verwendung.

	Spez. Gew.	Flamm- p.	Viskosität bei $20^{\circ}$ Englergr.	Heizwert
Solaröl . . . .	0·83	45-50°		10000 WE/kg
Paraffinöl . . .	0·905-0·920	115-125	2·0-2·6	9750 „ „
Kreosotöl . . .	0·94 -0·98	90°	1·8	8700 „ „

**Spiritus**. Heizwert 6362 WE/kg. Wird als Brennstoff fast  
nur in Mischung mit Benzol angewandt.

### Untersuchung der flüssigen Brennstoffe.

Über Probenahme siehe S. 429 ff.

**1. Spez. Gewicht**. Dieses bestimmt man am einfachsten  
mittels Aräometer (im Handel sind amtlich geeichte Normalthermo-  
aräometer für leichtere, mittlere und schwere Mineralöle zu be-  
kommen) oder der Mohr-Westphalschen Waage (s. Teil III, S. 106).

Liegen nur geringe Mengen Öl zur Untersuchung vor, so bedient man sich des Pyknometers. Die Bestimmung erfolgt bei einer Temperatur von 15° C. Für jeden Grad Unterschied gegen 15° C werden 0.0007 (für Öle oberhalb 0.900:0.0006) zu- oder abgezählt.

**2. Flammpunkt (Brennpunkt).** Diese Bestimmung dient zur Kennzeichnung der Feuergefährlichkeit eines flüssigen Brennstoffes. Sie beruht darauf, die Temperatur festzustellen, bis zu der das Öl erwärmt werden muß, damit die entweichenden Dämpfe mit der Luft ein explosives Gemisch bilden. Für Öle bis zu einem Flamm- punkt von 70° benutzt man den Aabelschen Prober, der auch für zollamtliche Prüfungen vorgeschrieben ist. Für höher flammende Öle benutzt man sehr viel den Flammpunktsprüfer nach Schlüter. Als Schiedsapparat ist zur Zeit aber ausschließlich gültig der Apparat nach Marcusson.

Dieser besteht aus einem Tiegel von 2 mm Wandstärke, einer lichten Weite von 40 mm bei einer äußeren Höhe von 42 mm mit zwei inneren Strichmarken im Abstände von 10 bzw. 15 mm von der oberen Tiegelkante. Der Tiegel befindet sich in einer Sandbad- schale, welche durch einen Schirm gegen Luftzug geschützt ist. Am Rande derselben befindet sich das Gaszuführungsrohr mit Brennerdüse. Genauere Anweisungen sind den Apparaten bei- gegeben.

Zur Ausführung der Untersuchung wird der Tiegel bei Zylinder- ölen bis zur unteren, bei allen anderen Ölen bis zur oberen Strich- marke gefüllt. Alsdann erhitzt man mit Hilfe eines Regulierbrenners derart, daß der Temperaturanstieg bei Maschinenölen von 120° C ab, bei Zylinderölen von 220° C ab 3—5° C minütlich beträgt. Nach jedem Grad Temperaturerhöhung schwenkt man die Zündflamme, die auf eine Länge von 10 mm eingestellt ist auf die Oberfläche (nicht länger als 2 Sekunden). Die Temperatur, bei welcher die Öldämpfe erstmalig an der Zündflamme entflammen, ist der Flamm- punkt. An die Bestimmung des Flammpunktes schließt sich un- mittelbar die des Brennpunktes an. Diese besteht darin, daß man das Öl so lange weiter erhitzt, bis es nach der Entfernung der Zündflamme weiterbrennt.

**3. Stockpunkt. (Kältepunkt, Erstarrungspunkt.)** Man füllt das Öl mit Hilfe einer Pipette in ein Reagenzglas von ca. 15—18 cm Länge und 4 cm lichter Weite, welches in 4 cm Höhe vom Boden eine Marke besitzt, bis zu dieser Marke ein. Das Reagenzglas wird durch einen Korken, durch dessen genau zentrale Bohrung ein Kältethermometer geführt ist und welches so in das Öl ein- taucht, daß sich das obere Ende der Quecksilberkugel mindestens 2 mm unter der Oberfläche des Öles befindet, verschlossen. Darauf stellt man das Reagenzrohr senkrecht in eine Kältemischung (über Bereitung derselben s. Teil III). Man nimmt es von Zeit zu Zeit aus der Kältemischung heraus und beobachtet die Tem- peratur. Zeigt sich beim leichten Neigen keine sofort sichtbare Be- wegung des Öles mehr, so gilt die betreffende Temperatur als Stock- punkt. Weitere Angaben in dem Normblatt DIN DVM 3662.

4. Viskosität (Zähflüssigkeit). Man füllt das Gefäß A (siehe Fig. 22) mit dem zu untersuchenden Öl, daß die an den Seitenwänden angebrachten Marken c bei der in Frage kommenden Temperatur gerade noch sichtbar sind. Mittels des Heizbades B, welches mit Wasser gefüllt ist und mit einem verstellbaren kranzförmigen Brenner geheizt werden kann, stellt man auf die gewünschte Temperatur ein. Nun gibt man durch Hochziehen des Kugelstabes b die Ausflußöffnung a frei und läßt 200 cm<sup>3</sup> des Öles in ein darunter gestelltes Meßgefäß C fließen. Die Ausflußzeit wird mittels einer Stoppuhr genau bestimmt. Die dafür erhaltene Zahl rechnet man in Sekunden um

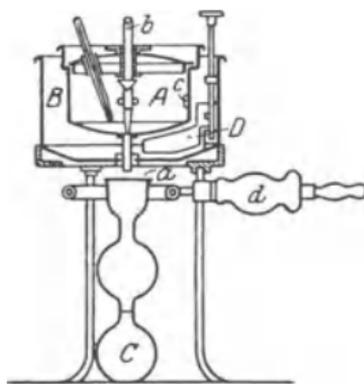


Fig. 22.

und dividiert durch die Zahl, welche man erhält, wenn man 200 cm<sup>3</sup> Wasser bei 20° C ausfließen läßt. Diese Zahl, die in der Regel 50—52 Sekunden beträgt, ist aus dem jedem Apparat beigefügten Eichschein zu entnehmen. Man bestimmt die Viskosität meist bei 20 und 50°. Die Bestimmung bei 80° empfiehlt sich deshalb, weil diese Temperatur der in der Düse des Dieselmotors herrschenden entspricht.

Falls nur kleine Ölmengen zur Untersuchung zur Verfügung stehen, eignet sich sehr gut das Vogel-Ossag-Viskosimeter, für das nur ca. 15 cm<sup>3</sup> Öl benötigt werden. (S. Zeitschr. f. angew. Chem. 1926, S. 1451.)

In England benutzt man ein Viskosimeter nach Redwood und in Amerika ein solches nach Sayboldt. Bei beiden Apparaten wird nicht wie bei Engler der Quotient von Öl- und Wasserausflußzeit, sondern lediglich die Ausflußzeit des betreffenden Öles angegeben. Es ist dies ein bedeutender Nachteil gegenüber der Englermethode, denn bei dieser kompensieren sich die Fehler, die durch kleine Abweichungen in der Abmessung des Apparates entstehen, ziemlich weitgehend, da der Fehler sowohl bei der Bestimmung mit Wasser als auch mit Öl sich nach derselben Richtung auswirkt und somit bei der Division verschwindet. Aus diesem Grund ist es weiter nicht verwunderlich, daß die verschiedenen Literaturangaben über die

Umrechnung von Englergraden in die Ausflußzeiten der Apparate von Redwood und Sayboldt nicht ganz übereinstimmen.

Nachstehend ist eine Umrechnungstabelle von Engler-Höfer wiedergegeben. Es bedeuten: E = Englergrade; R = Ausflußzeit Redwood; S = Ausflußzeit Sayboldt.

E	R	S	E	R	S	E	R	S
1,2	32	36,1	2,4	67,7	79,0	4,5	129,5	152
1,4	38	43,3	2,6	73,5	86,0	5,0	144	169,5
1,6	43,7	50,4	2,8	79,5	93,3	6,0	173	204
1,8	49,7	57,5	3,0	85,5	100,5	7,0	202	239
2,0	55,6	65,0	3,5	100	117,5	8,0	231	273
2,2	61,9	71,7	4,0	115	135	9,0	261	308

Oberhalb 9 E sind die 3 Skalen proportional und es gilt

$$R = 29,0 E; \log R = 1,4624 + \log E$$

$$E = 0,0345 R; \log E = 0,5376 - 2 + \log R$$

$$S = 34,2 E; \log S = 1,5340 + \log E$$

$$E = 0,0292 S; \log E = 0,4660 - 2 + \log S$$

Mit dem Viskosimeter von Höppler wird direkt die absolute Zähigkeit festgestellt. Eine Kugel fällt in einem in einem Winkel von 80° aufgestellten Fallrohr. Es wird die Fallzeit beobachtet, die in verschiedenen Apparaten weit besser übereinstimmt wie die Ausflußzeit der Ausflußviskosimeter. Zu beziehen ist das Instrument als exaktes wissenschaftliches Modell und als billigeres Industriemodell mit ebenfalls ausreichender Genauigkeit durch Gebr. Haake, Medingen bei Dresden. Nähere Beschreibung in der Chem.-Ztg. 1933 S. 62 und 723.

**5. Siedeanalyse.** Sie wird in dem Apparate von Engler-Ubbelohde (siehe Fig. 23) ausgeführt. Dieser besteht aus einem Englerkolben (s. Fig. 23), der mit einem Kühler und einer Anzahl von genau graduierten Vorlagen versehen ist. Der Kolben steht in einem Luftbade. Die Erhitzung erfolgt mit einem Bunsenbrenner, der mit einer Feineinstellung versehen ist. Für die Bestimmung wendet man 100 cm<sup>3</sup>, bei hochsiedenden Ölen 80 cm<sup>3</sup> an. Sobald der erste Tropfen vom Kühlerende abfällt, wird der Siedebeginn abgelesen. Die Destillation wird so geleitet, daß pro Sekunde 2 Tropfen Destillat übergehen. Ein am Apparat angebrachtes Pendel c, welches halbe Sekunden schlägt, erleichtert die Regulierung der Destillationsgeschwindigkeit. Die Vorlagen werden gewechselt, wenn die Temperaturen von 150°, 200°, 250°, 275° und 300° erreicht sind. Die übergegangenen Destillatmengen werden abgelesen. Wasserhaltige Öle müssen vorher mit Chlorcalcium entwässert werden, da sonst heftiges Stoßen eintritt.

Für Siedeanalysen von Teer verwendet man den Apparat von Senger (Journ. f. Gasb. Wasservers. 1902, S. 841), für Siedeanalysen von Benzol und Teerölen den Apparat von Krämer und Spilker (Muspratts Chemie, 4. Aufl. Bd. 8, S. 34).

**6. Wassergehalt.** Diesen ermittelt man in flüssigen Brennstoffen (mit Ausnahme von Teer) nach der Methode von Hofmann-Marcusson, indem man 100–200 ccm des Öles mit der gleichen Menge mit Wasser gesättigten Xylols mischt und die Mischung nach Zusatz von Bimssteinstückchen unter Erhitzen mit einer Bunsenflamme (oder Ölbad) destilliert. Das Destillat wird in einem unten verjüngten Zylinder aufgefangen, in dessen unterem Teil sich das mit dem Xylol übergehende Wasser sammelt und nach kurzem

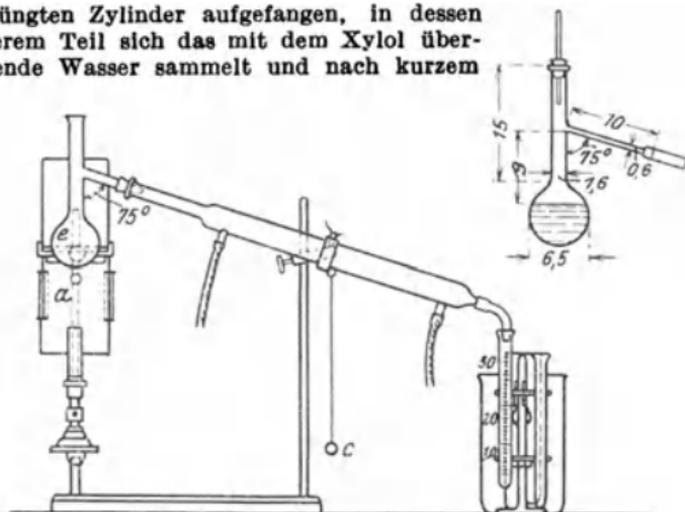


Fig. 23.

Erwärmen scharf abgelesen werden kann. Man destilliert so lange, bis das übergehende Xylol durch Wasser nicht mehr milchig getrübt erscheint.

Den Wassergehalt von Teer bestimmt man nach der Methode von Bech (Chem.-Ztg. Bd. 33, 952, 1909).

**7. Schmutzgehalt (Unlösliches).** Man löst 5–10 g der gut durchgeschüttelten Ölprobe in 100–200 g Benzol oder Xylol und filtriert durch ein bei 105° getrocknetes und gewogenes Filter. Die Verunreinigungen bleiben auf dem Filter. Nach gutem Auswaschen wird das Filter getrocknet und zurückgewogen.

**8. Asche.** 10–20 g des Öles werden in einem Porzellantiegel oder Platinschale erhitzt, bis das Öl zu brennen beginnt. Man erhitzt so lange, bis alles Flüssige verbrannt ist. Der kohlige Rückstand wird mit stärkerer Flamme verascht und die Asche endlich gewogen.

**9. Schwefelgehalt.** Diesen kann man bei der Heizwertbestimmung in der kalorimetrischen Bombe ermitteln (siehe S. 436). Bei Ölen, die auf einer Lampe mit Docht brennen, wendet man das Verfahren von Heußler und Engler an, indem man in einer geeigneten Lampe eine bestimmte Menge des Öles verbrennt, die Verbrennungsgase durch Bromlösung oder alkalische Wasserstoff-

superoxydlösung leitet und die gebildete Schwefelsäure in bekannter Weise bestimmt (vgl. S. 437).

**10. Alkoholgehalt.** Die Feststellung desselben spielt seit dem Spritbeimischungszwang zu den Brennstoffen eine große Rolle. Man bestimmt ihn (einschließlich des Wassers) durch Schütteln mit der doppelten Menge Wasser und Messen des Kohlenwasserstoffrestes.

**11. Heizwert.** Vgl. S. 433.

### **Gasförmige Brennstoffe.**

Die hauptsächlichsten gasförmigen Brennstoffe wurden durch den Deutschen Normenausschuß in sehr übersichtlicher Weise auf dem Normblatt DIN 1340 zusammengestellt, dem der folgende Auszug entnommen ist.

#### **Brennbare technische Gase.**

DIN  
1340<sup>1)</sup>

##### *Gase aus festen Brennstoffen*

durch Entgasung

Schwelgase: Holz-, Torf-, Braunkohlen-, Steinkohlen- und Schieferschwelgas.

Destillationsgase: Holzgas, Torfgas, Braunkohlengas, Steinkohlengas (Koksogengas).

durch Vergasung

Schwachgase: Gichtgas, Generatorgas, Mondgas.

Wassergase: Wassergas, Kohlenwassergas.

##### *Gase aus flüssigen Brennstoffen*

durch Verdampfung

Kaltluftgase: Benzin-Luftgas, Benzol-Luftgas.

durch Zersetzung bei höheren Temperaturen

Spaltgase: Ölgas, Fettgas, Blasengas.

##### *Naturgase*

Entstehen ohne technische Einwirkung

Methangase: Erdgas, Methangas, Faulschlammgas.

##### *Gase aus Nichtbrennstoffen*

Ohne unmittelbare Verwendung von festen oder flüssigen Brennstoffen

Karbidgase: Azetylen.

Wasserstoff.

Das Normblatt enthält noch Angaben über die Verbrennungswärme und die Entstehung dieser Gase, außerdem allgemeine Betriebsbezeichnungen.

<sup>1)</sup> Wiedergabe erfolgt mit Genehmigung des Deutschen Normenausschusses. Verbindlich ist die jeweils neueste Ausgabe des Normblattes im DIN-Format A4, das durch den Beuth-Verlag, G. m. b. H., Berlin S 14, zu beziehen ist.

**Verbrennung technischer Gase mit theoretischer Luftmenge.**

Art des Gases	Leuchtgas	Steinkohlen- gas	Kokereigas	Städtgas Normengas	Steinkohlen- wassergas	Öl- karburiertes Wassergas	Generatorgas	
Verbrennungswärme kcal/Nm <sup>3</sup> (oberer Heiz- wert .....	5900	5500	4650	4300	3100	3970	1280	
Heizwert (unterer) kcal/ Nm <sup>3</sup> .....	5260	4900	4130	3830	2800	3620	1215	
Gaszusammen- setzung	CO <sup>2</sup> %	2	2.0	2.1	4.0	5.0	6.0	5.9
	SKW %	4	3.5	2.1	2.0	0.2	3.8	—
	CO %	8	8.5	6.2	21.5	34.5	33.5	28.5
	H <sup>2</sup> %	50	52.5	53.3	51.5	48.5	44.5	12.8
	CH <sup>4</sup> %	34	30.0	25.0	17.0	5.5	8.0	0.3
N <sup>2</sup> %	2	3.5	11.3	4.0	6.3	4.2	52.5	
Spez. Gewicht (Luft = 1)	0.41	0.40	0.41	0.47	0.54	0.58	0.88	
Sauerstoffbedarf /m <sup>3</sup> Gas	1.15	1.06	0.893	0.795	0.534	0.72	0.21	
Luftbedarf (Mindest- menge) m <sup>3</sup> .....	5.50	5.09	4.27	3.81	2.55	3.45	1.01	
Rauchgasmenge feucht m <sup>3</sup>	6.23	5.80	4.98	4.45	3.14	4.08	1.81	
Rauchgasanalyse	CO <sup>2</sup> %	9.0	8.8	8.0	10.9	14.5	14.5	19.2
	H <sup>2</sup> O %	20.9	21.2	22.0	20.6	19.1	17.6	7.4
	N <sup>2</sup> %	70.1	70.0	70.0	68.5	66.4	67.9	73.4
Grenztemperatur °C ....	1980	1970	1940	1960	2100	1950	1640	
Bruttonutzereffekt	1000%°	57	57	58	57.5	58.5	58.5	44.5
	100%°	96	96	96	96	96	96	95

**Wahre und mittlere spezifische Wärmen von verschiedenen Gasen und Wasserdampf bei konstantem Druck bezogen auf 1 cbm Gas (nach Neumann, ZS. angew. Chem. 32, 141; 35, 367).**

Tempe- ratur	Wahre spezifische Wärmen bei t°			Mittlere spez. Wärmen zwischen 0 und t°		
	CO <sup>2</sup> SO <sup>2</sup>	Wasser- dampf	O <sup>2</sup> , N <sup>2</sup> , Luft, CO	CO <sup>2</sup> SO <sup>2</sup>	Wasser- dampf	O <sup>2</sup> , N <sup>2</sup> Luft, CO
0°	0.397	0.372	0.312	0.397	0.372	0.312
100°	0.422	0.374	0.316	0.410	0.373	0.314
200°	0.452	0.378	0.320	0.426	0.375	0.316
300°	0.479	0.382	0.324	0.442	0.376	0.318
400°	0.505	0.387	0.328	0.456	0.378	0.320
500°	0.527	0.393	0.332	0.467	0.380	0.322
600°	0.547	0.401	0.336	0.477	0.383	0.324
700°	0.558	0.409	0.340	0.487	0.385	0.326
800°	0.568	0.419	0.344	0.497	0.389	0.328
900°	0.576	0.430	0.348	0.505	0.394	0.330

Temperatur	Wahre spezifische Wärmen bei t°			Mittlere spez. Wärmen zwischen 0 und t°		
	CO <sup>2</sup> SO <sup>2</sup>	Wasserdampf	O <sup>2</sup> , N <sup>2</sup> , Luft, CO	CO <sup>2</sup> SO <sup>2</sup>	Wasserdampf	O <sup>2</sup> , N <sup>2</sup> Luft, CO
1000°	0.583	0.444	0.352	0.511	0.398	0.332
1100°	0.589	0.460	0.356	0.517	0.402	0.334
1200°	0.595	0.478	0.360	0.521	0.407	0.336
1300°	0.599	0.498	0.364	0.526	0.413	0.338
1400°	0.603	0.518	0.368	0.530	0.418	0.340
1500°	0.607	0.539	0.372	0.536	0.424	0.342
1600°	0.611	0.560	0.376	0.541	0.430	0.344
1700°	0.615	0.582	0.380	0.546	0.438	0.346
1800°	0.619	0.604	0.384	0.550	0.446	0.348
1900°	0.623	0.627	0.388	0.554	0.455	0.350
2000°	0.626	0.650	0.392	0.556	0.465	0.352
2100°	0.629	0.673	0.396	0.558	0.475	0.354
2200°	0.632	0.696	0.400	0.562	0.485	0.356
2300°	0.634	0.720	0.404	0.566	0.495	0.358
2400°	0.638	0.743	0.408	0.568	0.505	0.360
2500°	0.642	0.767	0.412	0.570	0.516	0.362
2600°	0.646	0.791	0.416	0.572	0.527	0.364
2700°	0.650	0.816	0.420	0.574	0.538	0.366
2800°	0.654	0.840	0.424	0.577	0.549	0.368
2900°	0.657	0.865	0.428	0.579	0.561	0.370
3000°	0.660	0.889	0.432	0.581	0.573	0.372

Über die Untersuchung der gasförmigen Brennstoffe siehe S. 435.

### Feuerungskontrolle.

Bei der Verbrennung der Brennstoffe in den Feuerungen ist eine möglichst vollkommene Ausnutzung des Heizwertes derselben anzustreben. Bekanntlich findet bei der Verbrennung die Vereinigung der brennbaren Bestandteile des Brennstoffes — gleichviel ob er fest, flüssig oder gasförmig ist — mit Sauerstoff statt. Reiner Sauerstoff steht für diesen Zweck von Natur aus nicht zur Verfügung. Man benutzt statt dessen Luft, die aus rund 21 Vol.-% Sauerstoff und rund 79 Vol.-% Stickstoff (mit Einschluß der Edelgase und der CO<sup>2</sup>) besteht. Das hauptsächlichste brennbare Element, insbesondere der festen Brennstoffe ist der Kohlenstoff, der sich bei vollkommener Verbrennung mit dem Sauerstoff der Luft zu Kohlendioxyd verbindet.

**Volumen der Verbrennungsluft.** Dieses läßt sich leicht berechnen, wenn die Elementarzusammensetzung des Brennstoffes bekannt ist. Allgemein besteht ein fester Brennstoff aus c % Kohlenstoff, h % Wasserstoff, o % Sauerstoff, s % Schwefel und w % Feuchtigkeit. An Wasserstoff gebunden wird von dem Sauerstoff-

gehalt  $\frac{1}{8}$  der Menge desselben angenommen. 1 kg des Brennstoffs enthält demnach an verbrennlichen Bestandteilen:

$$\frac{c}{100} \text{ kg Kohlenstoff, } \frac{h - \frac{1}{8}o}{100} \text{ kg Wasserstoff, } \frac{s}{100} \text{ kg Schwefel.}$$

Hieraus berechnet sich die Menge des zur Verbrennung von einem Kilogramm notwendigen Sauerstoffs zu:

$$O = \frac{1}{100} (1.866c + 5.59 (h - \frac{1}{8}o) + 0.7s) \text{ m}^3 \text{ Sauerstoff b. } 0^\circ \text{ u. } 760 \text{ mm Hg.}$$

Daraus die Menge der Verbrennungsluft:

$$L = \frac{1.866c + 5.59 (h - \frac{1}{8}o) + 0.7s}{21} \text{ m}^3 \text{ Luft b. } 0^\circ \text{ u. } 760 \text{ mm Hg.}$$

L ist die theoretisch erforderliche Luftmenge. Die tatsächlich notwendige Luftmenge ist aber stets größer. Das Verhältnis von tatsächlich zugeführter zu theoretisch notwendiger Luftmenge bezeichnet man als Luftüberschußzahl.

Verbrennungsgase. Die Luftüberschußzahl f läßt sich mit Hilfe des Kohlendioxyd- und Sauerstoffgehaltes der Verbrennungsgase berechnen. Die Verbrennung von Kohlenstoff mit Sauerstoff zu Kohlensäure verläuft nach der Gleichung:  $C + O^2 = CO^2$ , d. h. 1 Vol. Sauerstoff entspricht 1 Vol. Kohlendioxyd. Demnach müßte der Kohlensäuregehalt der Verbrennungsgase von reinem Kohlenstoff, wenn nur die theoretische Luftmenge zugeführt würde, 21 Vol.-%  $CO^2$  betragen. Bei den in der Praxis zur Verwendung kommenden Brennstoffen ändern sich diese Verhältnisse etwas durch den in ihnen enthaltenen Wasserstoff, der ebenfalls einer bestimmten Menge Sauerstoff zur Verbrennung bedarf. Der höchste erreichbare  $CO^2$ -Gehalt ist hier meist etwas kleiner. Er beträgt z. B. für Steinkohlen 18.9, für Koks 20.4 und für Braunkohle 18.1 Vol.-%  $CO^2$ . Diese Zahlen geben den Maximalgehalt  $k_{max}$  der Verbrennungsgase an Kohlendioxyd für den betreffenden Brennstoff an. Enthalten die Verbrennungsgase im Durchschnitt k Vol.-%  $CO^2$ , o Vol.-%  $O^2$  und n Vol.-%  $N^2$ , so ist nach Fischer:

$$f = \frac{21}{21 - \left(\frac{79}{n} o\right)}$$

Folgende Tabelle erspart die Rechnung:

Gaskoks				Steinkohle			Braunkohle		
f	k	o	k + o	k	o	k + o	k	o	k + o
1	20.4	0	20.4	18.9	0	18.9	18.1	0	18.1
1.2	17.0	3.5	20.5	15.7	3.5	19.2	15.1	3.5	18.6
1.4	14.6	6	20.6	13.5	6	19.5	12.9	6	18.9
1.6	12.7	7.9	20.6	11.8	7.9	19.7	11.3	7.9	19.2
1.8	11.4	9.3	20.7	10.5	9.3	19.8	10.0	9.3	19.3
2	10.2	10.5	20.7	9.3	10.5	19.8	9.1	10.5	19.6
3	6.8	14	20.8	6.3	14.0	20.3	6	14	20.0

Die Menge der Verbrennungsgase für 1 kg eines festen Brennstoffes berechnet sich zu:

$$G = \frac{c \cdot 1,866}{k} \text{ m}^3 \text{ Verbrennungsgase bei } 0^\circ \text{ und } 760 \text{ mm Hg,}$$

wo  $c$  dem Gehalt des Brennstoffs an Kohlenstoff in Prozenten entspricht und  $k$  den Gehalt der Verbrennungsgase an Kohlensäure in Volumprozenten angibt. Das Gewicht des in den Rauchgasen enthaltenen Wasserdampfes berechnet sich pro 1 kg Brennstoff zu:

$$W = \frac{w}{100} + \frac{9h}{100}$$

und das Volum desselben bei  $0^\circ$  und 760 mm Hg

$$W_v = 1,24 \left( \frac{w}{100} + \frac{9h}{100} \right).$$

Daher das Gesamtvolum der Verbrennungsgase:

$$G_{\text{ges.}} = \frac{c \cdot 1,866}{k} + 1,24 \left( \frac{w}{100} + \frac{9h}{100} \right) \text{ m}^3 \text{ bei } 0^\circ \text{ und } 760 \text{ mm Hg.}$$

Bei flüssigen Brennstoffen kann das Volumen der Verbrennungsluft und der Verbrennungsgase in gleicher Weise berechnet werden.

Am günstigsten dürfte sich wohl die Wärmeausbeute stellen, wenn mit dem 1,3fachen der theoretischen Luftmenge verbrannt wird. In diesem Falle enthalten die Rauchgase im Mittel 15,2 bis 16,2 Vol.-%  $\text{CO}_2$  und 4,8 Vol.-%  $\text{O}_2$ .

Selbstverständlich ist die Wärmeausnutzung einer Feuerung nicht nur abhängig vom Luftüberschuß bzw. Kohlensäuregehalt der Rauchgase, sondern auch ganz besonders von der Temperatur der in den Schornstein abzulehenden Gase.

Um annähernd den Verlust ( $V$ ) einer Feuerung in Prozenten zu errechnen bei bekannter Temperatur ( $T$ ) und bei bekanntem  $\text{CO}_2$ -Gehalt ( $k$ ) der Abgase bedient man sich folgender Formel:  $V = 0,65 (T - t) k$ ;  $t$  ist die Temperatur der Außenluft.

#### Untersuchung der Verbrennungsgase.

Zur Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd in Rauchgasen dient der Apparat von Orsat, der außerdem insbesondere zur Bestimmung von Sauerstoff in Schwefelsäurekammergasen, von Kohlensäure in Saturationsgasen und zu ähnlichen Zwecken Verwendung finden kann. (S. Fig. 24.)

Die Bürette A, welche eine Kapazität von 100  $\text{cm}^3$  hat, ist in dem unteren Teil der von 0 bis 40  $\text{cm}^3$  geht, verengt und hier in  $\frac{1}{5}$   $\text{cm}^3$  geteilt. A befindet sich in einem mit Wasser gefüllten Glaszylinder und ist unten durch einen Kautschukschlauch mit der Flasche E verbunden. B, C und D sind die Absorptionsgefäße, die zur Vermehrung der Oberfläche mit Glasröhrchen angefüllt sind. Jedes derselben kommuniziert unten mit einem gleichgroßen Gefäße. Die Hähne a, b, c sind einfache Glashähne. Zur Verminderung der Zerbrechlichkeit werden diese besser durch einen

Kautschukschlauch mit Quetschhahn ersetzt. *d* ist ein Dreiweghahn mit einer Längsbohrung. Das U-Röhrchen *e* ist mit Watte gefüllt, um das durchstreichende Gas von Staub zu befreien. Durch geeignete Drehung von *d* kann *e* mit *A* oder die äußere Luft mit *A* oder mit *e* kommunizieren.

*B* wird mit Kalilauge (100 g KOH in 200 g Wasser, für etwa 100 Bestimmungen ausreichend) gefüllt: *C* mit pyrogallussaurem Alkali (180 g KOH in 300 cm<sup>3</sup> Wasser, vermischt mit

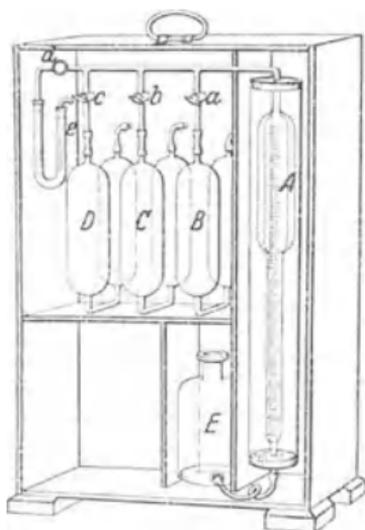


Fig. 24.

Lösung von 12 g Pyrogallussäure in 50 cm<sup>3</sup> Wasser); *D* mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung ( $\frac{1}{4}$  l gesättigte Salmiaklösung wird mit  $\frac{1}{4}$  l starker Ammoniakflüssigkeit versetzt und in einem Stöpselglase mit Kupferspänen geschüttelt).

Man schließt *a*, *b* und *c* und bringt *A* mittels des Dreiweghahns mit der äußeren Luft in Verbindung. Durch Heben der Flasche *E* füllt man *A* bis zur Marke mit Wasser. Dann schließt man *d* gegen *A* ab, senkt *E* und öffnet *a*. Infolgedessen wird *B* mit seiner Absorptionsflüssigkeit gefüllt. Ebenso füllt man *C* und *D*.

Durch Drehung von *d* bringt man *e*, also auch den mit *e* verbundenen Raum, welchem das Gas entnommen werden soll, mit der Luft in Verbindung. Durch Drücken auf eine Kautschukpumpe, die durch einen Schlauch mit der Spitze des Dreiweghahns in Verbindung steht, oder mittels eines Saugapparates entfernt man die Luft aus den Leitungen, stellt dann *d* so, daß *d* mit *A* in Verbindung kommt, und füllt durch Senken der Flasche *E* die Bürette *A* mit Gas. Man drängt das Gas nochmals fort und füllt *A* wiederum, um sicher alle Luft aus der Leitung zu entfernen. Dann schließt

man d, öffnet a und drängt durch Heben von E das Gas aus A nach B, wo durch Wiederholung der Operation die Kohlensäure absorbiert wird. Dann senkt man E solange bis die Kallauge, die einige Millimeter unter a befindliche Marke erreicht und schließt jetzt a. Nun bringt man E auf eine solche Höhe, daß das Wasser darin mit dem in A gleich hoch steht; steht der Spiegel auf 8 cm, so enthielt das Gas 8% Kohlensäure. Ebenso wird in C und D Sauerstoff und Kohlenoxyd bestimmt. Man muß darauf achten, daß die Absorptionsflüssigkeiten nicht in die horizontale Kapillarröhre dringen.

Zur Kontrolle, ob die Pyrogalllösung noch wirksam ist, untersucht man von Zeit zu Zeit Luft und muß dabei selbstverständlich 21% Sauerstoff finden. Diese Prüfung ist gleichzeitig eine Kontrolle, ob man bei den sonstigen Gasanalysen die Auf- und Abbewegung des Gefäßes E oft genug durchführt.

Der Orsatapparat ist mehrfach abgeändert worden, namentlich von Lunge. Im folgenden seien noch einige empfehlenswerte Konstruktionen angeführt: Orsatapparat von Pintsch (J. Pintsch, A. G., Berlin), Gasanalysator von Gebhard (A. Primavesi, Magdeburg), Gasanalysenapparat der Gasmotorenfabrik Deutz) Dr. Siebert und Kühn) Cassel.

Um dem Laboranten die eintönige Bedienung der Orsatapparate abzunehmen, besonders aber auch zur Einführung einer Dauerkontrolle, haben verschiedene Firmen in Anlehnung an die Arbeitsweise des Orsatapparates selbsttätig arbeitende registrierende Rauchgasprüfer gebaut. Die bekanntesten Geräte stammen von den Firmen: G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg; I. C. Eckard, Stuttgart-Cannstatt; Ados, G. m. b. H.; Gebrüder Malhak, A. G. Hamburg. Die Geräte der zwei zuletzt genannten Firmen können außer für Kohlensäure- auch noch für Kohlenoxydbestimmung geliefert werden.

Neben diesen „Absorptionsgeräten“ sind auch einige Apparate auf dem Markt, die die physikalischen Unterschiede zwischen Kohlensäure und Luft zur Bestimmung der ersteren benützen. Vier verschiedene Eigenschaften wurden zum Bau solcher Geräte herangezogen, die Lichtbrechung, die Zähigkeit, das spezifische Gewicht (Gaswaage) und die Wärmeleitfähigkeit. Letztere Eigenschaft ist bei dem rein elektrisch arbeitenden Gerät der Firma Siemens & Halske herangezogen worden. Der Rauchgasprüfer dieser Firma wird meist nur als gewöhnlicher Anzeiger in Manometerform geliefert und hängt neben Manometer, Leistungszeiger, Zugmesser usw. am Heizerstand. Ein zweites, parallel geschaltetes Gerät kann aber auch noch an jedem anderen Platz auch registrierend angebracht werden. Es ist dies neben der Vermeidung der Chemikalien ein großer Vorteil des elektrischen Gerätes. Die erstgenannten Geräte sind dafür genauer und zuverlässiger, da gelegentliche Beimischungen von Wasserstoff und sonstigen brennbaren Gasen sich indifferent verhalten, während sie die Wärmeleitfähigkeit beeinflussen.

Einen neuen Weg zur Rauchgasuntersuchung hat die Junkers-Thermo-Technik G. m. b. H., Berlin W. 57, beschritten. Der von dieser Firma konstruierte „Omeco“ bestimmt weder den  $\text{CO}_2$ - noch den  $\text{CO}$ -Gehalt, sondern  $\text{O}_2$ . Den Rauchgasen wird Wasserstoff oder Leuchtgas zugemischt und das Gemisch verbrannt. Für jedes Volum  $\text{O}_2$  verschwinden 3 Volumina Gas, was natürlich die Meßgenauigkeit sehr erhöht, auch das Fehlen der Absorptionsflüssigkeit erscheint als großer Vorteil. Die Zumischung von Wasserstoff oder Leuchtgas wird aber zweifellos auch wieder manche Mängel bringen.

## **h) Schmiermittel <sup>1)</sup>.**

Man teilt die Schmiermittel zweckmäßig in folgender Weise ein:

### **I. Schmiermittel aus Erdöl.**

a) Destillate. Erzeugnisse der Destillation von Erdöl, die durch Verdampfen und Wiederverdichten gewonnen werden, Farbe hell bis dunkel, in dünner Schicht durchscheinend.

b) Raffinate. Erzeugnisse aus Erdöl, die durch chemische Behandlung oder Filtration über Erden von verharzenden, sauren und basischen Bestandteilen befreit sind. Aussehen klar, im 15 mm Glas durchscheinend.

c) Rückstandsöle. Erzeugnisse, die bei der ersten Destillation in der Blase zurückbleiben. Aussehen dunkel, wenig oder nicht durchscheinend.

### **II. Schmieröle aus Braunkohle und Schiefer.**

Erzeugnisse der Destillation der Teere aus diesen Stoffen. Spez. Gew. bis 1.03, geben Gräfesche Diazork. S. Ch.-K. 1933 II, S. 582.

### **III. Schmieröle aus Steinkohle.**

Teerfettöle. Farbe braun bis dunkel braungrün. Geruch nach Steinkohlenteeröl. Spez. Gew. nicht über 1.15.

### **IV. Schmieröle pflanzlicher und tierischer Herkunft.**

Diese werden durch Ausdämpfen, Pressen oder Extrahieren von Ölsamen oder tierischen Stoffen gewonnen. Die Rohöle werden mechanisch und chemisch von Eiweißstoffen, verharzenden Bestandteilen und freien Säuren befreit.

### **V. Verarbeitete Öle.**

a) Zusammengesetzte Öle: 1. Mischöle: Mischungen aus Ölen der Gruppe I—III untereinander werden als Mischöle bezeichnet. Zusätze von unverarbeiteten Teeren und Pechen sind unzulässig.

---

<sup>1)</sup> Vgl. Richtlinien für den Einkauf und die Prüfung von Schmiermitteln. 5. Aufl. Herausgegeben vom Verein Deutscher Eisenhüttenleute und dem deutschen Verband für die Materialprüfungen der Technik (Ausschuß X). Verlag Stahl Eisen, Düsseldorf 1928.

2. Gefettete Öle (Compoundöle): Mischungen von Schmierölen aus Erdölen (I) oder aus Braunkohlen- oder Schieferölen (II) mit solchen tierischer oder pflanzlicher Herkunft (IV).

3. Elektrisch behandelte Öle sind in erster Linie durch elektrische Glimentladung verdickte Öle (Votolöle).

b) Starrfette sind meist Aufquellungen von Seifen in Schmierölen. Sie sollen gleichmäßiges Gefüge besitzen, bei gewöhnlicher Temperatur salbenartig sein, sich beim Lagern nicht entmischen und an der Luft nicht eintrocknen. Wassergehalt nicht über 8%, Asche nicht über 6%.

c) Emulsionsschmiermittel: 1. Emulgierte Öle und Fette sind sehr innige Mischungen von Ölen der Gruppen I—IV mit Wasser oder wässrigen Lösungen. Sie dürfen sich bei sachgemäßer Lagerung nicht entmischen. Bei Emulsionsfetten (nicht verseifte Starrfette) soll der Aschengehalt unter 6% liegen.

2. Emulgierbare Öle und Fette sind durch Seifen, Sulfosäuren, Schwefelsäureester oder Alkohol emulgierbar gemachte Öle und Fette der Gruppen I—IV, die weniger zur Schmierung, meistens als Kühl- und Rostschutzmittel Verwendung finden. Sie sollen frei von Ammoniak und gänzlich frei von Mineralsäuren sein und müssen, mit der neunfachen Menge Wasser gemischt, beständige Emulsionen geben.

d) Graphitschmiermittel sind solche der Gruppen I—III und V, denen natürlicher oder künstlicher Flockengraphit beigemischt ist. Der Graphit darf nicht körnig und muß frei von schmirgelnden Bestandteilen sein (Gangart).

## Untersuchung der Schmiermittel.

1. Spez. Gewicht. 2. Flammpunkt. 3. Brennpunkt. 4. Stockpunkt. 5. Viskosität. 6. Siedepunkt. 7. Wassergehalt. 8. Asche. 9. Kältepunkt s. S. 44ff.

10. Freie Säure. 100 g des Öles werden mit 100 cm<sup>3</sup> dest. Wasser auf dem Wasserbade angewärmt und gut durchgeschüttelt. Nach dem Absitzen filtriert man den wässrigen Anteil durch ein Faltenfilter, entnimmt 50 cm<sup>3</sup> des Filtrates mit einer Pipette und setzt 1—2 Tropfen Methylorange zu. Rotfärbung zeigt die Gegenwart von Mineralsäure oder niederer Fettsäure an.

Zur Bestimmung des Gehaltes an freier organischer Säure verfährt man folgendermaßen: 2—5 g des zu untersuchenden Öles löst man in genau neutralisiertem Benzolalkohol 2 : 1 (den Benzolalkohol neutralisiert man, indem man nach Zusatz von Alkaliblauf 6B so viel n/10 Kalilauge zugibt, bis eine zwiebelrote Färbung gerade bestehen bleibt). Man schüttelt gut durch und titriert mit alkoholischer n/10 Kalilauge. Die verbrauchten Milligramm KOH für 1 g Öl ergeben die „Säurezahl“.

11. Emulgierprobe. In einem Meßzylinder von 4,5 cm l. w. und etwa 36 cm Höhe werden 100 ccm Öl und 50 ccm dest. Wasser auf 100° erwärmt. Man bläst dann 10 Minuten lang Wasserdampf

hindurch, beläßt 10 Minuten im Wasserbad von 100° und läßt dann 1 Stunde abkühlen. Wenn Trennungsfläche von Öl und Wasser scharf erkennbar, ist das Öl nicht emulgierend; ist die Emulsionsschicht bis 2 mm stark, ist das Öl schwach, sonst stark emulgierend.

**12. Asphaltgehalt.** Die quantitative Bestimmung erfolgt nach Ch.-K. 1931, II, 572. Zum Lösen des Öles verwendet man Normalbenzin<sup>1)</sup> (spez. Gew. 0,700).

**13. Fließpunkt und Tropf-(Schmelz-)punkt.** Diese bestimmt man mit dem Apparat von Ubbelohde (s. Fig. 25), welcher im wesentlichen aus einem Thermometer a, welches auch amtlich geeicht bezogen werden kann, besteht. Über den unteren Teil des Thermometers wird eine zylindrische Metallhülse b geschoben und in diese die Glashülse e. Die Hülse b besitzt bei c eine kleine Öffnung und trägt am unteren Ende die 10 mm lange, an der unteren Öffnung 3 mm weite Glashülse e. Diese wird mit der zu prüfenden Masse gefüllt, indem man bei salbenartigen Körpern diese einstreicht bzw. die geschmolzene Substanz eingießt. Darauf befestigt man die Glashülse am Thermometer, indem man sie so weit in die Metallhülse schiebt, wie es die Sperrstäbchen b gestatten. Den so vorbereiteten Apparat befestigt man mittels Kork in einem 4 cm weiten Reagenzglas und erwärmt im Wasserbade (zweckmäßig Becherglas von 3 Liter Inhalt), so daß die Temperatur pro Minute um 1° ansteigt. Diejenige Temperatur, bei der sich eine deutliche Wölbung am Ende der Hülse zu bilden beginnt, ist der Fließpunkt, diejenige, bei der der erste Tropfen abfällt, der Tropfpunkt.



Fig. 25.

Über einige Fehlerquellen bei der Bestimmung des Tropfpunktes mit dem angegebenen Apparat berichtet Herr Dr. E. Naumann in der Chem. Fabrik 1929, Nr. 12, S. 136.

Alle diese Untersuchungen genügen nicht zur restlosen Beurteilung eines Schmieröles, dies kann meist nur praktisch erprobt werden. Die Ölprüfmaschine der M.A.N. ahmt die Verhältnisse der Praxis nach. Nähere Beschreibung der Maschine in der Chem.-Ztg. 1933 S. 782.

## Anforderungen an die Schmiermittel je nach Verwendungszweck.

### I. Leichte Maschinenöle.

a) Spindelöl (Raffinat). Spez. Gew. 0,85–0,94. E. (Englerzahl) 2,5–12 bei 20°. Fp. (Flammpunkt) nicht unter 130°. Stp. (Stockpunkt) nicht über – 5°. Säurezahl nicht über 0,4.

b) Eismaschinenöl (Raffinat). Leichtflüssig. Spez. Gew. 0,85 bis 0,94. E 4–12 bei 20°. Fp. über 145°. Stp. unter – 21°. Säurezahl höchstens 0,2.

<sup>1)</sup> Dieses ist durch die Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin-Adlershof zu beziehen.

c) Dampfturbinenöl (Raffinat). Spez. Gew. nicht über 0.93. E 2.5—5 bei 50°. Fp. über 180°. Stp. unter +5°. Muß frei von Säure und in Normalbenzin vollkommen klar löslich sein.

## II. Schwere Maschinenöle.

a) Lageröl (Raffinat oder Destillat). Spez. Gew. 0.900—0.950. E 2.5—8 bei 50°. Fp. über 160°. Stp. unter -5°. Säurezahl nicht über 0.6 bei Raffinaten, 1.5 bei Destillaten, 1.0 bei gefetteten Ölen.

b) Dynamomaschinenöl (Raffinat oder Destillat). Spez. Gew. 0.875—0.950. E 3—8 bei 50°. Fp. über 160°. Stp. unter +5°, im Winter unter -5°. Säurezahl nicht über 0.3, bei Destillaten 0.6.

## III. Dunkle Mineralschmieröle.

Vulkanöle. (Mischöl oder Rückstandsöl.)

Öle für Eisenbahnschmierung (Sommeröl). Spez. Gew. 0.900—0.950. E nicht unter 4 b. 50°. Fp. nicht unter 145°. Stp. unter -5°. Säurezahl nicht über 1.4.

Bei Winteröl Stp. unter -15°. Asphalt nicht über 2%.

An Stelle der beiden vorgenannten Öle können auch Stein- oder Braunkohlenschmieröle Verwendung finden.

## IV. Dampfzylinderschmieröle.

a) Naß-(Satt-)Dampfzylinderöl (reines Erdölzylinderöl). Spez. Gew. nicht über 0.980. E 2.5—6 bei 100°. Fp. nicht unter 260°. Säurezahl nicht über 1.4. Asphalt nicht über 0.5%, Asche nicht über 0.1%.

b) Heißdampfzylinderöl (reines Erdölzylinderöl). Spez. Gew. nicht über 0.980. E 3—6 b. 100°. Fp. nicht unter 260°. Säurezahl nicht über 1.4. Asphalt und Asche je nicht über 0.1%.

## V. Transformatorenöl.

(Raffinat). Spez. Gew. 0.85—0.92. E bis 8 b. 20°. Fp. über 145°. Stp. -15°. Gänzliche Abwesenheit von Säure und Wasser. Verteerungszahl nach 70stündigem Erhitzen auf 120° unter Sauerstoff-Durchleiten nicht über 0.07%.

## VI. Maschinenfette.

a) Maschinenfett (Staufferfette) hell oder dunkel (auch Tovotefette genannt). Tropfpunkt bei hellen Fetten nicht unter 75°, bei dunklen Fetten nicht unter 65°. Aschegehalt höchstens 4%.

b) Hochschmelzende Maschinenfette (Calypsofette). Fließpunkt nicht unter 120°, Tropfpunkt nicht unter 140°. Aschegehalt nicht über 4%.

Um den Bedürfnissen der Praxis Rechnung tragen zu können, hat man Vorrichtungen für die mechanische Prüfung von Ölen (Ölprobermaschinen) konstruiert, auf welchen man die Schmierwirkung der Öle zahlenmäßig ermitteln kann. Es sei hier auf die im Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem seit langem benutzte Ölprobermaschine von Martens sowie auf die von Dettmar (zu beziehen von der Firma Max Kohl in Chemnitz) hingewiesen.

## i) Wasser und Abwasser<sup>1)</sup>.

### Chemische Untersuchung.

(\* Am Ort der Entnahme auszuführen.)

**1. Reaktion.** Man bestimmt die Wasserstoffionenkonzentration entweder elektrometrisch oder kolorimetrisch mit Hilfe von Farb-indikatoren. In den meisten Fällen genügt es, den Wasserstoff-exponenten ( $p_H$ ) mit einem Mischindikator wie dem „Universal-Indikator“ von Merck festzustellen.

**2. Suspensierte Stoffe** (Menge bei Trinkwasser gering, bedeutend bei Abwässern). 500—1000 cm<sup>3</sup> des Wassers werden nach gehörigem Umschütteln durch einen geglühten und gewogenen Filter-Tiegel filtriert. Man trocknet bei 110° und erfährt so die Gesamtmenge der suspendierten Stoffe. Darauf glüht man und erhält jetzt die Menge der suspendierten Stoffe anorganischer Herkunft. Die Differenz gegenüber der Gesamtmenge gibt annähernd die Menge der suspendierten Stoffe organischer Herkunft an.

**3. Abdampfrückstand, Glührückstand, Glühverlust.** Man dampft 500—1000 cm<sup>3</sup> des Wassers in einer geglühten und gewogenen Platinschale ein und trocknet etwa 3 Stunden bei 110°. Gewichtszunahme = Abdampfrückstand. Darauf glüht man schwach. Tritt Schwarzfärbung ein (Anwesenheit von organischer Substanz), so durchfeuchtet man mit etwas Ammonnitratlösung, trocknet und glüht nochmals schwach. Darauf wägt man und erfährt so den Glührückstand. Glühverlust = Abdampfrückstand — Glührückstand.

**4. Kieselsäure, Eisen + Tonerde, Kalk und Magnesia.** Im Glührückstand werden nach dem Aufnehmen mit Salzsäure Kieselsäure, Eisen + Tonerde, Kalk und Magnesia in bekannter Weise bestimmt. Es sei darauf hingewiesen, daß man aus der Kalk- und Magnesiabestimmung die Härtegrade (s. S. 465) berechnen kann. Soll das Eisen für sich bestimmt werden, so überzeugt man sich zuerst durch eine qualitative Probe von seiner Anwesenheit. Ferroion weist man nach Winkler mit einer Schwefelnatriumlösung nach (5 g kristallisiertes Schwefelnatrium werden in 25 cm<sup>3</sup> Wasser + 25 cm<sup>3</sup> Glycerin gelöst). Pb und Cu dürfen nicht zugegen sein. Auf Ferriion prüft man mit Rhodankalum. Bei Anwesenheit größerer Mengen kann man die Bestimmung titrimetrisch aus-

<sup>1)</sup> **Schrifttum.** C. Blacher: Das Wasser in der Dampf- und Wärmetechnik. Leipzig 1925. — J. Leick: Das Wasser in der Industrie und im Haushalt. Dresden u. Leipzig 1935. — Ohlmüller-Spitta: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers. Berlin 1931. — W. Olszewski: Chemische Technologie des Wassers. Berlin u. Leipzig 1925. — Standard methods for the examination of water and sewage. New York 1933. — J. Tillmans: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Halle 1932. — Untersuchungen des Wassers. Bearbeitet von Beger, Nolte, Splittgerber im „Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden“, herausgegeben von Prof. Dr. Emil Abderhalden. Berlin 1931.

führen, indem man 500 cm<sup>3</sup> des Wassers zur Trockene eindampft, den Rückstand schwach glüht, in verdünnter Schwefelsäure löst und das Eisen nach Reduktion mit Zink in bekannter Weise mit Kallumpermanganat titriert. Geringe Mengen Eisen bestimmt man kolorimetrisch (s. Teil III, S. 421). Vergleichslösung: 0.8635 g Eisenammoniakalaun unter Zusatz von wenig Salzsäure zu einem Liter gelöst. 1 cm<sup>3</sup> = 0.1 mg Fe. 200 cm<sup>3</sup> des Wassers werden unter Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> Salzsäure und einigen Körnchen Kallumchlorat zur Trockene verdampft. Den Rückstand löst man in 1 cm<sup>3</sup> Salzsäure und spült mit destilliertem Wasser in ein 100 cm<sup>3</sup>-Meßkölbchen. 50 cm<sup>3</sup> der Lösung bringt man in einen der beiden Kolorimeterzylinder und setzt 2 cm<sup>3</sup> einer 10%igen Kallumrhodanidlösung zu. Von der Vergleichslösung wendet man 0.5 oder 1 cm<sup>3</sup> an, je nach der Menge des Fe.

4 a. Zur kolorimetrischen Schnellbestimmung der Kieselsäure versetzt man 100 ccm Wasser mit 5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.1) und 10 ccm einer 10%igen Ammoniummolybdatlösung. Nach 10 Minuten vergleicht man die entstandene Gelbfärbung mit Vergleichsfärbungen, die man durch Einträufeln einer Kaliumchromatlösung in Wasser herstellt. (5.3 g K<sup>2</sup>CrO<sup>4</sup> in 1000 ccm; 1 ccm entspricht 10 mg SiO<sup>2</sup>/Liter.)

5. Schwefelsäure. 500 cm<sup>3</sup> des Wassers werden in einem Becherglase auf 200 cm<sup>3</sup> eingedampft. Dann säuert man mit verdünnter HCl eben an und fällt bei Siedehitze mit wenig überschüssigem Chlorbarium.

6. Alkalien. Das Filtrat von 5 wird in einer Platinschale zur Trockene verdampft, der Trockenrückstand mit Wasser aufgenommen und so viel Barytwasser zugegeben, daß Phenolphthalein gerötet wird. Nach abermaligem Verdampfen zur Trockene nimmt man mit heißem Wasser auf und filtriert von dem verbleibenden Rückstand ab. Im Filtrat fällt man überschüssiges Barium mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat in der Wärme, filtriert und verdampft das Filtrat in einer Platinschale. Darauf vertreibt man die Ammonsalze durch schwaches Glühen, nimmt mit wenig Wasser auf, gibt nochmals etwas Ammoncarbonat und Ammoniak zu und filtriert in eine gewogene Platinschale. Nach dem Eindampfen glüht man den bei 110° getrockneten Rückstand schwach (Alkylchloride) und wägt. Soll Kalium bestimmt werden, so verfährt man nach S. 535.

7. Chloride. 50—100 cm<sup>3</sup> Wasser werden nach Zusatz von einigen Tropfen Kallumchromat mit n/10 Silbernitrat titriert, bis die schwachgelbe Färbung in eine braunrötliche umschlägt (vgl. S. 366).

8. Mangan (kolorimetrischer Nachweis und Bestimmung nach Marshall). Man versetzt 100 ccm Wasser mit 10 ccm 25%iger Schwefelsäure und so viel 0.1 n-Silbernitratlösung, daß die Lösung über die Fällung der Chloride hinaus einen Überschuß von etwa 1 ccm enthält. Nach Zugabe von 1—2 g Ammoniumpersulfat erhitzt man zum Sieden und hält die Lösung 15 Minuten dabei. In der

abgekühlten Probe bestimmt man die Konzentration der entstandenen Übermangansäure durch Farbvergleich mit aus 0·01 n-Kaliumpermanganat hergestellten Vergleichslösungen.

**9. Stickstoff.** Dieser kann vorhanden sein als Ammoniak-, Nitrat-, Nitrit- und organisch gebundener Stickstoff.

a) **Ammoniakstickstoff ( $\text{NH}^3$ ).** Qualitativ prüft man auf Ammoniak, indem man 10—20  $\text{cm}^3$  des Wassers in einem Reagenzglas mit 1—2 Tropfen **Nessler's** Reagens versetzt. Eine Gelbfärbung (bei größeren Mengen gelbrot) zeigt die Gegenwart von Ammoniak an. Störend wirkt oft die gleichzeitige Fällung der Erdalkalimetalle, diese kann durch Zusatz von Seignettesalz verhindert werden. Auch Eisen kann eine dem Ammoniak ähnliche Reaktion geben. In solchen Fällen ist es besser, das Wasser aus absolut reinen Gefäßen mit etwas Natriumcarbonat abzudestillieren und das Destillat zu untersuchen. Bei größeren Mengen Ammoniak kann man dieses Destillat direkt titrieren. Geringe Mengen bestimmt man kolorimetrisch. 200  $\text{cm}^3$  des Wassers versetzt man in einem hohen Zylinder mit 2  $\text{cm}^3$  konz. Sodalösung und  $\frac{1}{2}$   $\text{cm}^3$  Zinkacetatlösung. Man läßt absitzen, gibt 50  $\text{cm}^3$  der klaren Lösung in einen Kolorimeterzylinder und setzt 1  $\text{cm}^3$  **Nessler's** Reagens zu. Vergleichslösung: 3·141 g Chlorammonium auf 1 Liter zum Gebrauch verdünnt man 50  $\text{cm}^3$  dieser Lösung auf 1000  $\text{cm}^2$ , 1  $\text{cm}^3$  = 0·05 mg  $\text{NH}^3$ .

b) **Nitratstickstoff ( $\text{N}^2\text{O}^6$ ).** Qualitativ nach **Winkler**. Man mischt in einem Reagenzglas 1  $\text{cm}^3$  des zu prüfenden Wassers mit 3  $\text{cm}^3$  konz. Schwefelsäure und gibt einige Kryställchen **Bruclin** zu. Bei Gegenwart von Nitratstickstoff tritt sofort oder nach kurzer Zeit Rotfärbung auf, die allmählich in Gelb übergeht. Die quantitative Bestimmung erfolgt kolorimetrisch. Nach **Noll** dampft man 100  $\text{cm}^3$  des Wassers auf 10  $\text{cm}^3$  ein und gibt 20  $\text{cm}^3$  Schwefelsäure (1·84), der 0·05 g **Bruclin** zugesetzt sind, zu. Dann gießt man das Gemisch in einen Kolorimeterzylinder, in dem sich bereits 70  $\text{cm}^3$  Wasser befinden. Vergleichslösung: 0·1872 g Kaliumnitrat auf 1 Liter; 1  $\text{cm}^3$  = 0·1 mg  $\text{N}^2\text{O}^5$ .

c) **Nitritstickstoff\* ( $\text{N}^2\text{O}^4$ ).** Qualitativ prüft man mit **Metaphenylendiamin**, indem man in einem Reagenzglas ca. 20  $\text{cm}^3$  des Wassers mit einigen Tropfen des Reagens versetzt (1 g **Metaphenylendiamin** wird unter Zusatz von 3  $\text{cm}^3$  konz. Schwefelsäure mit Wasser zu 200  $\text{cm}^3$  gelöst). Bei Gegenwart von  $\text{N}^2\text{O}^4$  entsteht sofort oder nach einiger Zeit eine goldgelbe, braune bis rötliche Färbung (Bildung von **Bismarckbraun**). Quantitativ führt man die Bestimmung kolorimetrisch aus. Vergleichslösung: 1·816 g mindestens 99%iges Natriumnitrit auf 1 Liter. 10  $\text{cm}^3$  der Lösung werden auf 1 Liter verdünnt. 1  $\text{cm}^3$  = 0·01 mg  $\text{N}^2\text{O}^3$ .

Sind größere Mengen von Nitrat- und Nitritstickstoff zugegen, so kann man die Bestimmung auch dadurch ausführen, daß man mittels **A r n d** scher Legierung zu Ammoniak reduziert und dieses überdestilliert. Man dampft 1000  $\text{cm}^3$  des Wassers, welches man mit **Soda** eben alkalisch gemacht hat, auf etwa 200  $\text{cm}^3$  ein, macht darauf

durch Zusatz von  $n/1$  Schwefelsäure und Methylorange als Indikator gerade neutral und verfärbt, wie S. 521 angegeben.

d) Organischer Stickstoff. Diesen bestimmt man nach Kjeldahl. Man dampft  $200\text{ cm}^3$  des Wassers unter Zusatz von  $5\text{ cm}^3$  konz. Schwefelsäure auf  $20\text{ cm}^3$  ein. Im übrigen verfärbt man alsdann nach den Angaben auf Seite 401. Bei Gegenwart von Ammoniakstickstoff bestimmt man diesen besonders und erfährt den organischen Stickstoff aus der Differenz gegenüber der Kjeldahlbestimmung. Gleichzeitig anwesenden Nitrat- und Nitritstickstoff kann man entweder durch Zusatz von Natriumbisulfid + Eisenchlorid +  $10\text{ cm}^3$  verdünnter Schwefelsäure zu  $200\text{ cm}^3$  des Wassers und Eindampfen auf  $20\text{ cm}^3$  entfernen oder man kann nach der Methode von Förster (s. S. 549) den gesamten Stickstoff bestimmen.

10. Phosphorsäure.  $1000\text{--}2000\text{ cm}^3$  des Wassers verdampft man unter Zusatz von Salpetersäure zur Trockene und wiederholt dieses noch 2mal unter Zusatz von jeweils  $5\text{ cm}^3$  Salpetersäure. Den Rückstand löst man in  $10\text{ cm}^3$  verdünnter Salpetersäure und fällt die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat (s. S. 477).

11. Sauerstoff.\* Man füllt das zu untersuchende Wasser in eine Flasche, deren Inhalt man durch Auswägen mit destilliertem Wasser bei  $15^\circ$  genau bestimmt hat, unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt. Mittels einer langgestielten Pipette bringt man jetzt  $1\text{ cm}^3$  jodkallumhaltige Natronlauge (bei  $\text{CO}_2$ -haltigen Wässern  $2\text{ cm}^3$ ) und darauf mit einer ebensolchen Pipette  $1\text{ cm}^3$  Manganochloridlösung ein. Dadurch werden  $2\text{ cm}^3$  Wasser zum Flaschenhals herausgedrängt. Man verschließt die Flasche luftdicht und schüttelt mehrere Male um. Nach dem Absitzen des Niederschlages gibt man abermals mit einer langgestielten Pipette  $5\text{ cm}^3$  konz. Salzsäure in die Flasche und bringt durch mehrmaliges Umschwenken den Niederschlag in Lösung. Den Inhalt der Flasche bringt man in ein geräumiges Becherglas und titriert nach Zusatz von frischer Stärkelösung mit  $n/100$  Thiosulfatlösung, von der  $a\text{ cm}^3$  verbraucht werden. Das Volumen der Flasche sei  $V$ . Es gelangten  $(V - 2)\text{ cm}^3$  zur Anwendung.  $1\text{ cm}^3 n/100$  Thiosulfatlösung entspricht  $0.0558\text{ cm}^3$  Sauerstoff bei  $0^\circ$  und  $760\text{ mm Hg}$  bzw.  $0.08\text{ mg O}$ .

1 Liter des Wassers enthält alsdann:

$$a \cdot \frac{1000 \cdot 0.0558}{V - 2} \text{ cm}^3 \text{ Sauerstoff} \quad b \cdot 0^\circ \text{ und } 760 \text{ mm Hg} \text{ bzw.}$$

$$a \cdot \frac{1000 \cdot 0.08}{V - 2} \text{ mg Sauerstoff.}$$

Benötigte Reagenzien: 1. Jodkallumhaltige Natronlauge. Zu  $100\text{ cm}^3$  einer  $33\%$ igen Lösung von reinstem Natriumhydroxyd gibt man  $20\text{ g}$  reinstes, zerriebenes Jodkalium. Benutzt wird die abgesetzte klare Lösung.

2. Manganochloridlösung.  $50\text{ g}$  reinstes Manganochlorid ( $\text{MnCl}^2 \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$ ) wird in  $100\text{ cm}^3$  Wasser gelöst.

3. Reine Salzsäure vom spezifischen Gewicht  $1.19$ .

**12. Organische Substanz\*** (Permanganatverbrauch). 100 cm<sup>3</sup> des Wassers (bei Abwässern entsprechend weniger, man ergänzt jedoch mit destilliertem Wasser zu 100 cm<sup>3</sup>) werden in einem gut gereinigten E r l e n m e y e r Kolben mit 5 cm<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Darauf setzt man 15 cm<sup>3</sup> n/100 Permanganatlösung zu, kocht 10 Minuten und gibt jetzt 15 cm<sup>3</sup> n/100 Oxalsäure zu und titriert mit n/100 Permanganat bis zur schwachen Rotfärbung. Man berechnet die pro 1 Liter Wasser verbrauchte Menge Permanganat oder Sauerstoff. 1 cm<sup>3</sup> n/100 Permanganat = 0·31608 mg KMnO<sup>4</sup> bzw. 0·08 mg O.

**13. Fäulnisfähigkeit\*** (Methylenblauprobe, hauptsächlich bei Abwässern). Man füllt das Wasser in eine mit gut schließendem Stopfen versehene Flasche von 50 cm<sup>3</sup> Inhalt, setzt genau 0·3 cm<sup>3</sup> einer 0·05%igen Lösung von Methylenblau zu, füllt mit dem Wasser auf und verschließt die Flasche luftdicht. Ist nach 6 Stunden im Brutschrank bei 37° C die Farbe nicht verändert, so ist das Wasser nicht fäulnisfähig.

**14 a. Blei.** Man versetzt 100 ccm Wasser mit 1 ccm 30%iger Essigsäure, 1 cm einer 1%igen Gummiarabikumlösung und 2 Tropfen einer 10%igen Natriumsulfidlösung (Na<sup>2</sup>S · 9 H<sup>2</sup>O) und mischt vorsichtig. Zu einer in gleicher Weise bereiteten Vergleichslösung träufelt man solange eine Bleinitratlösung (1 ccm entspricht 0·01 mg Pb) bis Farbgleichheit erreicht ist.

**14 b. Kupfer (W i n k l e r).** 100 ccm Wasser versetzt man mit 5 ccm einer 4%igen Kalium- oder Natriumbicarbonatlösung und 2 bis 3 Tropfen einer frischen 1%igen Kaliumferrocyanidlösung. Die entstandene Rosafärbung bestimmt man durch Vergleichsfärbungen, die man mit verdünnter Kupfersulfatlösung (1 ccm entspricht 0·1 mg Cu) herstellt.

**15. Freie Kohlensäure.** Man füllt vorsichtig 200 cm<sup>3</sup> des Wassers in ein 250 cm<sup>3</sup>-Kölbchen, setzt mit einer Pipette 1 ccm Phenolphthaleinlösung (0·350 g Ph/1 L. Alkohol) zu und titriert mit n/20 Natronlauge unter vorsichtigem Umschwenken des jeweils geschlossenen Kolbens, bis eine schwache Rotfärbung eben bestehen bleibt. Man wiederholt die Titration, indem man die das erstmal verbrauchte Menge Natronlauge auf einmal zugibt und dann vorsichtig austitriert. 1 cm<sup>3</sup> n/20 NaOH = 2·2 mg CO<sup>2</sup>. Ist der Bicarbonatgehalt des Wassers sehr hoch, so nimmt man nur 100 cm<sup>3</sup> und verdünnt mit destilliertem Wasser auf 200 cm<sup>3</sup>.

**16. Halbgebundene Kohlensäure.** S. S. 466 unter „Vorübergehende Härte“.

**17. Aggressive Kohlensäure.** Man stellt den Gehalt des Wassers an freier Kohlensäure und Bikarbonat („halbgebundener Kohlensäure“) fest, und schüttelt eine Probe von etwa 500 ccm im geschlossenen Gefäß solange mit gepulvertem Marmor, bis sich das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht eingestellt hat (3—24 Stunden bei Z.T.; Kontrollversuch mit der doppelten Dauer). Nach sorgfältiger Filtration titriert man 100 ccm mit 0·1 n-HCl gegen Methyl-

orange und findet aus der Zunahme des Bicarbonatgehaltes die aggressive Kohlensäure: 1 ccm 0·1 n-HCl entspricht 22 mg CO<sup>2</sup> pro Liter.

Statt dieser von H e y e r angegebenen Methode kann man sich bei Wässern, deren Härte nahezu nur aus Kalziumbicarbonat besteht, auch der von T i l l m a n n s und H e u b l e i n ausgearbeiteten Tabellen (J. T i l l m a n n s, Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser) bedienen, die den Gehalt an freier aggressiver Kohlensäure aus den für freie Kohlensäure und Bicarbonat gefundenen Werten abzulesen gestatten.

### Härte des Wassers.

Die Härte des Wassers wird bedingt durch die Anwesenheit von Kalk- und Magnesiumsalzen. Man unterscheidet vorübergehende, transitorische oder temporäre Härte, auch Alkalinität oder Carbonathärte genannt, welche durch die Anwesenheit der Bicarbonate des Calciums und Magnesiums bedingt ist, und permanente Härte (auch bleibende, Mineralsäure, Nichtcarbonat- oder Resthärte genannt), welche durch die Anwesenheit der übrigen Kalk- und Magnesiumsalze (CaSO<sup>4</sup>, MgCl<sup>2</sup> u. a.) bedingt ist. Die Gesamthärte stellt die Summe der temporären und permanenten Härte dar.  $H = H_t + H_p$ . Man gibt die Härte in Graden an und versteht unter einem deutschen Härtegrad die Menge von 1 Teil CaO in 100 000 Teilen Wasser oder 10 mg CaO in 1 Liter Wasser.

Französische Härtegrade geben Teile CaCO<sub>3</sub> in 100 000, englische in 70 000 Teilen Wasser an.

1 deutscher = 1,79 französische Härtegrade,  
1 deutscher = 1,25 englische Härtegrade.

Allein diese drei Berechnungsarten gaben zu reichlich vielen Mißverständnissen Anlaß, aber auch sonst haftet der Wasseranalysenberechnung nach Härtegraden mancher Nachteil an. Sehr ausführlich wurde diese Frage besprochen in dem Aufsatz: Darstellungsweisen der Analysenergebnisse bei der Untersuchung des Kesselspeisewassers (Z. angew. Chem. 1931, 100). Es wäre sehr zu begrüßen, wenn das dort vorgeschlagene Millival (Abkürzung: mval) allgemein zur Berechnung der Wasseranalysen eingeführt würde.

Hat ein Wasser 2,8 deutsche Härtegrade, so enthält es 1 Millival (= 56/2 mg CaO) Härtebildner, ein solches Wasser kann aber in bezug auf Härtebildner als 1/1000 normal angesprochen werden, deshalb wird von anderer Seite (Sulfrian) vorgeschlagen, statt Millival Millinorm — mval und mnorm — zu schreiben. Ein zahlenmäßiger Unterschied zwischen diesen beiden Bezeichnungen besteht nicht.

Man bezeichnet ein Wasser als weich oder hart, je nachdem es von geringerer oder bedeutenderer Härte ist. Zur näheren Angabe der Härtestufe kann man sich folgender Tabelle bedienen:

Härte	Millival	Bezeichnung
unter 5°	unter 1·8	Sehr weich
5—10°	1·8—3·6	Weich
10—20°	3·6—7·2	Mittelhart
20—30°	7·2—10·7	Hart
über 30°	über 10·7	Sehr hart

a) **Vorübergehende Härte.** Man titriert 100 cm<sup>3</sup> des Wassers mit n/10 Salzsäure und Methylorange als Indikator. Verbrauchte cm<sup>3</sup> = Millival vorübergehende Härte oder auch gleich mval halbgebundene Kohlensäure.

b) **Permanente Härte** ergibt sich aus der Differenz der Gesamthärte (c) und der nach a gefundenen vorübergehenden Härte.

c) **Gesamthärte.** Wie unter 4. angegeben ist, läßt sich die Gesamthärte aus den für Kalk und Magnesia gewichtsanalytisch gefundenen Werten berechnen. Für hervorragend genaue Bestimmungen kann man diesen Weg auch nicht umgehen; für die tägliche Laboratoriumspraxis aber sind die Seifenmethoden entwickelt worden, mit denen sich in wenigen Minuten hinreichend genaue Ergebnisse erzielen lassen.

#### Bestimmung nach Blacher.

Man versetzt 100 ccm Wasser mit 1 ccm einer 1%igen Phenolphthaleinlösung und setzt solange 0·1 n-Lauge hinzu, bis die entstandene Rosafärbung bestehen bleibt. Darauf gibt man tropfenweise 0·1 n-Säure hinzu, bis die Rosafärbung gerade verschwunden ist, und titriert mit einer 0·1 n-Kaliumpalmitatlösung, bis eine beständige Rosafärbung entstanden ist. Der Endpunkt der Titration ist dadurch charakterisiert, daß bei weiterem Palmitatzusatz eine kräftige, beständige Farbvertiefung eintritt. Berechnung: 1 ccm 0·1 n-Kaliumpalmitat entspricht 2·8 mg CaO bzw. 1·0 mval.

#### Herstellung und Titerstellung der 0·1 n-Kaliumpalmitatlösung.

Man löst 65 g Palmitinsäure (stearinsäurefrei) unter Zugabe von etwas Phenolphthalein in einem Gemisch von 1000 ccm denat. Spiritus und 400 ccm dest. Wasser bei 60—70° auf. Dann setzt man solange eine alkoholische Kalilauge hinzu, bis die Lösung in der Wärme schwach rosa bleibt. Nach Stehenlassen über Nacht und Filtration füllt man mit Propylalkohol (iso) auf 2500 ccm auf.

Zur Titerstellung verwendet man entweder Kalkwasser, dessen Kalkgehalt man mit 0·1 n-HCl ermittelt, oder aber eine Testlösung von etwa 8—10° Kalk- und 2—3° Magnesiaihärte, deren Gehalt man entweder gewichtsanalytisch oder durch Einwaage analysereiner Substanzen festgelegt hat.

Für die Betriebskontrolle ist das Seifenverfahren nach Boutron und Boudet im Gebrauch. Nach Neutralisation gegen Phenolphthalein tropft man zu 40 ccm Wasser eine Seifen-

lösung von bestimmter Konzentration und Herstellungsart solange, bis beim Schütteln ein feinblasiger, beständiger Schaum auftritt. Die gefundene Härte liest man an der in deutsche Grade geteilten Bürette ab.

Die Fachgruppe für Wasserchemie des Vereins Deutscher Chemiker hat im Verlag Chemie das Sonderblatt „Die Einheitsverfahren für Untersuchung von Brauchwasser“ herausgegeben, das zur Benutzung in Kesselhäusern sehr zu empfehlen ist.

## Allgemeine Anforderungen an das Wasser.

### Trinkwasser.

Dieses soll frei von jeglichem fremdartigen Geruch und Geschmack sein und einen sichtlich erkennbaren Grad von Reinheit, Durchsichtigkeit und Farblosigkeit besitzen. Wertvolle Dienste leistet hier bei der Überwachung das „elektrische Auge“, die Photozelle (Chem.-Ztg. 1936, S. 289). Genaue Grenzzahlen kann man für die einzelnen im Wasser vorkommenden Bestandteile nicht geben. Im allgemeinen kann man für die Güte des Wassers die folgenden Zahlen setzen:

	Wasser			
	reines	trinkbares	verdächtiges	schlechtes
Gesamthärte in				
Graden .....	2·5—7·5	7·5—15	> 15	> 56
Millival .....	0·9—2·7	2·7—5·3	> 5·3	> 20
Chlor als NaCl				
mg/Liter .....	< 27	< 66	< 165	> 165
Millival .....	< 0·4	< 1·1	< 2·8	> 2·8
SO <sub>4</sub>				
mg/Liter .....	2—5	5—30	> 30	> 50
Millival .....	0·05—0·13	0·13—0·60	0·60	> 1·25
Organische Stoffe in O ausgedrückt				
mg/Liter .....	< 1	< 2	3—4	< 4
Millival .....	< 0·125	< 0·25	0·375—0·5	< 0·50

Eine nicht zu unterschätzende Bedeutung kommt dem Nachweis von Ammoniak, salpetriger Säure und Salpetersäure zu, da diese Stoffe gewöhnlich Produkte der Zersetzung verunreinigender, stickstoffhaltiger Substanzen sind. In eisenhaltigen Tiefbrunnen- und Moorwässern finden sich häufig Spuren von Ammoniak, ohne daß diesem Befunde eine besondere Bedeutung beizumessen ist. In allen Fällen sind nennenswerte Mengen Ammoniak als Zeichen einer stattgehabten Verunreinigung mit stickstoffhaltigen, organischen Stoffen anzusehen. Salpetrige Säure im Trinkwasser ist fast immer bedenklich. Die Feststellung größerer Mengen von Salpetersäure muß gleichfalls zu Bedenken Anlaß geben. Phosphorsäure

kommt in reinen Wässern kaum vor. Größere Mengen Eisen können zu Störungen in hygienischer Beziehung Veranlassung geben (Ausfallen von Eisenoxydhydrat; Wucherung von Eisenbakterien im Leitungsnetz u. dgl.). Das gleiche ist vom Mangan zu sagen. Größere Mengen freier Kohlensäure und Sauerstoff können auf Blei- und Eisenrohre korrodierend wirken.

#### Biologische und bakteriologische Untersuchungen des Wassers.

Siehe Chem.-Kal 1931 II, S. 451—456.

#### Probenahme und physikalische Untersuchung

ebenda oder 1935 II, S. 464—466.

#### Gebrauchs- (Nutz-) Wasser.

**A. Kesselspeisewasser.** Dieses soll möglichst frei von Härtebildnern und sog. aggressiven Stoffen sein, d. h. von solchen Stoffen, die das Kesselblech, die Armaturen usw. angreifen. Die Härtebildner, die Bicarbonate des Kalkes und der Magnesia, geben beim Kesselbetriebe die Hälfte ihrer Kohlensäure ab, wodurch sich die ausfallenden Monocarbonate auf den Kesselblechen abscheiden und den Kesselstein vermehren. Schädlicher wirkt der Gips, der sich langsam ausscheidet und die eigentliche Entstehung des Kesselsteins veranlaßt. Um die Härtebildner aus dem Wasser zu entfernen, wird dieses chemisch gereinigt.

**Wasserreinigung mit Soda und Ätzkalk.** Man versetzt das zu reinigende Wasser mit den mit Hilfe der nachstehenden Formeln auf Grund der genauen Analyse ermittelten Mengen Ätzkalk und Soda. Die bei der Reinigung verlaufenden Hauptreaktionen sind die folgenden:

1.  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
2. a)  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$   
 b)  $\text{MgCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$
3.  $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
4. a)  $\text{MgCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2$   
 b)  $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2 \text{NaCl}$

Für jedes Millival MgO, das als  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  im Wasser vorhanden ist, sind also zwei Millival Ätzkalk anzuwenden. Zu einer genauen Zusatzberechnung genügt es also nicht, wenn man nur bleibende und vorübergehende Härte feststellt, sondern man muß bei letzterer auch die Verteilung auf Kalk- und Magnesiahärte kennen.

Um diese immerhin zeitraubenden Berechnungen zu umgehen, schlägt Dr. P. Drawe in der Zeitschrift für angew. Chemie 1910, c. 52 und 1913, S. 496 vor, die Analyse so durchzuführen, daß sie der eigentlichen Wasserreinigung entspricht.

Die Analyse wird bei Wässern bis 20° Härte wie folgt durchgeführt:

200 cm<sup>3</sup> Rohwasser + 50 cm<sup>3</sup> Kalkwasser bekannten Titors werden in einem 250 cm<sup>3</sup> Meßkolben auf 80—90° erhitzt, abfiltriert

und 200 cm<sup>3</sup> des Filtrats in einer Porzellanschale mit n/10 HCl (Methylorange) neutralisiert. Erforderlich b cm<sup>3</sup> n/10 HCl, Titer des Kalkwassers a cm<sup>3</sup> n/10 HCl auf 50 cm<sup>3</sup>. Zu der neutralisierten Lösung in der Porzellanschale gibt man 30 cm<sup>3</sup> n/10 Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>, erhitzt über freier Flamme zum Sieden und bringt die Flüssigkeit in einen 250 cm<sup>3</sup> Meßkolben. Nach dem Abkühlen füllt man auf, schüttelt gut durch und filtriert ab, 200 cm<sup>3</sup> des Filtrates werden mit n/10 HCl zurücktitriert, Verbrauch c cm<sup>3</sup>.

Ein m<sup>3</sup> Rohwasser braucht dann  $(4a - 5b) \cdot 3,5$  g CaO und  $(30 - b - 5/4c) \cdot 33,1$ g Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>.

Sehr rasch kann man sämtliche in Speisewässern vorkommenden Verunreinigungen und Zusätze aus dem Nomogramm nach Sulfrian (Chemikerzeitung 1931, 209) entnehmen. Leider ist der Druck des betreffenden Nomogrammes ziemlich undeutlich. Es lohnt sich deshalb meist, wenn man sich für die Stoffe, mit denen man es häufig zu tun hat, eine Tabelle wie die nachfolgende (S. 470) anlegt.

Ein gereinigtes Kesselspeisewasser soll klar sein und eine Härte von höchstens 0·5—1·0 deutsche Härtegrade besitzen. Zur Kontrolle der Enthärtung kann man das Prüfverfahren Reiser t anwenden. Es ist zu beachten, daß bei der Härtebestimmung mit Seifenlösung kalkfreie Kesselspeisewässer wahrscheinlich wegen des Salzgehaltes Seifenlösung entsprechend 0·4—0·8° deutscher Härte verbrauchen.

a) Gesamtalkalität. Man titriert 100 cm<sup>3</sup> des Wassers unter Zusatz von Phenolphthalein mit n/10 Salzsäure, der Verbrauch soll nicht über 1,6 ccm betragen.

b) Ätzalkalität (überschüssiger Ätzkalk). Weitere 100 cm<sup>3</sup> versetzt man mit Chlorbarium und gibt Phenolphthalein zu. Tritt Rotfärbung ein, so ist überschüssiger Ätzkalk vorhanden. Man titriert jetzt unter langsamem Zusatz von n/10 Salzsäure, der Verbrauch soll nicht über 0,8 ccm betragen. Aus der Differenz von Gesamtalkalität und Ätzalkalität berechnet sich etwa vorhandene Sodaalkalität.

c) Härte. Diese bestimmt man durch Titration mit Seifenlösung oder n/10 Palmitatlösung. S. S. 466.

Zur möglichst vollständigen Enthärtung eines Wassers sind geringe Überschüsse an Ätzkalk und Soda notwendig, die man am besten mit Hilfe von Versuchen für jedes Wasser ermittelt, nachdem man auf Grund der Analyse die Zusätze berechnet hat. Um Anreicherung von Alkalisalzen im Kesselwasser zu vermeiden, ist es notwendig, mindestens einmal wöchentlich die Hälfte des Kesselwassers abzulassen. Schwerer als 3° Bé soll ein Kesselwasser nicht werden. Bei modernen Hochleistungskesseln wird sogar aus Furcht vor dem Überschäumen eine viel weitergehende „Entsalzung“ (höchstens 0,5° Bé) verlangt. Der Salzgehalt wird dabei allerdings meist nicht mehr durch Spindelung, sondern durch Leitfähigkeitsbestimmung festgestellt. Es sind auch Apparaturen konstruiert worden, die automatisch anfangen zu entsalzen, sobald die Leitfähigkeit über das erlaubte Maß steigt.

Tabelle zur Ermittlung der Härtebildner und der Enthärtungsstoffe.

Millival	Deutsche Härtegrade	g CaO/m <sup>3</sup>	g CaCO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	g CaSO <sub>4</sub> /m <sup>3</sup>	g MgCO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>
0.1	0.3	2.8	5	6.8	4.2	5.3
0.2	0.6	5.6	10	13.6	8.4	10.6
0.3	0.8	8.4	15	20.4	12.6	15.9
0.4	1.1	11.2	20	27.2	16.8	21.2
0.5	1.4	14.0	25	34.0	21.0	26.5
0.6	1.7	16.8	30	40.8	25.2	31.8
0.7	2.0	19.6	35	47.6	29.4	37.1
0.8	2.2	22.4	40	54.4	33.6	42.4
0.9	2.5	25.2	45	61.2	37.8	47.7
1.0	2.8	28.0	50	68.0	42.0	53.0
2.0	5.6	56.0	100	136.0	84.0	106.0
3.0	8.4	84.0	150	204.0	126.0	159.0
4.0	11.2	112	200	272	168	212
5.0	14.0	140	250	340	210	265
6.0	16.8	168	300	408	252	318
7.0	19.6	196	350	476	294	371
8.0	22.4	224	400	544	336	424
9.0	25.2	252	450	612	378	477
10.0	28.0	280	500	680	420	530

Wasserreinigung mit Trinatriumphosphat. Neuerdings wird auch verschiedentlich Kesselspeisewasser mit Trinatriumphosphat enthärtet. Die Vorteile des Verfahrens sind noch etwas umstritten. Vor allen Dingen verbraucht man für 1 m<sup>3</sup> Wasser je Grad deutscher Härte ohne Kesselwasserrückführung 70 g Trinatriumphosphat, was den Betrieb sehr teuer macht. Nach dem Verfahren **B u d e n h e i m** wird aber dauernd eine ziemlich große Menge Kesselwasser rückgeführt und mit diesem das Wasser vorenthärtet. Das Phosphat setzt sich nämlich mit dem Calciumbikarbonat zu Soda um; diese Soda, aus dem Kessel rückgeführt, dient zur Vorenthärtung; nach diesem Verfahren sinkt der Verbrauch an Trinatriumphosphat für 1 m<sup>3</sup> Wasser und Grad deutsche Härte auf 15—17 g. Siehe Chem.-Ztg. 1931, S. 58, 325, 425, 500, 539; 1932, S. 411 und 434.

Große Schwierigkeiten bereitet die Bestimmung des Phosphatgehaltes im Kesselspeisewasser. Der Gehalt ist nämlich so gering, daß alle einfacheren Bestimmungsmethoden versagen müssen.

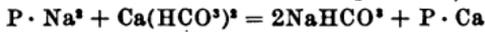
Man bestimmt deshalb allgemein den Phosphatgehalt im Kesselwasser, da in diesem eine erhebliche Anreicherung stattgefunden hat.

Nach der Methode „**K o e p p e l B u d e n h e i m**“ wird 1 cm<sup>3</sup> Kesselwasser mit 10 cm<sup>3</sup> salpetersaurer Ammoniummolybdatlösung unter Zugabe eines Körnchens Ammoniumnitrat, versetzt und auf 70° erwärmt. Tritt sofort ein gelber Niederschlag auf, so enthält

das Wasser mehr als 30 mg P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> im L. Bei niedrigeren Werten dauert es 1—5 Minuten, bis der Niederschlag auftritt. Aus der Zeit und der Intensität des Niederschlages kann man dann ziemlich genau auf den Gehalt von 0—30 mg P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> im L schließen, besonders wenn man Vergleichslösungen benützt.

Die Methode „Splittgerber“ benützt die Blaufärbung, die eintritt, wenn man Sulfomolybdänlösung in Gegenwart von Blattzinn auf das Kesselwasser einwirken läßt. Man kann zum Vergleich die Färbung bei Wässern mit bekanntem Phosphatgehalt heranziehen, es gibt aber auch käufliche Farbtafeln. Empfohlen wird u. a. das Kolorimeter der Fa. Ostwald-Energie, Großbothen i. Sa.

**Wasserreinigung nach dem Permutitverfahren.** Bei diesem Verfahren wird das Wasser über Permutit (künstliche Alkali-zeolith) filtriert. Dabei erfolgt ein Austausch der Härtebildner des Wassers gegen Alkali, ein Vorgang, der sich durch folgende Gleichung veranschaulichen läßt: (P · Na<sup>+</sup> = Natriumpermutit)



In analoger Weise erfolgt die Entfernung des Magnesiums. Wenn das Filter erschöpft ist, wird es regeneriert, indem man eine Kochsalzlösung darüber filtriert. Dabei wird das aufgenommene Calcium und Magnesium gegen Natron ausgetauscht



und das Filter wieder gebrauchsfertig.

Will man aus der Tabelle auf Seite 470 feststellen, wieviel Soda man für ein Wasser von 5,7 mval bleibender Härte benötigt, so entnimmt man derselben für 5 mval 265 und für 0,7 37,1 g Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>, zusammen also 302,1 g Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> für den m<sup>3</sup>. Meist gibt man aber einen Überschuß von ca. 0,7 mval, so daß der m<sup>3</sup> tatsächlich 350 g Soda benötigt. Es ist nicht richtig, wenn häufig der Sodaüberschuß in Prozenten angegeben wird, härtere Wässer würden dabei viel zu alkalisch.

Ein Wasser mit beispielsweise 0,5° vorübergehender Magnesia-härte braucht für diese 2 · 0,5 mval also 28 g CaO/m<sup>3</sup>. Auch hier empfiehlt sich ein Mehr von etwa 0,7 mval, also 48 g CaO/m<sup>3</sup>.

**B. Nutzwasser für gewerbliche und industrielle Betriebe.** Die Anforderungen, die von verschiedenen industriellen Betrieben an Wasser gestellt werden, sind sehr verschieden. Wäschereien und alle Industrien, die mit Seife arbeiten, erfordern weiches Wasser, welches möglichst frei von allen Erdalkalisalzen ist. Färbereien und Zeugdruckerereien erfordern Abwesenheit von Erdalkalimetallen und Schwermetallen (insbesondere von Eisen und Mangan), Brennereien, Brauereien, Gerbereien Abwesenheit von organischen Stoffen überhaupt, die Zuckerfabriken Wasser, welches wenig Gips und Kochsalz enthält.

Sehr verschieden waren seither in den deutschen Einzelstaaten die wasserrechtlichen Bestimmungen über das Entnehmen und Einleiten von Wasser in öffentliche Gewässer. Einheitliche Bestimmungen für das ganze Reich sind jetzt in Bearbeitung (Chem.-Ztg. 1936, 347).

### k) Wärme- und Kälte-Isolierungen.

Den zuvor beschriebenen Untersuchungen wird wohl in allen größeren chemischen Betrieben die größte Bedeutung zugemessen, da man genau weiß, daß der Einkauf einer ungünstigen Kohle oder schlechte Zusammensetzung der Rauchgase einen sehr unrentablen Wärmebetrieb verursachen können. Um so verwunderlicher ist es, daß es noch so viele Betriebe gibt, die viele Kilometer isolierte Kälte- und Wärmeleitungen besitzen und dabei nicht in der Lage sind, die Wirksamkeit der Isolierung genau zu prüfen. Man begnügt sich meist mit der ganz primitiven Methode des Abfühlers der Isolierung. Eine Wärmeisolierung ist nämlich um so besser, je kälter sie an der Oberfläche ist, für Kälteisolierungen gilt das Umgekehrte. Eine chemisch-technische Untersuchungsmethode ist dies natürlich nicht, aber immerhin kann der Geübte damit rasch schadhafte Isolierstellen oder minderwertiges Isoliermaterial sofort erkennen.

Tatsächlich gab es auch bis vor wenigen Jahren keine einfache handliche Apparatur zur Untersuchung der Wirksamkeit von Isolierung. Die heute als verbindlich geltenden aber noch viel zu wenig benutzten Wärmeflußmesser wurden von dem 1918 gegründeten Forschungsheim für Wärmeschutz, München, herausgebracht.

Vor Beschreibung dieses Wärmeflußmessers sollen noch verschiedene Maßeinheiten und Bezeichnungen der Wärmetechnik aufgezählt und besprochen werden.

Die physikalische Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_p$  bedeutet die Anzahl cal, die eine 1 cm dicke Schicht in einer Sekunde auf einem cm<sup>2</sup> bei einem Grad Temperaturdifferenz durchläßt. Vgl. Teil III, S. 326.

Die technische Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_t$  dagegen bedeutet die Anzahl kcal, die eine 1 m dicke Platte in einer Stunde auf einem m<sup>2</sup> bei einem Grad Temperaturdifferenz durchläßt.

Diese beiden Einheiten sind deshalb sehr unpraktisch für die Umrechnung weil der Umrechnungsfaktor nicht eine Zehnerpotenz, sondern 360 beträgt; es ist also  $\lambda_t = 360 \lambda_p$ .

2. Der Wärmeverlust Q bedeutet die Anzahl kcal, die ein m<sup>2</sup> in einer Stunde durchläßt. Diese Zahl kann von dem Wärmeflußmesser nach E. Schmidt direkt abgelesen werden.

Aus einem bekannten Wärmeverlust ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit des betreffenden Stoffes bei geraden isolierten Wänden nach der Beziehung:

$$\lambda_t = \frac{Q \cdot \delta}{t_1 - t_2}$$

$\delta$  = Wandstärke der Isolierschicht in m,

$t_1$  und  $t_2$  = Oberflächentemperaturen innen und außen.

Bei isolierten Zylindern (Rohrleitungen) dagegen gilt:

$$\lambda_t = \frac{Q \cdot d_a \cdot \ln \frac{d_a}{d_i}}{2 \cdot (t_1 - t_2)}$$

$d_a$  und  $d_i$  = innerer und äußerer Durchmesser der Isolation in m,  
 $t_a$  und  $t_i$  = Außen- und Innentemperatur der Isolation.

**Wärmeleitahlen ( $\lambda_t$ ), Raumgewicht (R) und spez. Wärme (c) verschiedener Isoliermaterialien.**

Stoff	Temp. °C	$\lambda_t$	R kg/m <sup>3</sup>	c Cal
Gipsdielen .....	20	0·25	800	0·20
Sägemehl .....	20	0·062	210	0·60
Torfmuld, trocken .....	20	0·040	190	0·45
„ „, normal feucht .....	20	0·060	190	—
Asbest .....	200	0·180	580	0·20
Schamottesteine .....	200	0·66	2200	0·19
Magnesitsteine .....	200	1·15	2100	0·22
„ „ .....	600	1·29	—	—
Kieselgur, kalziniert ...	100	0·055	250	0·18
„ „ .....	100	0·066	350	—
Kieselgursteine .....	100	0·075	300	0·18
„ „ .....	100	0·083	400	—
„ „ .....	100	0·110	600	—
Seide .....	0	0·043	300	0·33
Korkklein .....	0	0·031	45	0·49
Glaswolle .....	0	0·064	410	0·20
„ „ .....	0	0·043	220	0·20

3. Das Raumgewicht in kg/m<sup>3</sup> ist ein sehr wesentlicher Faktor der Isoliermaterialien, denn je geringer dieses ist, desto größer die Isolierfähigkeit.

4. Die Speicherwärme ist diejenige Wärmemenge, die die Isolierung beim Anheizen einer Leitung aufnimmt. Sie ist um so größer, je größer Raumgewicht und spezifische Wärme des betreffenden Stoffes sind. Auch hieraus geht wiederum hervor, daß auf möglichst geringes Raumgewicht der allergrößte Wert zu legen ist.

**Der Wärmeflußmesser**

besteht in der Hauptsache aus zwei Teilen, einem empfindlichen Millivoltmeter und einem Stück Gummituch von 600 mm Länge, 60 mm Breite und 4 mm Dicke. In dieses Gummituch sind etwa 200 Thermoelemente einvulkanisiert, die so zusammengeschaltet sind, daß sich die Thermospannung addiert. Von den 200 Thermoelementen führen zwei Drähte aus dem Gummituch heraus; sie werden mit dem Millivoltmeter verbunden. Das Millivoltmeter hat zwei Skalen, auf der oberen ist direkt der Wärmeverlust in kcal pro Stunde und m<sup>2</sup> abzulesen, während die untere die Millivolt angibt.

Die erforderlichen Hilfsgeräte, Eichkurven der Thermoelemente und Gebrauchsanweisung werden mit dem Wärmeflußmesser geliefert.

Sehr in die Einzelheiten gehende Beschreibungen der verschiedenen Abänderungen der Wärmeflußmesser und des Zubehörs enthält das Heft 8 der Mitteilungen aus dem Forschungsheim für Wärmeschutz (E.V.) München.

Für Wärmeisolierungen eignen sich sämtliche aufgeführten Materialien für Kälteisolierungen dagegen nur Torf und Kork.

Bei Beschaffung von Wärmeisolierungen ist selbstverständlich auch auf die Feuergefährlichkeit der organischen Isolierstoffe Rücksicht zu nehmen. Es empfiehlt sich, bei Temperaturen über 110° die anorganischen Isoliermaterialien zu bevorzugen.

Die besonders bei kompliziert geformten Apparaten bequemste Art der Isolierung ist die mit einem wäßrigen Brei von Kieselgurmasse. Die bei Demontierungen abgeschabte Masse kann immer wieder verwendet werden. Das Aufbringen der Masse ist allerdings nur möglich im warmen Zustand. Bei Dampfleitungen ist dabei mit starkem Kondensatanfall zu rechnen. Bei Rohrleitungen mit heißen konzentrierten Salzlösungen ist es möglich, daß sich Krystalle an den Wänden ansetzen. In solchen Fällen ist es gut, wenn die Leitungen nicht erst im Betriebe isoliert werden. Für Leitungen, die häufig auseinanderzunehmen sind, sind Zopfisolierungen besonders zu empfehlen.

Interessanten Aufschluß über die wirtschaftlichste Isolierung gibt die Chem.-Ztg. 1934, S. 1001.

### 1) Dampfkesselüberwachung.

Nahezu sämtliche technisch-chemischen Untersuchungen der vorhergehenden Abschnitte braucht der Betriebschemiker, der auch mit der Überwachung des Dampfkesselbetriebes betraut ist. Es werden deshalb nochmals die für den Dampfkesselbetrieb besonders wichtigen Messungen und Berechnungen zusammengefaßt.

*Zugmessungen* sind nötig am Schornstein, im Fuchs, über und unter dem Rost.

*Druckmessungen* sind ganz besonders wichtig am Kessel selbst, außerdem an den Speisewasser- und Dampfleitungen.

Die notwendigen *Temperaturbestimmungen* sind besonders zahlreich. Mindestens an folgenden Stellen müssen genaue, möglichst registrierende Thermometer sein. Im Kesselspeisewasser vor und nach der Reinigung, ebenso vor und nach dem Ekonomiser. In den Rauchgaskanälen vor und nach dem Ekonomiser und unmittelbar vor dem Schornstein. In der Dampfleitung und der dem Rost zugeführten Frischluft.

*Mengenmesser* werden eingebaut in sämtliche abgehenden Hauptdampfleitungen und möglichst auch in die Speisewasserleitung.

Die *Heizwertbestimmung* und die tägliche Feststellung des Verbrauches an Brennstoffen ist notwendig zur Bestimmung des Wirkungsgrades der Anlage.

Die *Untersuchung der Rauchgase* und die *Kontrolle der Wasserreinigung* ist ebenfalls eine rein chemische Angelegenheit und sollte deshalb von dem Betriebschemiker nicht aus der Hand gegeben werden. Welch unglaubliche Fehler gerade in der Wasserreinigung gemacht werden, wird in der Chem.-Ztg. 1936, S. 317 unter „Kesselschäden durch ungenügende Speisewasserpflege“ beschrieben.

Sehr großer Wert wird allgemein der Feststellung der *Verdampfungszahl* beigemessen. Die Verdampfungszahl ist diejenige Dampfmenge in Kilogramm, die durch 1 kg Brennstoff erzeugt wird: sie wird errechnet, indem man die Menge des erzeugten Dampfes mit der in derselben Zeiteinheit verbrannten Brennstoffmenge dividiert. Die Verdampfungszahl ist um so größer, je höher der Heizwert des verfeuerten Brennstoffes und je günstiger der *Wirkungsgrad* der betreffenden Kesselanlage ist. Den Wirkungsgrad eines Dampfkessels errechnet man durch Division der im erzeugten Dampf enthaltenen Gesamtwärmemenge mit der Wärmemenge, die im verbrauchten Brennstoff enthalten war. Der Wirkungsgrad wird vor allen Dingen durch folgende Verluste beeinflusst:

1. Verlust durch schlecht ausgebrannte Schlacken.
2. Verlust durch Abstrahlung.
3. Schornsteinverluste durch zu hohe Temperatur und niedrigen  $\text{CO}^2$ -Gehalt der Rauchgase.

Diesen Punkten ist deshalb ganz besonders Beachtung zu schenken. Die Literatur auf diesem Gebiet ist sehr reichhaltig, zur ersten Orientierung mag genügen, der Abschnitt „Dampfkessel“ in dem Buch „Der Betriebschemiker“ von **W a e s e r - D i e r b a c h** (Berlin: Julius Springer). Auch die beiden Bändchen aus der Sammlung **G ö s c h e n**: „Die Dampfkessel“ sind recht ausführlich.

---

## II. Metalle.

### Eisen.

(Dr. W. Corleis, Staatl. Materialprüfungsamt, 1930.)

#### Eisenerze.

Regelmäßige Begleiter der Eisenerze sind: Kieselsäure, Kalk, Tonerde, Magnesia, Manganoxydul, ferner Kohlensäure, Wasser, Phosphorsäure, Schwefel, seltener Arsen, Kupfer, Zink, Blei, Titan, Chrom und Vanadin.

Die wichtigsten Eisenerze sind:

Magneteisenstein, Magnetit,  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ , mit 45–70% Fe. Diese Erze werden außer nach dem Eisengehalt auch nach dem Phosphorgehalt bewertet.

Roteisenstein, Hämatit,  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ , mit 40–65% Fe.

Brauneisenerz, Minette, Rasenerz,  $\text{FeOOH}$ , mit 28–45% Fe.

Spateisenstein,  $\text{FeCO}^2$ , mit 25–40% Fe und dessen Röstprodukt, Rostspat.

Zur Verhüttung in Betracht kommen außerdem:

Kiesabbrände (Purple ore), mit 45–65% Fe (S-Gehalt bis zu 6%).

Manganerze: Manganite,  $\text{Mn}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$  und Braunstein,  $\text{MnO}^2$ .

Als Zuschlagstoff: Kalkstein (mit 97–98%  $\text{CaCO}^2$ ).

### Untersuchung der Eisenerze<sup>1)</sup>.

#### 1. Eisen (nach Zimmermann-Reinhardt).

0.5–1 g Erz wird zur Zerstörung der etwaigen organischen Substanz und von Sulfiden vorsichtig in einem Porzellantiegel geröstet und dann in einem bedeckten Erlenmeyerkolben mit etwa 25 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1.19) behandelt, wobei man anfangs mäßig, später unter häufigerem Umschwenken bis fast zum Sieden erhitzt. Die vollständige Lösung des Eisens kann durch Zusatz einiger Tropfen Flußsäure zwecks Lösen der abgeschiedenen Kieselsäure und Zersetzen schwerlöslicher Silikate begünstigt werden; ist der Rückstand noch gefärbt, so wird er nach Verdünnen der Lösung abfiltriert und mit Kalium-Natriumkarbonat aufgeschlossen, das Eisen wird mit Natronlauge aus der salzsauren Lösung der Schmelze ausgefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser in Salzsäure gelöst und die Lösung zum Hauptfiltrat gegeben. Die auf etwa 50 cm<sup>3</sup> verdünnte Eisenlösung wird zum Sieden erhitzt und mit Zinnchlorürlösung in geringem Überschuß reduziert; die farblose Fe(2)-chloridlösung wird nach dem Abkühlen mit 25 cm<sup>3</sup> 5%iger Quecksilberchloridlösung versetzt, gut umgeschüttelt und nach 1–2 Minuten in eine große Porzellanschale gespült, die 1–1½ Liter Leitungswasser enthält; das Leitungswasser in der Schale ist mit 60 cm<sup>3</sup> Mangansulfat-Phosphorsäurelösung versetzt und mit Permanganatlösung eben angerötet. Man titriert mit Permanganatlösung, die man unter Umrühren anfangs in dünnem Strahl, gegen Ende der Titration tropfenweise zusetzt, bis die Rosafärbung wieder erreicht ist und kurze Zeit bestehen bleibt. (Kupfer in größerer Menge (über 1%) und Arsen stören bei der Titration und müssen vorher durch H<sup>2</sup>S entfernt werden.)

Benötigte Lösungen: a) Permanganatlösung; sie enthält etwa 6 g KMnO<sub>4</sub> im Liter, so daß 1 cm<sup>3</sup> = 0.01 g Fe entspricht, und wird unter genauer Einhaltung der für die Eisenerzuntersuchung angegebenen Titrationsbedingungen auf reines Eisenoxyd (nach L. Brandt oder H. Kinder, zu beziehen durch Merck oder Kahlbaum) eingestellt. b) Zinnchlorürlösung: Die Lösung von 120 g reinstem Zinn in 500 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1.12) wird in ein Gemisch von 1 Liter Salzsäure (1.12) und 2 Liter Wasser gegeben. c) Mangansulfat-Phosphorsäurelösung: 200 g kryst. Mangansulfat werden unter Erwärmen in 1 Liter Wasser gelöst, 600 cm<sup>3</sup> Phosphorsäure (1.3) und 400 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1.84) zur erkalteten Lösung gegeben; diese wird dann auf 3 Liter verdünnt.

#### 2. Mangan (nach Volhard-Wolff).

Man löst etwa 2 g Erz in 25 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1.19), oxydiert mit Kaliumchlorat, dampft zur Trockne ein, nimmt mit wenig Salzsäure und Wasser auf und filtriert. Der kiesel-säurehaltige Rückstand ist gewöhnlich manganfrei; andernfalls muß er mit Kalium-Natriumkarbonat aufgeschlossen werden. Das Filtrat wird in einem 1-Liter-Erlenmeyerkolben auf etwa 600 cm<sup>3</sup> verdünnt, zum Kochen erhitzt

<sup>1)</sup> Vgl. Ledebur-Kinder-Stadeler, Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien. 11. Aufl. 1922, Braunschweig: Vieweg & Sohn.

und unter möglicher Vermeidung eines Überschusses mit einer wässrigen Aufschlammung von Zinkoxyd versetzt, bis sich die Eisenfällung flockig abscheidet. Die siedend heiße Lösung wird unter kräftigem Umschüttelein in Gegenwart des Eisenniederschleges mit Permanganatlösung titriert, wobei die Hauptmenge möglichst schnell zugesetzt werden muß. 1 cm<sup>3</sup> einer 1/10 n-Permanganatlösung entspricht annähernd 0.00165 g Mn; der genaue Titer wird mit einem Erz von bekanntem Mangangehalt oder mit einer Mangano-salzlösung (vgl. S. 479) empirisch festgestellt.

### 3. Unlöslicher Rückstand und Kieselsäure.

1—3 g Erz werden in einer Porzellanschale in Salzsäure (1.19) gelöst und nach Zusatz einiger cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1.4) auf dem Sandbade scharf zur Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten nimmt man mit konz. Salzsäure auf, verdünnt mit heißem Wasser, filtriert den unlöslichen Rückstand ab, wäscht ihn chlorfrei und verascht im Platintiegel.

Die Kieselsäure wird durch Aufschließen des Rückstandes mit Kalium-Natriumkarbonat, Lösen der Schmelze in Salzsäure, Eindampfen der Lösung zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes auf 130° in unlöslicher Form abgeschieden und wie üblich bestimmt.

### 4. Tonerde, Kalk und Magnesia.

1—3 g Erz werden wie vorstehend behandelt; die Filtrate vom unlöslichen Rückstand und von der Kieselsäure werden vereinigt und Eisen und Tonerde nach dem Azetatverfahren daraus abgeschieden. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak nahezu neutralisiert und dann mit Natriumthiosulfat- und Natriumphosphatlösung unter Zusatz von Natriumazetat gekocht, bis der SO<sub>2</sub>-Geruch verschwunden ist. Das abgeschiedene Aluminiumphosphat wird abfiltriert, evtl. nach Lösen in Salzsäure nochmals ausgefällt, ausgewaschen, verascht und stark geglüht. 1 Teil AlPO<sub>4</sub> = 0.4185 Teile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Im Filtrate der Azetatfällung können Kalk und Magnesia nach Abscheidung des Mangans als Sulfid in üblicher Weise bestimmt werden.

### 5. Phosphorsäure.

Das Filtrat vom unlöslichen Rückstand (3.) wird auf ein kleines Volumen eingeeengt, bei Anwesenheit nennenswerter Arsenmengen unter Zusatz von etwa 5 cm<sup>3</sup> Bromwasserstoffsäure. Die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, der Niederschlag mit Salpetersäure in geringem Überschuß wieder in Lösung gebracht und die klare Lösung bei einer 65° nicht übersteigenden Temperatur mit 50 cm<sup>3</sup> Molybdänlösung gefällt. Der Fällungskolben wird 1 bis 2 Minuten kräftig umgeschwenkt und der Niederschlag nach dem Erkalten durch ein vorgetrocknetes Filterröhrchen mit Glaswoll-Asbestfilter (bzw. Goochtiegel oder Glasfiltertiegel) abfiltriert, mit 1% iger Salpetersäure eisenfrei gewaschen und nach dem Trocknen bei 105° gewogen. 1 Teil (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 12 MoO<sub>3</sub> = 0.0376 Teile P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Molybdänlösung: Eine Lösung von 50 g Ammoniummolybdat in 200 cm<sup>3</sup> Ammoniak (0.96) wird vorsichtig in 750 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1.2) eingetragen.

#### 6. Schwefel. (Sulfat- und Pyritschwefel.)

3 g Erz werden mit einem Gemisch von 15 Teilen Kalium-Natriumkarbonat und 1 Teil Salpeter im Platintiegel bei gelinder Rotglut aufgeschlossen, die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Abscheidung der Kieselsäure auf dem Sandbade eingedampft. Der Rückstand wird mit wenig verd. Salzsäure und Wasser aufgenommen, abfiltriert und im Filtrat die gebildete Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

#### 7. Arsen.

5 g Erz werden mit 3–5 g gepulvertem Kaliumchlorat gut gemischt und in einem Becherglase mit 80 cm<sup>3</sup> Salzsäure anfangs gelinde, später stärker bis zum Verschwinden des Chlorgeruches erwärmt. Weiterbehandlung s. S. 499.

8. Glühverlust (gebundenes Wasser, Kohlensäure und organische Stoffe).

2 g der getrockneten Erzprobe werden in einer Muffel bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

#### 9. Kohlensäure.

Die Bestimmung ist von geringer Wichtigkeit; Ausführung nach Fresenius-Classen (s. S. 528).

### Untersuchung von Eisen und Stahl<sup>1)</sup>.

In unlegierten Stählen bestimmt man im allgemeinen C, Si, Mn, P und S, in grauem Roh- und Gußeisen außerdem Graphit.

#### 1. Kohlenstoff. a) Gesamt-Kohlenstoff<sup>2)</sup>.

##### α) Direkte Verbrennung im Sauerstoffstrom.

1–3 g Stahlspäne oder 0.5 g Roheisen werden im Sauerstoffstrom bei 900–1150° verbrannt; die dabei gebildete Kohlensäure wird durch Absorption in Natronkalk bestimmt. Erforderliche Apparatur: Reinigungsvorlage für den Sauerstoff, elektrischer Röhrenofen innen unglasiertes Porzellanrohr und Verbrennungsschiffchen, Vorlage mit Chromsäure zur Absorption der Verbrennungsprodukte des Schwefels, U-Rohr mit Phosphorpentoxyd und zwei Natronkalkrohre. Bei rascher Durchführung der Verbrennung, besonders von legierten Stählen, werden die Späne im Schiffchen zweckmäßig mit einem Zuschlag von Kupferoxyd, Bleisuperoxyd oder Mennige versetzt.

Durch volumetrische Bestimmung der gebildeten Kohlensäure (Apparatur z. B. von Ströhlein u. Co., Düsseldorf) läßt sich das Verfahren auf wenige Minuten abkürzen und gleichzeitig mit der Schwefelbestimmung verbinden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. Fußnote S. 476 und Bauer-Deiß, Probenahme und Analyse von Stahl und Eisen. 2. Auflage. 1922. Berlin: Julius Springer.

<sup>2)</sup> Vgl. van Royen Stahl u. Eisen 44 (1924), 393 und Schiffer, Stahl u. Eisen 46 (1926), 461.

<sup>3)</sup> Vgl. Seuthe, Stahl u. Eisen 52 (1932), 445.

Bei Stählen mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt wird das gebildete  $\text{CO}^2$  mit Barytlaugé absorbiert und titrimetrisch oder als  $\text{BaSO}^4$  bestimmt<sup>1)</sup>.

**β) Chromschwefelsäureverfahren<sup>2)</sup>.**

Durch eige siedende Mischung von Chromsäure, Schwefelsäure und Kupfersulfat wird der Kohlenstoff des Stahles in Kohlensäure übergeführt und gewichtsanalytisch bestimmt.

**γ) Kolorimetrische Bestimmung (nach Eggertz).**

0·1—0·2 g Stahl wird in 5 cm<sup>3</sup> chlorfreier Salpetersäure (1·18) gelöst, die Lösung 20 Minuten im Wasserbade oder 5 Minuten in einem Paraffinbade von 125° erhitzt und dann mit der Lösung eines gleichartig behandelten Stahles von bekanntem Kohlenstoffgehalt verglichen. (Nur für unlegierte und langsam abgekühlte Stähle.)

**b) Graphit und Temperkohle.**

0·5—1 g Roh- oder Gußeisen wird in etwa 30 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1·18) gelöst, die Lösung zur Entfernung ausgeschiedener Kieselsäure mit einigen cm<sup>3</sup> Flußsäure versetzt und 1—1½ Stunden bis fast zum Sieden erhitzt; dann wird mit Wasser verdünnt und der Rückstand durch ein Asbestfilter abfiltriert, eisenfrei gewaschen, bei 110° getrocknet und nach  $\alpha$ ,  $\alpha$  oder  $\beta$  verbrannt.

**2. Silizium.**

2—5 g werden in Salzsäure gelöst, die dabei gebildete Kieselsäure wird durch Eindampfen der Lösung zur Trockne und etwa einstündiges Erhitzen des Rückstandes auf 130—135° (Sandbad oder Trockenschrank) in unlöslicher Form abgeschieden, nach Aufnehmen mit Salzsäure und Wasser abfiltriert, eisenfrei gewaschen, im Platintiegel verascht und durch Abrauchen mit Flußsäure und etwas Schwefelsäure bestimmt.

**3. Mangan. a) Permanganatverfahren (nach Volhard).**

2—5 g werden in Salzsäure (1·12) gelöst, die Lösung wird mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat oxydiert, auf ein kleines Volumen eingengt, mit Wasser verdünnt und mit gesättigter Sodalösung nahezu neutralisiert. Man spült die Lösung in einen Meßkolben, fällt das Eisen, Chrom usw. mit Zinkoxyd aus (vgl. S. 476), füllt auf und filtriert nach gutem Durchschütteln durch ein trockenes Filter. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird mit 2—3 Tropfen Salpetersäure und etwas Zinkoxyd versetzt und zum Sieden erhitzt; dann wird mit Permanganat titriert (vgl. S. 476), oder es wird die Permanganatlösung rasch im Überschuß zugegeben und letzterer mit Arsenitlösung zurückgemessen.

Benötigte Lösungen: a) Permanganatlösung: Man löst 20 g  $\text{KMnO}^4$  in 5 Liter Wasser und stellt unter Einhaltung der angegebenen Titrationsbedingungen auf einen Normalstahl<sup>3)</sup> oder auf

<sup>1)</sup> Vgl. Thanheiser, Dickens, Stahl u. Eisen 47 (1927), 1458.

<sup>2)</sup> Vgl. Corleis, Stahl u. Eisen 14 (1894), 587.

<sup>3)</sup> Zu beziehen z. B. vom Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem.

eine folgendermaßen bereitete Manganosalzlösung ein: 5.765 g reinstes  $\text{KMnO}_4$  werden in etwa 250  $\text{cm}^3$  Wasser gelöst, mit Salzsäure und 3%igem Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme bis zur völligen Entfärbung reduziert, das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd wird fortgekocht und die Lösung auf 1 Liter aufgefüllt; 1  $\text{cm}^3$  entspricht dann 0.002 g Mn. b) Arsenitlösung: 1.82 g arsenige Säure und 0.9 g Ätznatron werden in heißem Wasser gelöst; nach dem Erkalten wird auf 1 Liter verdünnt und die Lösung so eingestellt, daß 2  $\text{cm}^3$  einem  $\text{cm}^3$  Permanganatlösung entsprechen. c) Das verwendete Zinkoxyd muß gegen Permanganat indifferent sein. (Das Verfahren ist für kobalthaltige Stähle unbrauchbar.)

b) Silbernitrat-Persulfatverfahren (für unlegierte Stähle).

0.2 g wird in 10  $\text{cm}^3$  Salpetersäure (1.18) gelöst; die Lösung wird nach Fortkochen der nitrosen Gase mit 40  $\text{cm}^3$  Silbernitrat- und 2  $\text{cm}^3$  Persulfatlösung versetzt und auf etwa 60° erhitzt; nach dem Abkühlen wird das Silber mit 50  $\text{cm}^3$  Kochsalzlösung ausgefällt und die gebildete Übermangansäure mit Arsenitlösung titriert.

Benötigte Lösungen: a) Silbernitratlösung: 1.7 g  $\text{AgNO}_3$ , in 1 Liter Wasser. b) Persulfatlösung: 50 g Ammoniumpersulfat in 100  $\text{cm}^3$  Wasser (die Lösung ist nicht lange haltbar). c) Kochsalzlösung: 0.72 g NaCl in 1 Liter Wasser. d) Arsenitlösung: 3.33 g arsenige Säure und 10 g wasserfreies Natriumkarbonat werden in heißem Wasser gelöst; die Lösung wird auf 5 Liter verdünnt und empirisch auf einen Normalstahl<sup>1)</sup> mit bekanntem Mangan-gehalt so eingestellt, daß 1  $\text{cm}^3$  0.0002 g Mn entspricht, d. h. bei 0.2 g Einwaage = 0.1% Mn anzeigt.

c) Chloratverfahren (für mit Kobalt legierte Stähle).

Das Mangan wird aus salpetersaurer Lösung mit Kaliumchlorat als Superoxyd ausgefällt und dieses nach Abfiltrieren mit schwefelsaurer Ferrosulfat- und Permanganatlösung titriert oder nach Versetzen und Lösen in Salzsäure nach Volhard (a) bestimmt.

#### 4. Phosphor.

a) gewichtsanalytisch. Die salpetersaure Lösung des Stahles wird zur Trockne gedampft, der Rückstand zur Zersetzung der Nitrate geglüht, in Salzsäure gelöst, die Kieselsäure abgeschieden (vgl. S. 479) und die gebildete Phosphorsäure im Filtrate bestimmt (vgl. S. 477). 1 Teil  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3 = 0.0165$  Teile P.

b) titrimetrisch. 1–2 g Späne werden in verd. Salpetersäure gelöst; die Lösung wird kurze Zeit mit 5  $\text{cm}^3$  einer 2%igen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung gekocht, der Überschuß an Permanganat mit etwas Salzsäure oder Kaliumnitritlösung reduziert und die Lösung auf ein kleines Volumen eingengt. Nach Versetzen mit Ammoniak und schwachem Ansäuern mit Salpetersäure wird mit Molybdänlösung gefällt (l. c.). Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit einer neutralen 1%igen Kaliumnitratlösung ausgewaschen, samt Filter in einen Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas gebracht und in eingestellter karbonatfreier Natronlauge gelöst; der Überschuß an Natronlauge wird mit Salpeter-

<sup>1)</sup> Vgl. Fußnote <sup>3)</sup>, S. 479.

säure und Phenolphthalein zurücktitriert. Titrierlösungen: Die Natronlauge enthält etwa 3 g NaOH im Liter und wird auf eine Lösung von 4.671 g reiner krist. Oxalsäure im Liter eingestellt; 1 cm<sup>3</sup> entspricht dann 0.0001 g P. Die Salpetersäure wird auf die Natronlauge eingestellt.

### 5. Schwefel.

a) Entwicklungsverfahren (für legierte Stähle oft ungenügend)<sup>1)</sup>.

10 g Späne werden in einem „Schwefelbestimmungsapparat“<sup>2)</sup> mit 100 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1.19) gelöst (erst gelinde erwärmen, dann 1–2 Minuten zum Sieden erhitzen) und die entwickelten Gase durch eine schwach essigsäure 1%ige Kadmiumacetatlösung geleitet. Das gebildete Kadmiumsulfid wird mit eingestellter Jodlösung umgesetzt und der Überschuß an Jod mit Thiosulfatlösung unter Stärkezusatz zurücktitriert. Jodlösung: 7.918 g reinstes, doppelt sublimiertes Jod und 25 g Jodkalium werden in möglichst wenig Wasser gelöst, dann wird auf 1000 cm<sup>3</sup> aufgefüllt; 1 cm<sup>3</sup> entspricht 0.001 g oder 0.010% Schwefel.

b) Verbrennungsverfahren<sup>3)</sup>. 2 g Stahl werden bei 1100 bis 1300° im Sauerstoffstrom verbrannt (vgl. Kohlenstoff S. 478); das dabei gebildete SO<sub>2</sub> bzw. SO<sub>3</sub> wird in einer Vorlage von 50 cm<sup>3</sup> 0.5%igem Wasserstoffsperoxyd + 10 cm<sup>3</sup> 0.05 n-Natronlauge aufgefangen und zu Schwefelsäure oxydiert. Der Überschuß an Natronlauge wird unter Anwendung einer 10 cm<sup>3</sup>-Feinbürette mit 0.025 cm<sup>3</sup>-Teilung und Methylrot als Indikator zurücktitriert. 1 cm<sup>3</sup> 0.05 n-Natronlauge entspricht 0.08% Schwefel.

### 6. Kupfer.

10 g Späne werden in 100 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1.12) gelöst; das Kupfer wird mit Schwefelwasserstoff oder Thiosulfatlösung ausgefällt und entweder elektrolytisch (vgl. S. 395), gewichtsanalytisch als CuO oder jodometrisch bestimmt.

### 7. Nickel.

Der Stahl wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit etwas Salpetersäure oxydiert, mit 14 cm<sup>3</sup> Weinsäurelösung (500 g im Liter) je 1 g Einwaage versetzt, schwach ammoniakalisch gemacht, mit Dimethylglyoximlösung (10 g in 1 Liter 70%igem Alkohol) gefällt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und die Fällung nach Zusatz einiger Kubikzentimeter Weinsäurelösung wiederholt. Der umgefällte Niederschlag wird auf einem Filtertiegel abgenutscht und bei 120° getrocknet. 1 Teil C<sup>8</sup>H<sup>14</sup>O<sup>4</sup>Ni = 0,2032 Teile Ni.

Über titrimetrische Schnellbestimmung des Ni nach dem Cyanidverfahren vgl. S. 367 Chem.-Kal. 1935 II, S. 483.

<sup>1)</sup> Vgl. Stahl u. Eisen 51 (1931), 1029.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. Chem.-Ztg. 38 (1914), 391.

<sup>3)</sup> Nach Holthaus, Stahl u. Eisen 44 (1924), 1514; vgl. Kasser, Chem.-Ztg. 57 (1933), 573, Thanheiser, Dickens, Archiv für Eisenhüttenwesen 7 (1933/34), 557.

### 8. Chrom<sup>1)</sup>.

1 g Stahl wird in 60 cm<sup>3</sup> Säuregemisch (760 cm<sup>3</sup> Wasser + 160 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure + 80 cm<sup>3</sup> Phosphorsäure) gelöst, die Lösung mit einigen cm<sup>3</sup> Salpetersäure oxydiert und zur Vertreibung der nitrosen Gase gekocht, evtl. zur Zersetzung schwer löslicher Karbide bis zum beginnenden Rauchen der Schwefelsäure eingeengt. Nach Verdünnen mit 200—250 cm<sup>3</sup> Wasser wird mit 2 cm<sup>3</sup> 2·5%iger Silbernitratlösung und 25 cm<sup>3</sup> 15%iger Ammoniumpersulfatlösung versetzt und zur vollständigen Oxydation des Cr zu Chromsäure zum Sieden erhitzt. Zur Zerstörung der dabei entstandenen Übermangansäure und des Überschusses an Persulfat wird nach Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> 5%iger Kochsalzlösung ca. 10 Minuten lang gekocht. In der abgekühlten Lösung wird die Chromsäure mit Ferrosulfatlösung reduziert und der Überschuß an Ferrosulfat mit Permanganatlösung zurücktitriert, bis die Rosafärbung eine Minute lang bestehen bleibt<sup>2)</sup>.

Permanganatlösung: 1·8237 g KMnO<sup>4</sup> im Liter, eingestellt auf Natriumoxalat (25,9 cm<sup>3</sup> entsprechen 0·100 g Na<sup>2</sup>C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>); 1 cm<sup>3</sup> zeigt dann 0·001 g oder 0·1% Chrom an. Ferrosulfatlösung: 13·5 g FeSO<sup>4</sup> · 7 H<sub>2</sub>O in kalter Mischung von 950 cm<sup>3</sup> Wasser und 50 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure gelöst; Wirkungswert vor jeweiligem Gebrauch durch Titration mit der Permanganatlösung bestimmen.

### 9. Vanadin (im Anschluß an die Chrombestimmung<sup>1)</sup>).

Nach beendeter Chromtitration wird die Lösung mit 10—20 cm<sup>3</sup> Ferrosulfatlösung versetzt (zur Reduktion von V<sup>2</sup>O<sup>5</sup> zu V<sup>2</sup>O<sup>4</sup>), eine Minute lang mit 10 cm<sup>3</sup> Persulfatlösung in der Kälte behandelt (zur Oxydation des überschüssigen FeSO<sup>4</sup>) und dann mit Permanganatlösung titriert, bis die Rötung eine Minute lang bestehen bleibt (die Oxydation von V<sup>2</sup>O<sup>4</sup> zu V<sup>2</sup>O<sup>5</sup> verläuft in der Kälte nur sehr träge). Lösungen wie bei der Chrombestimmung; 1 cm<sup>3</sup> der Permanganatlösung zeigt 0·002942 g Vanadin an. Berücksichtigt werden muß bei der Berechnung der durch das Flüssigkeitsvolumen und die Chromisalfärbung bedingte Mehrverbrauch von Permanganat. Dieser kann durch Blindversuch mit einer vanadinfreien Stahlprobe von etwa demselben Chromgehalt ermittelt werden.

Über potentiometrische Vanadinbestimmung vgl. Thanheiser, Dickens, Archiv für Eisenhüttenwesen 5 (1931/32), 105 und 6 (1932/33), 379.

### 10. Wolfram (nach Zinberg).

2 g Stahl werden in einem 400 cm<sup>3</sup> Becherglase mit 120 cm<sup>3</sup> verd. Salzsäure (2:3) bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung erhitzt; die Lösung wird vorsichtig mit Salpetersäure (1·4) oxydiert (bis zum plötzlichen Aufschäumen), nach 10 Minuten langem Sieden mit 120 cm<sup>3</sup> kaltem Wasser verdünnt, nochmals gekocht und nach dem Absetzen filtriert. Die Wolframsäure wird mit verd. Salzsäure ausgewaschen, im Platintiegel verascht, gewogen und durch Ab-

<sup>1)</sup> Vgl. Brüggemann, Chemiker-Zeitung 53 (1929), 947.

<sup>2)</sup> Elektrometrische Titration: S p i n d e c k, Chemiker-Zeitung 54 (1930), 890.

rauchen mit Flußsäure-Schwefelsäure und Aufschließen mit Soda auf Reinheit geprüft. 1 Teil  $WO^3 = 0.7931$  Teile W.

### 11. Molybdän (nach Blumenthal).

3 g Stahl werden in 150 cm<sup>3</sup> Säuregemisch (7 Tle. Wasser + 2 Tle. konz. Schwefelsäure + 1 Tl. Phosphorsäure<sup>1)</sup>) gelöst. Die Lösung wird mit Salpetersäure oxydiert, bis zum beginnenden Rauchen der Schwefelsäure eingedampft, mit Wasser verdünnt, zur Lösung der abgeschiedenen Sulfate erwärmt, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, mit H<sup>2</sup>S gesättigt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der Niederschlag wird durch ein Asbestfilter<sup>1)</sup> abfiltriert (Filtrat nach Verkothen des H<sup>2</sup>S und Oxydation mit Bromwasser zur Prüfung auf evtl. Mo-Reste nochmals mit H<sup>2</sup>S behandeln!) und in Königswasser gelöst. Die Lösung wird filtriert, mit 5 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1 : 1) versetzt, bis zum Rauchen eingengt, verdünnt, mit 5 cm<sup>3</sup> konz. Salpetersäure versetzt und das Kupfer bei geringer Stromdichte elektrolytisch abgeschieden. Der Elektrolyt wird ammoniakalisch gemacht, aufgekoht, filtriert, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann mit Schwefelsäure angesäuert, wobei alles Molybdän als Sulfid ausfällt, das durch vorsichtiges Veraschen in das Trioxyd übergeführt wird. 1 Teil  $MoO^3 = 0.6667$  Teile Mo.

Über potentiometrische Molybdänbestimmung vgl. Klinger u. Mitarbeiter, Archiv für Eisenhüttenwesen 8 (1934/35) 433.

### 12. Kobalt.

1 g Stahl wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Salpetersäure oxydiert, stark eingengt und zur Entfernung von Fe, Cr usw. in der Kälte mit Zinkoxyd versetzt (vgl. S. 476). Der Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und die Fällung mit ZnO wiederholt. Aus den vereinigten und mit 10 cm<sup>3</sup> Salzsäure versetzten Filtraten wird Kobalt in der Siedehitze mit einer Lösung von 1 g  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol in 15 cm<sup>3</sup> Eisessig (etwa 6 cm<sup>3</sup> je 0,01 g Co) gefällt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert, mit heißer verd. Salzsäure und heißem Wasser ausgewaschen, verascht und als  $Co^3O^4$  oder genauer nach Abrauchen mit Schwefelsäure als Sulfat gewogen. 1 Teil  $CoSO^4 = 0.3804$  Teile CO.

## Untersuchung der Ferrolegerungen<sup>2)</sup>.

### 1. Silizium in Ferrosilizium.

0.5–1 g der feinst gepulverten Probe wird mit einem Gemisch von 2 Teilen Natriumkarbonat und 1 Teil Magnesia im Platintiegel aufgeschlossen. Der Schmelzkuchen wird nach dem Aufweichen in Wasser mit Salzsäure gelöst und die Lösung zur Abscheidung der Kieselsäure eingedampft (vgl. S. 477 u. 479).

### 2. Mangan in Ferromangan.

Bestimmung nach Volhard oder Volhard-Wolff (vgl. S. 476 u. 479) unter Anwendung einer entsprechend kleinen Einwaage.

<sup>1)</sup> Nach Brüggemann, Chemiker-Zeitung 57 (1933), 863.

<sup>2)</sup> Vgl. Fußnoten S. 476 u. 478 und Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, 2. Aufl. I. Bd. S. 138ff. Berlin: Selbstverlag. 1931.

### 3. Chrom in Ferrochrom<sup>1)</sup>.

0.5 g der feinst gepulverten Probe wird mit 5 g Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser gelöst und der Rückstand nochmals aufgeschlossen. Die vereinigten Filtrate werden im 1-Liter-Meßkolben aufgefüllt und 200 cm<sup>3</sup> davon nach Zusatz von Jodkalium und Salzsäure mit Thiosulfatlösung titriert. 1 ccm 0.1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0.001733 g Cr.

### 4. Wolfram in Ferrowolfram<sup>2)</sup>.

Nach Aufschluß mit Kalium-Natriumkarbonat und Ausziehen der Schmelze mit Wasser wird die Wolframsäure aus der neutralisierten Lösung mit Merkuronitrat gefällt. Der Niederschlag wird durch Veraschen in Wolframtrioxyd übergeführt und dieses nach Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure gewogen.

### 5. Molybdän in Ferromolybdän<sup>2)</sup>.

Nach Aufschluß mit Natriumsuperoxyd und Auslaugen der Schmelze mit Wasser wird die Lösung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt; in einem abgemessenen Teil der Lösung wird nach Ansäuern mit Schwefelsäure Molybdänsulfid gefällt und dieses in Molybdäntrioxyd übergeführt. (Vgl. S. 483.)

### 6. Vanadin in Ferrovanadin (nach Eckert)<sup>1)</sup>.

0.250 g feinstes Pulver wird durch Behandeln mit Schwefelsäure (1 : 1) und Salpetersäure (1 : 1) gelöst. Nach Abrauchen zur Trockne und Zugabe von 2 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1 : 1) wird mit heißem Wasser verdünnt, mit einigen Körnchen Kaliumchlorat oxydiert und mit heißer 10%iger Natronlauge das Eisen ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, im Platintiegel verascht, mit Soda aufgeschlossen und der wasserlösliche Anteil der Schmelze zum Hauptfiltrat gegeben. Nach Zusatz eines reichlichen Schwefelsäureüberschusses, Verkochen des CO<sup>2</sup> und Oxydieren mit Permanganat wird mit SO<sup>2</sup> reduziert und der Überschuß an SO<sup>2</sup> durch Kochen unter Durchleiten von CO<sup>2</sup> entfernt. Dann wird bei 60—70° mit Permanganatlösung titriert. 1 cm<sup>3</sup> 0.1 n KMnO<sup>4</sup> = 0.005106 g V.

## Metallographische Untersuchung<sup>3)</sup>.

1. Makroskopische Beobachtung. Diese dient hauptsächlich zur Feststellung von Seigerungszone. Die ebene, durch Schleifen auf feinem Schmirgelpapier erzeugte Fläche des Probestückes wird 1—3 Minuten mit einer 12%igen Kupferammoniumchloridlösung behandelt; es bildet sich dabei ein Kupferniederschlag, der unter Wasser mit einem Wattebausch entfernt wird, die Stellen mit höherem Phosphor-, Schwefel- und Kohlenstoffgehalt sind dann durch ihre dunklere Färbung zu erkennen.

<sup>1)</sup> Über potentiometrische Bestimmung vgl. Dickens, Thanneiser, Arch. Eisenhüttenwes. 6 (1932/33), 379.

<sup>2)</sup> Vgl. Stahl u. Eisen 42, 709 (1922).

<sup>3)</sup> Vgl. P. Goerens, Einführung in die Metallographie, 6. Aufl. (1932), Halle (Saale): W. K n a p p, sowie A. P o m p, Metallographische Technik, im Werkstoff-Handbuch (1927). Düsseldorf: Verlag Stahleisen.

2. **Mikroskopische Beobachtung.** Diese erfolgt im auffallenden reflektierten Licht. Man verwendet einfache Tischmikroskope oder große mikroskopische Einrichtungen, in die eine besondere Beleuchtungs-**vorrichtung** eingebaut ist (Zeiß-Jena, Leitz-Wetzlar, Reichert-Wien, Dujardin-Düsseldorf). Die auf feinem Schmirgelpapier vorgeschliffenen Proben werden auf einem Pollertuch mit einer wässrigen Tonerdeaufschlammung auf Hochglanz poliert. Schlackeneinschlüsse sind im ungeätzten Schliff erkennbar; zur Beobachtung der einzelnen Gefügebestandteile<sup>1)</sup> und Erkennung entkohelter oder aufgekohlter Randzonen sowie zur Beurteilung der Wärmebehandlung des Stahles werden die Schliffe mit verdünnter wässriger oder wässrig-alkoholischer Salpetersäure geätzt.

---

## Nichteisenmetalle.

(Dr. F. Rüsberg und O. Schlenker.)

### Aluminium.

**Rohstoffe,** calc. Tonerde (s. S. 547), Kryolith und Aluminiumfluorid. **Unters.** s. S. 544.

### Handelsaluminium.

Die deutsche Normallisierung (Normblatt DIN 1712, zu beziehen durch den Beuth-Verlag G. m. b. H., Berlin S 14) berücksichtigt insbesondere folgende Verunreinigungen: Si, Fe, Cu, Zn. Daneben können vorhanden sein: Pb, Sn, Mn, Ca, Mg, Na, C, Ti, S, P, O<sup>2</sup> (Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>) und N<sup>2</sup>. Zur Ermittlung des Reingehaltes bestimmt man die Verunreinigungen<sup>2)</sup>.

#### 1. Silicium. Methode nach Otis-Handy.

2 g Metallspäne übergießt man in einem hohen Becherglase mit einem Gemisch von 40 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1 : 1), 10 cm<sup>3</sup> HNO<sup>3</sup> (1·4) und 20 cm<sup>3</sup> HCl (1·19), erwärmt gelinde bis zur vollständigen Zersetzung des Metalles. Dann dampft man ab und erhitzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Erkalten nimmt man mit 200 cm<sup>3</sup> kochendem Wasser auf, kocht bis zur völligen Lösung der Sulfate und filtriert nach dem Abkühlen das Gemisch von Silicium und Kieselsäure, welches man alsdann im Platintiegel verascht, mit 2 g Natrium-Kaliumcarbonat aufschließt und in bekannter Weise weiter behandelt.

2. **Eisen.** 2 g Späne übergießt man in einem hohen Becherglase mit etwas Wasser und setzt ganz allmählich 50 cm<sup>3</sup> 10 % ige Natronlauge (Ätznatron aus metallischem Natrium hergestellt) zu. Schließ-

<sup>1)</sup> Vgl. „Metallographie“ Chem.-Tb. 1937, III, S. 567.

<sup>2)</sup> Siehe Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses der Gesellschaft deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. Berlin. 2. Aufl. 1931.

lich erwärmt man, bis alles gelöst ist, oxydiert mit 2—3 cm<sup>3</sup> 3%igem Wasserstoffsperoxyd und kocht auf und verdünnt langsam unter kräftigem Durchführen mit etwa 200 cm<sup>3</sup> n/5-Salzsäure bis zur soeben beginnenden Trübung durch ausfallendes Hydroxyd. Den tonerdehaltigen Eisenniederschlag löst man nach dem Filtrieren in heißer verdünnter Salzsäure, entfernt evtl. vorhandenes Kupfer durch doppelte Fällung mit Ammoniak. Den Niederschlag löst man in wenig Salzsäure, dampft nach Zusatz von 1 g Kaliumchlorid zur Trockne, nimmt mit etwas verd. Salzsäure auf, setzt 1 g Kaliumjodid zu und titriert mit n/100 Natriumthiosulfat.

**3. Blei.** Man löst allmählich 10—20 g Späne in 90—180 cm<sup>3</sup> Natronlauge 1:3, versetzt mit 10—20 cm<sup>3</sup> 10%iger Schwefelnatriumlösung (frei von Polysulfid), verdünnt auf das doppelte Volumen, läßt absitzen, filtriert (Filtrat F) und wäscht mit sehr verdünnter schwefelnatriumhaltiger Natronlauge aus. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure abgeraucht, man nimmt mit Wasser und etwas Schwefelsäure auf und erhitzt zum Sieden, bis sich alle Reste von Aluminiumsulfat gelöst haben und filtriert jetzt wieder. Der auf dem Filter befindliche Rückstand wird geglüht, etwa reduziertes Blei mit Salpetersäure oxydiert, mit Schwefelsäure abgeraucht und nochmals geglüht. Das Bleisulfat wird nach S. 493 gereinigt und zur Wägung gebracht.

**4. Kupfer.** Das Filtrat F der Bleibestimmung wird stark angesäuert und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wird in wenig Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure zur Trockne abgedampft. Man nimmt mit 10 cm<sup>3</sup> 2-n-Schwefelsäure und 100 cm<sup>3</sup> Wasser auf und elektrolysiert bei 70—80° C und mit genau 2 Volt Badspannung.

**5. Zink.** In dem Filtrat des Kupfersulfidniederschlages verkocht man den Schwefelwasserstoff und neutralisiert die Lösung mit Ammoniak, bis Kongopapier violetter als nasses rotes erscheint. Nach Zugabe von 1 cm<sup>3</sup> n/2-Schwefelsäure und einigen g Ammoniumsulfat bringt man die Lösung auf 300 cm<sup>3</sup>, erwärmt auf 70° C, leitet Schwefelwasserstoff ein bis zum Erkalten. Den Schwefelzinkniederschlag filtriert man nach mehrstündigem Stehen ab, glüht und wägt als Zinkoxyd. Da leicht geringe Mengen Tonerde im Niederschlag bleiben, ist es zweckmäßig, das Schwefelzink in Salzsäure wieder zu lösen und die Schwefelwasserstoff-Fällung zu wiederholen.

### Aluminiumlegierungen.

Außer den üblichen Verunreinigungen des Handelsaluminiums enthalten die Aluminiumlegierungen hauptsächlich folgende absichtliche Zusätze: Sn, Cu, Zn, Ni, Mn, Mg.

2 g der Legierung werden in hohem Becherglas mit 50 cm<sup>3</sup> 10%iger Natronlauge übergossen. Bei zu stürmischer Entwicklung

werden noch 50 cm<sup>3</sup> kaltes Wasser hinzugefügt. Nach der ersten stürmischen Entwicklung erwärmt man einige Zeit, verdünnt auf 200 cm<sup>3</sup> und fügt 20 cm<sup>3</sup> kalt gesättigte Schwefelnatriumlösung hinzu. Nach etwa einstündigem Absitzenlassen filtriert man ab, wäscht mit heißem schwefelnatriumhaltigen Wasser, dampft Filter mit Rückstand im Fällungsglas mit 20 cm<sup>3</sup> HNO<sup>3</sup> (1·4) und 10 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> (1·84) bis zur Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen ab. Man nimmt mit heißem Wasser auf, kocht und filtriert von Kieselsäure und Blei ab, letzteres kann wie oben bestimmt werden. Im heißen Filtrat wird das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt und Kupfer und Zink wie oben bestimmt.

Zinn und Mangan bestimmt man in besonderer Einwaage. Zur Bestimmung des Sn löst man 2·5 g Späne in verdünnter HCl. oxydiert mit 3<sup>o</sup>/<sub>10</sub>igem Wasserstoffsuperoxyd, verkocht das Oxydationsmittel, reduziert mit Eisenpulver und titriert das Zinn mit Jodlösung.

Zur Bestimmung des Mn zersetzt man 2·5 g der Legierung mit Ätznatronlauge wie oben, filtriert vom unlöslichen Rückstand ab, löst in etwa 15 cm<sup>3</sup> HNO<sup>3</sup> (1·2), filtriert von ausgeschiedener Zinn- und Kieselsäure ab und neutralisiert mit Zinkoxyd. Alsdann titriert man das Mangan nach Volhard mit n/10 Permanganat (s. S. 479).

Silicium bestimmt man in gesonderter Einwaage nach Otlis-H a n d y, ebenso das Eisen (s. oben).

## Kupfer.

### Kupfererze.

Kupferkies (CuFeS<sup>2</sup>), Kupferglanz (Cu<sup>2</sup>S), Buntkupfererz (3 Cu<sup>2</sup>S, Fe<sup>2</sup>S<sup>3</sup>), ferner die Fahlerze (arsen- und antimonhaltige Erze) und Rotkupfererz (Cu<sup>2</sup>O). Große Mengen Kupfer werden aus den Abbränden der Schwefelsäurefabrikation gewonnen. In den Erzen bestimmt man zumeist Kupfer und Schwefel.

**Kupferbestimmung.** (Die Methode läßt sich auch für die Bestimmung des Kupfers im Metall anwenden.) Man löst 0·5 g der Substanz (bei armen Erzen 1 g oder mehr) in 6—10 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1·4), dampft mit 5—10 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1·84) bis zum Auftreten von weißen Dämpfen ein, fällt etwa vorhandenes Silber durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und filtriert vom unlöslichen Rückstande ab. Das Filtrat versetzt man mit 5 g Natriumthiosulfat und kocht, bis die Flüssigkeit klar wird. Das entstandene Kupfersulfür filtriert man sofort ab und wäscht es mit heißem Wasser aus. Durch scharfes Glühen in einer Muffel kann es in Kupferoxyd übergeführt werden.

Nach der sehr zu empfehlenden Methode nach Low verfährt man in der Weise, daß man das Erz zunächst wie oben behandelt, den erkalteten Rückstand nach dem Eindampfen mit Schwefel-

säure mit etwa 10 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt, von dem Ungelösten abfiltriert und in dem Filtrate, dessen Menge nicht mehr wie 75 cm<sup>3</sup> betragen soll, das Kupfer durch metallisches Aluminium abscheidet. Zu diesem Zwecke gibt man in die Flüssigkeit einen zu einem Dreieck gebogenen Streifen von starkem, kupferfreiem Aluminiumblech (17 cm lang, 2·5 cm breit) und kocht bei bedecktem Becherglase 6–7 Minuten. Jetzt gibt man rasch auf ein Filter und spritzt das Aluminiumdreieck mit Wasser ab. Der Inhalt des Filters wird mit Wasser ausgewaschen und im Filtrate bei der Filtration etwa rückgelöstes Kupfer durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Das Schwefelkupfer wird abfiltriert, geglüht und dem zementierten Kupfer im ersten Filter zugefügt. Man löst nun mit warmer verdünnter Salpetersäure den Inhalt des Filters in das Becherglas mit Aluminiumdreieck zurück. Das Aluminiumdreieck wird, wenn es kupferfrei ist, aus der Lösung entfernt und abgespritzt. Die Lösung versetzt man jetzt mit 5 cm<sup>3</sup> Bromwasser zur Zerstörung der Stickoxyde. Das überschüssige Brom wird durch Erhitzen verjagt. Nach dem Erkalten setzt man Ammoniak in geringem Überschuß zu, kocht, bis sich basische Kupfersalze als Trübung ausscheiden, die man durch Zusatz von wenig Essigsäure wieder zum Verschwinden bringt. Nach dem Erkalten setzt man einige Gramm Jodkallium zu, schüttelt nun und titriert mit eingestellter Thiosulfatlösung (19 g Salz im Liter; 1 cm<sup>3</sup> entspricht 0·005 g Cu) unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator.

Die Thiosulfatlösung stellt man mit 0·2 g reiner Kupferfolie, deren Cu-Gehalt elektrolytisch bestimmt ist, ein, indem man diese in Salpetersäure löst und im übrigen genau so verfährt wie vorstehend angegeben. Zur Herstellung der Thiosulfatlösung verwendet man ausgekochtes destilliertes Wasser.

### Handelskupfer.

Zusammensetzung s. DIN 1708 Blatt 1; Güte und Leistung s. DIN 1708 Blatt 2 und DIN 1773.

a) Zementkupfer. Von der bei 105° C getrockneten Probe (im Exsiccator erkalten lassen) wiegt man 20 g ein, löst im Erlenmeyerkolben mit verdünnter Salpetersäure, indem man zuletzt etwas Salzsäure zugebt und raucht mit Schwefelsäure ab. Der 10. Teil der Einwaage gelangt zur Elektrolyse, wobei man dem Elektrolyten Weinsäure zusetzt. Den ersten Niederschlag fällt man vorteilhaft um. Man kann das Kupfer aber auch nach Low mit Aluminium ausfällen und jodometrisch bestimmen. Über die Bestimmung von As s. unten.

b) Schwarzkupfer (Anoden). Man behandelt 20 g der Probe wie bei Zementkupfer und bestimmt im einzelnen Kupfer durch Elektrolyse, Eisen in dem entkupferten Elektrolyten nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd durch Fällung mit Ammoniak,

Nickel im Filtrat der Eisenfällung mit Dimethylglyoxim, Zink im Filtrat des Nickels nach Einengen desselben und Ansäuern mit Ameisensäure durch Fällung mit Schwefelwasserstoff.

c) Roh-, Raffinat- und Elektrolytkupfer. Man bestimmt die Verunreinigungen nach der Methode von Hampe-Fresenius (siehe Lunge-Berl, Untersuchungsmethoden. 7. Aufl. Bd. II, S. 353 oder Berl-Lunge, 8. Aufl. Bd. II, 2, S. 1221).

Der Kupfergehalt wird durch ruhende Elektrolyse einer salpetersauren Lösung der Probe bestimmt. Zur Bestimmung des Wismuts siehe Lunge-Berl, Untersuchungsmethoden. 7. Aufl. Bd. II, S. 360, 8. Aufl., Bd. II, 2, S. 1241.

Arsen bestimmt man in der Weise, daß man 5–10 g oder mehr der Probe in einem Becherglase in möglichst wenig Salpetersäure löst, die Salpetersäure durch Kochen verjagt, auf etwa 200 cm<sup>3</sup> verdünnt und vorsichtig mit so viel Ammoniak versetzt, bis das sich bildende Hydroxyd gerade wieder gelöst ist. Nach Zusatz von 5–6 Tropfen Eisenchloridlösung 1 : 10, wobei eine leichte Trübung entsteht, fällt man mit Sodalösung 1 : 10, bis ein bleibender, nicht allzugroßer Niederschlag vorhanden ist. Nach einstündigem Stehen auf dem Wasserbade wird filtriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Die an den Wandungen des Becherglases festhaftenden Teile werden in konzentrierter HCl gelöst, die Lösung mit wenig heißem Wasser verdünnt und durch das Filter in einen Destillationskolben gegossen, wobei sich der Niederschlag leicht löst. Nach Zusatz von Eisenchlorür und konzentrierter HCl (1·10) wird destilliert (s. S. 499).

### Kupferlegierungen.

a) Messing. Zinn wird als Metazinnsäure abgeschieden. 5–10 g werden in HNO<sup>3</sup> (1·4) gelöst. Eindampfen zur Trockne. Aufnahme mit verdünnter HNO<sup>3</sup>, Zusatz von Ammonnitrat, Kochen und Absitzen. Filtrieren, Glühen und Wägen. Bleifiltrat von der Metazinnsäure nach Zusatz von konzentrierter H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> eingedampft und erhitzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Weitere Behandlung s. unten. Kupfer elektrolytisch in einem aliquoten Teil des Filtrates des Bleisulfates. Zink in dem entkupferten Elektrolyten durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in schwach schwefelsaurer Lösung.

Über die Zusammensetzung der verschiedenen Messingsorten geben die beiden Normblätter DIN 1709 Blatt 1 und 2 Aufschluß.

b) Bronze. Zinn. 5 g Späne werden wie beim Messing mit HNO<sup>3</sup> (1·4) zersetzt. Niederschlag von Metazinnsäure im Eisen- oder Nickeltiegel verascht und mit Natriumsuperoxyd geschmolzen. Schmelze in Wasser aufgeweicht und in 500 cm<sup>3</sup> Meßkolben gespült. Zusatz von Ferrum reductum zur Abscheidung des Antimons. Weiterbehandlung wie unter Weißmetallen S. 496 beschrieben.

Die Zusammensetzung der genormten Bronzen behandeln die beiden Normblätter DIN 1705 Blatt 1 und 2; aus ersterem folgt nachstehend ein ausführlicher Auszug. Es ist unerlässlich, daß sich die Chemiker, die Bronzen für irgend einen Käufer zu untersuchen haben, schon bei dem Kauf dafür einsetzen, daß nur nach diesen Normen gekauft wird.

**Bronze und Rotguß.**

DIN  
1705

Benennung und Verwendung der Werkstoffe.

Auszug!

Blatt 1.

Gruppe	Benennung	Kurzzeichen	Zusammensetzung ungefähr %				Richtlinien für die Verwendung
			Cu	Sn	Zn	Pb	
Zinnbronzen (Phosphorbronzen.)	Gußbronze 20	GBz 20	80	20	—	—	Teile mit starkem Reibungsdruck (z. B. Spurlager) sowie Glocken
	Gußbronze 14	GBz 14	86	14	—	—	Teile mit starkem Verschleiß; hoch beanspruchte Lagerschalen
	Gußbronze 10	GBz 10	90	10	—	—	Allgemeine Verwendung im Maschinen-, Armaturen- und Apparatenbau
	Walzbronze 6	WBz 6	94	6	—	—	Drähte, Bleche, Bänder
Rotguß	Rotguß 10 (Maschinenbronze)	Rg 10	86	10	4	—	Allgemeine Verwendung im Maschinen-, Armaturen- und Apparatenbau, für Rohrleitungsteile
	Rotguß 9	Rg 9	85	9	6	—	Lager für Eisenbahnzwecke, Armaturen
	Rotguß 8	Rg 8	82	8	7	3	Maschinenarmaturen Eisenbahn- und Maschinenarmaturen
	Rotguß 5	Rg 5	85	5	7	3	
	Rotguß 4	Rg 4	93	4	2	1	Rohrflansche und andere hart zu lösende Teile
Sonderbronzen	Bleizinnbronze 10	Bl-Bz 10	86	10	—	4	Lager für Warmwalzwerke, elektrische Maschinen
	Bleizinnbronze 8	Bl-Bz 8	80	8	—	12	Lager mit hohem Flächen- druck (Kaltwalzwerke)

Zulässige Abweichungen im Kupfer- und Zinngehalt sowie zulässige Beimengungen siehe Leistungsblatt DIN 1705 Blatt 2.

Wiedergabe erfolgt mit Genehmigung des Deutschen Normenausschusses. Verbindlich ist die jeweils neueste Ausgabe des Normblattes im DIN-Format A 4, das durch den Beuth-Verlag G. m. b. H., Berlin S 14, zu beziehen ist.

## Blei.

### Bleierz.

Bleiglanz (PbS) ist das wichtigste Bleierz. Von geringerer Bedeutung sind Weißbleierz ( $\text{PbCO}_3$ ) und Vitriolbleierz oder Anglesit. Man bestimmt meist den Gehalt an Blei:

1 g des fein gepulverten und bei  $105^\circ \text{C}$  getrockneten Erzes wird mit  $10 \text{ cm}^3$  konz.  $\text{HNO}_3$  (1·4) in der Wärme behandelt. Dann dampft man 2 mal unter Zusatz von konz.  $\text{HCl}$  (1·19) zur Trockne, nimmt mit wenig konz.  $\text{HCl}$  und heißem Wasser auf, kocht, filtriert und wäscht mit siedend heißem Wasser, um alles Bleichlorid in Lösung zu bringen. Evtl. Niederschlag vom Filter spritzen und nochmals mit etwas  $\text{HCl}$  und Wasser behandeln. Das Filtrat wird unter Zusatz von  $10-15 \text{ cm}^3$  konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zum Auftreten von dicken, weißen Schwefelsäuredämpfen eingedampft. Nach dem Erkalten nimmt man mit etwas verdünnter Schwefelsäure und Wasser auf, filtriert und wäscht mit kalter verdünnter Schwefelsäure. Das Bleisulfat löst man in einer konz. Ammonacetatlösung, fällt nach dem Filtrieren wieder mit Schwefelsäure, setzt  $\frac{1}{2}$  des Volumens der Flüssigkeit an Alkohol zu, läßt zwei Stunden absetzen und filtriert in einen Goochtiegel. Der Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure und zum Schluß mit Alkohol gewaschen. Titrimetrisch läßt sich der Bleigehalt bequem nach der Molybdätmethode von Alexander-Low bestimmen. Nähere Angaben s. Berl-Lunge, 8. Aufl., Bd. II, 2, S. 1507.

### Weichblei, Werkblei, Hartblei.

Weichblei enthält 99·96—99·99% Pb. Als Verunreinigungen finden sich Ag, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Fe, Ni, Co, Zn, Mn. Das Werkblei enthält 96—99% Pb und dementsprechend mehr Verunreinigungen. Hartblei kann bis zu 28% Antimon enthalten.

**Weichblei**<sup>1)</sup>. 1. Metallisch blanke Aushiebe von vielen Barren einer Lieferung oder blank geschabte Stücke werden kurze Zeit mit verdünnter  $\text{HCl}$  erwärmt, mit heißem Wasser abgespült und schnell getrocknet. 200 g werden genau abgewogen und unter mäßigem Erwärmen in  $500 \text{ cm}^3$   $\text{HNO}_3$  (1·2) unter Zusatz von  $500 \text{ cm}^3$  Wasser in einem 1·5 Liter fassenden Becherglase in Lösung gebracht. Die Lösung bleibt 12 Stunden stehen. Reinere Weichbleisorten ergeben eine vollkommen klar bleibende Lösung. Verbleibt ausnahmsweise ein Niederschlag, so wird dieser abfiltriert und wie weiter unten angegeben für sich behandelt.

Nach Fernandez-Krug und Hampe verfährt man nun in der Weise, daß man die klare Lösung in dem Becherglase mit 62 bis 63  $\text{cm}^3$  konz. Schwefelsäure versetzt und gut umrührt. Nach dem Erkalten hebert man die klare Lösung in ein Becherglas ab, dekantiert 3—4 mal mit  $200 \text{ cm}^3$  mit  $\text{HNO}_3$  schwach angesäuertem Wasser,

<sup>1)</sup> Siehe Mitteilungen des Chemikerfachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten und Bergleute e. V., Berlin, 2. Aufl. S. 62 ff.

um so dem Niederschlage die letzten Spuren der Lösung der fremden Metalle zu entziehen. Die abgeheberte, mit den Waschwässern vereinigte Lösung wird in einem großen Becherglase ( $1\frac{1}{2}$ –2 Liter) mit Ammoniak übersättigt und mit 25–50 cm<sup>3</sup> Schwefelammon versetzt. 2–3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmen. Der Niederschlag enthält außer den Sulfiden der fremden Metalle reichliche Mengen PbS. Er wird abfiltriert, in einen geräumigen Porzellantiegel gespritzt und getrocknet. Inzwischen hat man den Rückstand von der Auflösung des Bleis (200 g) auf dem Filter in HCl gelöst, der Lösung etwas Weinsäure und Wasser zugesetzt und mit H<sup>2</sup>S behandelt. Der Sb- und Pb-haltige Niederschlag wird ebenfalls in den Porzellantiegel gespritzt und wieder getrocknet. Alsdann schmilzt man mit dem 6fachen Gewichte gleicher Teile Soda und Schwefel.

Die Schmelze wird mit heißem Wasser ausgelaugt und mit dem Filtrat der Schwefelammonfällung vereinigt, die Lösung mit Essigsäure angesäuert, wodurch die Sulfide von As und Sb und viel Schwefel ausfallen. Nach 3–4 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird der Niederschlag abfiltriert, mit angesäuertem (Essigsäure) H<sup>2</sup>S-Wasser gewaschen, getrocknet und der freie Schwefel mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Die Sulfide werden in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, 0.5 g Weinsäure zugesetzt, mit Ammoniak neutralisiert, der etwa 20 cm<sup>3</sup> betragenden Flüssigkeit werden noch 10 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak und 1–2 cm<sup>3</sup> alkoholfreie Magnesia-mischung zugegeben und kräftig umgerührt. Nach etwa 24 Stunden filtriert man das Magnesium-Ammoniumarsenat durch ein kleines Filter ab, wäscht mit verd. Ammoniak. Der Niederschlag wird als Pyroarsenat gewogen. Dem Filtrat wird Schwefelammon zugesetzt und erwärmt, durch Zusatz von überschüssiger verd. Schwefelsäure wird das Antimonsulfid ausgefällt, abfiltriert und erneut in Schwefelammon gelöst. Die Lösung wird in einem tarierten Porzellantiegel abgedampft, mit Salpetersäure oxydiert, die Schwefelsäure verjagt, der Rückstand geglüht und als Sb<sup>2</sup>O<sup>3</sup> gewogen.

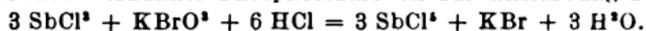
Der in Wasser unlösliche Rückstand vom Schmelzen des (NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>S-Niederschlages enthält die Sulfide von Pb, Cu, Ag, Bi, Cd, Zn, Fe, Ni, Co und Mn. Er wird vom Filter gespritzt und durch Erhitzen mit schwacher Salpetersäure (1 Vol. HNO<sup>3</sup> 1.2 + 2 Vol. Wasser) in Lösung gebracht. Die Lösung wird eingedampft, bis der Schwefel geschmolzen ist, um sicher alle Sulfide zu zersetzen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird aufgeköcht, filtriert und das Blei durch Zusatz von Schwefelsäure abgeschieden. Man dampft ein, nimmt mit wenig Wasser auf und filtriert vom Bleisulfat ab.

In das Filtrat des Bleisulfates leitet man H<sup>2</sup>S in der Wärme ein, Cu, Bi, Ag, Cd fallen als Sulfide aus, während Fe, Zn, Ni usw. in Lösung bleiben. Die weitere Trennung und Bestimmung erfolgt nach bekannten Methoden.

**Werkblei.** Verunreinigungen dieselben wie beim Weichblei, nur in größerer Menge. Man gibt 10–50 g Blei in einen 1 Literkolben und fügt für je 10 g 60 cm<sup>3</sup> Wasser und 16 cm<sup>3</sup> HNO

(1·4) zu. Außerdem gibt man in jedem Falle 10 g Weinsäure zu. Im übrigen verfährt man wie vorstehend. Volum des  $\text{PbSO}_4$  2·15  $\text{cm}^3$  für 10 g angewandtes Blei.

**Hartblei.** Dies ist eine Legierung von Blei mit bis zu 28 % Antimon. Als Verunreinigungen kommen noch vor: Kupfer und Eisen, gelegentlich auch Arsen und Silber. Für technische Zwecke genügt meist die Bestimmung des Antimons. Man verfährt dann wie folgt: 1 g des feingepulverten Hartbleies übergießt man mit 20  $\text{cm}^3$  einer gesättigten Lösung von Brom in konz. Salzsäure und erwärmt schwach, bis alles Metall in Lösung gegangen ist. Den Überschuß von Brom verjagt man durch Kochen und gibt zur Reduktion 2—3 erbsengroße Krystalle von Natriumsulfit zu, kocht, bis alle  $\text{SO}_2$  vertrieben ist und setzt noch 20  $\text{cm}^3$  verdünnte Salzsäure zu. Darauf titriert man in der Wärme mit einer Lösung, die 4,639 g Kallumbromat im Liter enthält, bis die durch einige Tropfen Methylorange bewirkte Rotfärbung gerade verschwunden. Ist die Lösung nach der Reduktion mit Sulfit bräunlich (Eisen), so gibt man verdünnte Phosphorsäure bis zur Entfärbung zu.



1  $\text{cm}^3$  Bromatlösung entspricht 0,010 g Sb.

## Zink.

### Zinkerze.

Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ), Zinkspat oder Galmel ( $\text{ZnCO}_3$ ), Kieselzinkerz ( $\text{Zn}^2\text{SiO}_4\text{H}_2\text{O}$ ), Willemit ( $\text{Zn}^2\text{SiO}_4$ ) und Kieselgalmel. Das wichtigste Erz ist die Blende. Man bestimmt meist den Zinkgehalt und den Schwefel.

**Bestimmung des Zinkgehaltes.** Normal-Schaffner-Methode (von dem Chemiker-Fachauschuß des Vereins der Metallhütten- und Bergleute angenommene Schiedsmethode).

Man schließt 1·25 g des Erzes mit Königswasser auf, dampft mit 5  $\text{cm}^3$  Schwefelsäure (1 : 1) ein, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, nimmt mit 5  $\text{cm}^3$  konz. Salzsäure (1·19) und 30  $\text{cm}^3$  Wasser auf. Wenn alle Salze gelöst sind, gibt man 100  $\text{cm}^3$  frisch gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser zu, um Cu, Pb usw. zu fällen. Dann filtriert man in einen 500  $\text{cm}^3$ -Meßkolben, wäscht den Niederschlag mit einer warmen Mischung von 5  $\text{cm}^3$  Salzsäure und 100  $\text{cm}^3$  Wasser, dem man etwas Schwefelwasserstoffwasser zugefügt hat. Das Filtrat kocht man zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs und gibt zu der Lösung 5  $\text{cm}^3$  konz. HCl (1·19) und 5  $\text{cm}^3$   $\text{HNO}_3$  (1·40) zur Oxydation des Eisens. Nach dem Erkalten fügt man unter Umschütteln 60  $\text{cm}^3$  Ammoniak (0·91) zu und 5—10  $\text{cm}^3$  3 %iges Wasserstoffsuperoxyd (falls Mn vorhanden ist). Am nächsten Tage füllt man zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter 200  $\text{cm}^3$  in ein Meßkölbchen, spült in ein Titrlerglas und spült das Kölbchen mit 100  $\text{cm}^3$  Wasser nach.

**Titelösung.** Den annähernden Zinkgehalt des Erzes ermittelt man durch eine Vorprobe. Man wägt so viel chemisch

reines Zink ab, daß Erz- und Zinklösung nicht mehr als 2% verschieden im Zn-Gehalt ausfallen, ferner eine dem Gehalte des Erzes an Eisen entsprechende Menge Blumendraht, löst beide in der berechneten Menge Säure, fügt das gleiche Quantum Säure, das bei der Erzbehandlung gebraucht wurde, hinzu und verfährt im übrigen genau wie bei der Behandlung der Erzlösung. Man titriert Probe und Titer unter Verwendung von 2 geeichten Büretten nebeneinander mittels Schwefelnatriumlösung (20 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  zu 1 Liter,  $1 \text{ cm}^3 = 0.005 \text{ g Zn}$ ), unter Verwendung von glänzendem Bleipapier als Indikator, wobei das Tüpfeln gleichzeitig auf demselben Streifen des Reagenzpapieres vorgenommen wird. Man läßt die Tropfen etwa 10 Sek. auf das Papier einwirken, dann spült man ab und setzt die Titration fort, bis die Flecken von Titer und Probe gleich starke Färbung aufweisen. Nach dem Ablesen überzeugt man sich von der Gleichwertigkeit von Titer und Probelösung dadurch, daß man einseitig  $0.2 \text{ cm}^3$  Schwefelnatriumlösung hinzufügt, wodurch sich eine Übertitration dieser Lösung bemerkbar machen muß.

### **Rohzink, Handelszink, Elektrolytzink.**

Als Verunreinigungen finden sich stets Pb und Fe, daneben etwas Cd; in geringeren Mengen As und S, seltener Sn, Cu, Mn, Ni, Sb.

**Zinkbestimmung.** Man löst eine Probe des Metalles, in Schwefelsäure und entfernt eventuell die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in die saure Lösung. Das Filtrat befreit man durch Kochen von dem  $\text{H}_2\text{S}$ , übersättigt in der Kälte mit Ammoniak, neutralisiert darauf mit Ameisensäure, gibt auf je  $100 \text{ cm}^3$  der Flüssigkeit  $4 \text{ cm}^3$  Ameisensäure (50%lg) zu und leitet Schwefelwasserstoff ein. Nach 12stündigem Stehen filtriert man unter Zusatz von Filterbrei, wäscht mit  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigem Wasser aus, dem man etwas Ammoniumformiat zugesetzt hat (Ameisensäure +  $\text{NH}_3$ ) und verascht entweder im Rosetiegel oder führt durch vorsichtiges Glühen in der Muffel in Oxyd über.

**Bestimmung der Verunreinigungen.** Nach Nissenson gibt man  $100 \text{ g}$  Zink in einen  $750 \text{ cm}^3$  fassenden Erlenmeyerkolben, gibt  $200 \text{ cm}^3$  Wasser und die zum Lösen notwendige Menge Schwefelsäure in kleinen Anteilen durch ein Trichterrohr zu. Die Gase leitet man in  $10 \text{ cm}^3$  einer Lösung, die im Liter  $7 \text{ g}$  Brom und  $7 \text{ g}$  NaOH enthält. Man gibt so lange Schwefelsäure zu, bis nahezu alles Zink gelöst, aber noch Metallschwamm ungelöst ist. Dann wird rasch filtriert und ausgewaschen. Im Filtrat wird das Eisen mit Permanganat titriert. Den Metallschwamm löst man in Salpetersäure. Bleibt ein Rückstand, so untersucht man diesen auf Sb und Sn. Im Filtrat bestimmt man in bekannter Weise etwa noch in Lösung befindliches Sb und Sn, ferner Pb, Bi, Cu, Cd, Ni und Fe. Die Lösung in der Vorlage enthält eventuell Schwefelsäure und Arsensäure. Die Schwefelsäure fällt man nach Ansäuern mit Salzsäure mit Chlorbarium. Das Filtrat befreit man durch Zusatz von Schwefelsäure von dem überschüssigen Chlorbarium und fällt das Arsen mit Schwefelwasserstoff.

### Zinkstaub.

Dieser soll einen Metallgehalt von mindestens 90 % haben. Die Wertbestimmung erfolgt entweder maß-analytisch oder gasvolumetrisch.

1. Maßanalytische Bestimmung nach Wahl. 0.5 g der bei 100° getrockneten Durchschnittsprobe überschüttet man in einem Erlenmeyerkolben von 250 cm<sup>3</sup> Inhalt mit 20 g grobzerkleinertem, reinem Eisenammoniakalaun und 50 cm<sup>3</sup> luftfreiem Wasser. Als dann schüttelt man (am besten unter Benutzung einer Schüttelmaschine) unter gleichzeitigem Einleiten von CO<sup>2</sup> 30–40 Minuten, setzt 50 cm<sup>3</sup> 10%ige Schwefelsäure zu und füllt in einen 250 cm<sup>3</sup>-Meßkolben mit luftfreiem Wasser bis zur Marke auf. 50 cm<sup>3</sup> werden darauf in einer Porzellanschale, nachdem man zur Aufhebung der gelblichen Ferrisalzfärbung Phosphorsäure oder Kaliumfluorid zugesetzt und verdünnt hat, mit  $n_{10}$  KMnO<sup>4</sup> titriert. Eisentiter  $\times 0.58533 = \text{Zink}$ .

2. Gasvolumetrische Bestimmung. Man mißt die Wasserstoffmenge, die aus 1 g des Zinkstaubes bei der Behandlung mit Säure entwickelt wird. Man kann sich hierbei des Gasvolumeters von Lunge bedienen. 1 g Zink entwickelt bei Zimmertemperatur etwa 380 cm<sup>3</sup> Gas.

1 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup> = 0.002914 g Zn bei 0° und 760 mm Hg. Genaueres über diese Methode in der Modifikation von Haßreidter findet sich in Lunge-Berl, Untersuchungsmethoden II, 7. Aufl. S. 477 oder Berl-Lunge, Untersuchungsmethoden 8. Aufl., II, 2, S. 1729.

### Analyse von Weißmetallen (Lagermetalle).

Die Weißmetalle enthalten neben Zinn (bis zu 85%) und Antimon (bis zu 11%) geringere Mengen Kupfer und Blei. Zink findet sich in Weißmetall-Ersatz oft in erheblichen Mengen.

Die genormten „Weißmetalllegierungen werden in dem Normblatt DIN 1703 aufgeführt, dasselbe ist auf Seite 497 im Auszug abgedruckt.

Durch die Anordnung 26 der Überwachungsstelle für unedle Metalle vom 24. April 1935 dürfen Lagerschalen und Lagerschalenfutter keinen höheren Zinngehalt als 12% haben. Die Untersuchung solcher Metalle richtet sich natürlich ganz nach der Zusammensetzung, die der jeweilige Lieferant wählt und die z. T. ganz erheblich verschieden ist. Die Legierungen nach DIN 1703 werden nach folgenden Methoden untersucht:

1 g der Legierung (in Form von Spänen) übergießt man in einem Becherglase, welches man durch Einstellen in kaltes Wasser kühlen kann, mit 10 cm<sup>3</sup> HNO<sup>3</sup> (1.4). Nach der ersten heftigen Einwirkung der Säure erwärmt man auf dem Wasserbade bis zu völliger Zersetzung der Späne. Jetzt setzt man 100 cm<sup>3</sup> kochendes Wasser zu, kocht 5 Minuten, filtriert durch ein glattes starkes Filter und wäscht mit kochendem Wasser gut aus. Das Filter breitet man auf einem

flachen Uhrglase aus, spritzt das Gemisch von Zinn- und Antimonsäure quantitativ in eine flache Porzellanschale von 10—12 cm Durchmesser und bringt auf dem Wasserbade fast zur Trockne. Den Rückstand übergießt man mit 40 cm<sup>3</sup> HCl (1·19), rührt gut um und bringt durch gelindes Erwärmen in Lösung. Nach dem Verdünnen mit 30—40 cm<sup>3</sup> Wasser, setzt man 3 g reines Eisen (Ferrum reductum) zu und erwärmt 20—30 Minuten auf dem Wasserbade. Nach dieser Zeit ist die Abscheidung des Antimons beendet (geringer Überschuß von Eisen muß vorhanden sein). Alsdann filtiert man durch ein Filter, auf dem sich etwas Eisenpulver befindet, und wäscht das Antimon schnell und sorgfältig mit heißem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser (100 cm<sup>3</sup> HCl 1·12 auf 1 Liter Wasser) aus.

Das Antimon wird vom Filter mit schwacher Salzsäurelösung in einen Erlenmeyerkolben gespült, unter Zusatz von wenig KClO<sup>3</sup> unter Erwärmen gelöst, das Chlor ausgetrieben und nach Zusatz von 10 cm<sup>3</sup> Salzsäure und 200 cm<sup>3</sup> heißem Wasser das Antimon durch einen flotten Strom von Schwefelwasserstoff gefällt. Der ausgewaschene Sulfidniederschlag wird mit dem Filter in einen 500 cm<sup>3</sup> fassenden Erlenmeyerkolben gegeben, nach Zusatz von 75 cm<sup>3</sup> Salzsäure gekocht, bis aller H<sup>2</sup>S vertrieben ist und nunmehr nach der Bromatmethode das Antimon titriert.

Ein aliquoter Teil des Filtrates vom Antimon, welches alles Zinn enthält, wird abgekühlt, mit Ammoniak nahezu neutralisiert, auf 500 cm<sup>3</sup> verdünnt und das Zinn durch halbstündiges Einleiten von H<sup>2</sup>S als schwarzbraunes Sulfür gefällt. Man filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht mit stark verdünntem H<sup>2</sup>S-Wasser, in dem auf 300 cm<sup>3</sup> 32 g Ammonsulfat gelöst sind, aus, trocknet und führt durch starkes Glühen im elektrischen Tiegelofen (langsam anwärmen) in SnO<sup>2</sup> über, welches gewogen wird.

Das Filtrat von der Zinn- und Antimonsäure enthält Kupfer und Blei, evtl. auch noch Zink und geringe Mengen Wismut, Eisen und Aluminium. Das Blei scheidet man durch Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure und Eindampfen bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen als Bleisulfat ab. Nach dem Erkalten setzt man 30 cm<sup>3</sup> Wasser und 5 cm<sup>3</sup> Alkohol zu und filtriert vom PbSO<sup>4</sup> ab. Im Filtrate scheidet man das Kupfer elektrolytisch ab und bestimmt im entkupferten Elektrolyten Zink, Eisen und evtl. Aluminium nach bekannten Methoden.

Bei zinkhaltigen und zinkreichen Legierungen verwendet man zum Auflösen der Metallspäne Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·2.

Zur Zersetzung von bleireichen Legierungen verwendet man gleichfalls Salpetersäure vom spez. Gewicht 1·2, indem man die möglichst feinen Späne unter Ersatz des verdampften Wassers mit der Säure kocht, um Bleinitrat in Lösung zu halten. Da die abgeschiedene Zinnsäure stets bleihaltig ist, wird sie aufgeschlossen.

Schnellbestimmung von Sn, Sb, Cu und Pb im Lagermetall WM 80 und ähnlichen Legierungen. Sb wird in getrennter Einwaage wie folgt bestimmt: 0,5 g der Legierung werden in einen trockenen

500 g-Erlenmeyer eingewogen und in diesem mit 15 ccm konz. Schwefelsäure solange gekocht, bis keine dunklen Metallteile mehr zu erkennen sind. Nach dem Erkalten werden vorsichtig 200 cm<sup>3</sup> Wasser und 30 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1,19) zugesetzt. Man erhitzt zum Sieden und titriert nach Seite 493 mit KBrO<sup>3</sup> das Sb.

In einer zweiten Einwaage von etwa 1 g wird wie oben Zinn und Antimon als Zinn- und Antimonsäure abgeschieden und gemeinsam gewogen, man zieht hiervon den dem gefundenen Sb entsprechenden Anteil an Sb<sup>2</sup>O<sup>3</sup> ab und erhält so das Gewicht des SnO<sup>2</sup>.

Das Filtrat der Zinn- und Antimonsäure wird mit Ammoniak eben neutralisiert und dann auf 100 cm<sup>3</sup> 5 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1:2) zugesetzt. Diese Lösung wird bei 70° C mit 2 Volt Klemmenspannung elektrolytisch getrennt.

Das abgeheberte Elektrolysat wird auf einen eventuellen Gehalt von Fe und Zn untersucht.

Diese Methode macht wegen der bekannten Einschlüsse der Zinn- und Antimonsäure keinen Anspruch auf höchste Genauigkeit, sie läßt sich aber sehr rasch und auch mit einfachen Hilfsmitteln durchführen. (Kein Schwefelwasserstoff.)

Auf die von Kurck und Flath in der Chemikerzeitung 1918, S. 133 veröffentlichte Methode, welche alle in Weißmetallen vorkommenden Metalle berücksichtigt, sei besondere verwiesen.

Auszug!

**Weißmetall**  
für Gleitlager und Gleitflächen. DIN  
Werkstoffe 1703

Benennung	Kurzzeichen	Zusammensetzung und zulässige Abweichungen in %				Spezifisches Gewicht
		Sn	Sb	Cu	Pb	
Weißmetall 80 .	WM 80	80	12	6	2	7·5
		± 1	± 1	± 1	± 1	
Weißmetall 70 .	WM 70	70	13	5	12	7·5
		± 1	± 1	± 1	± 1	
Weißmetall 42 .	WM 42	42	14	3	41	8·5
		± 1	± 1	± 0·5	± 1	
Weißmetall 20 .	WM 20	20	14	2	64	9·4
		± 1	± 1	± 0,5	± 1	
Weißmetall 10 .	WM 10	10	15	1·5	73·5	9·7
		± 0·5	± 1	± 0·3	± 1	

Wiedergabe erfolgt mit Genehmigung des Deutschen Normenausschusses. Verbindlich ist jeweils die neueste Ausgabe des Normenblattes im DIN-Format A 4, das durch den Beuth-Verlag G. m. b. H., Berlin S 14, zu beziehen ist.

### III. Anorganische Großindustrie<sup>1)</sup>.

(Dr. F. Rüsberg - Berlin und O. Schlenker - Heilbronn.)

#### Die Industrie des Schwefels.

##### I. Schwefelsäure und Oleumfabrikation.

###### Schwefelkies.

**1. Feuchtigkeitt.** Eine größere Probe des Kleses wird in einer tarlerten Schale mehrere Stunden bei 105° getrocknet.

**2. Schwefel.** 0.5 g des getrockneten und feinst gepulverten Kleses übergießt man in einem Becherglase mit ca. 10 cm<sup>3</sup> einer Mischung von 3 Volumen Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) und 1 Volumen Salzsäure (1.19 spez. Gew.). Nachdem die heftige Reaktion nachgelassen hat, dampft man auf dem Wasserbade zur Trockene, gibt 5 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1.19) zu, dampft abermals zur Trockene und setzt dann nochmals 1 cm<sup>3</sup> Salzsäure und ca. 100 cm<sup>3</sup> heißes Wasser zu. Will man auch den unlöslichen Rückstand bestimmen, so kann man jetzt von diesem abfiltrieren. Meist fällt man aber sofort mit Ammoniak (0.91), setzt 5 cm<sup>3</sup> im Überschuß zu, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Den Niederschlag löst man darauf auf dem Filter in heißer Salzsäure (1 : 1), läßt die Lösung in das zur ersten Fällung benutzte Becherglas laufen und fällt nochmals mit Ammoniak. Das zweite Filtrat läßt man zu dem ersten laufen (die Gesamtmenge der Filtrate soll 300—400 cm<sup>3</sup> nicht wesentlich überschreiten), neutralisiert mit verdünnter Salzsäure (Methylorange als Indikator zugeben), setzt noch 1 cm<sup>3</sup> überschüssige verdünnte Salzsäure zu und fällt mit 20 cm<sup>3</sup> einer 10%igen Lösung von Chlorbarium, die man im Reagenzglas verdünnt und zum Sieden erhitzt hat, indem man dieselbe in einem Gusse zugibt. Dann filtriert man durch ein hartes Filter (Blauband der Fa. Schleicher u. Schüll, Düren), dekantiert den Niederschlag wiederholt, gibt ihn schließlich aufs Filter<sup>2)</sup>, wäscht gut aus und verascht naß im Quarz- oder Platintiegel.

**3. Kupfer.** 5 g feinstgepulverter und getrockneter Kies werden in einem hohen Becherglase mit einer Mischung von 80 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1.4) und 30 cm<sup>3</sup> Wasser allmählich in Lösung gebracht. Man verdampft zur Trockene gibt 100 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1.19) und 10 cm<sup>3</sup> Hypophosphitlösung (250 g NaH<sup>2</sup>PO<sup>2</sup> im Liter) zu, dampft auf 30 cm<sup>3</sup> ein, verdünnt mit ca. 200 cm<sup>3</sup> heißem Wasser, filtriert und leitet in das heiße Filtrat Schwefelwasserstoff ein, bis der Niederschlag sich grobflockig absetzt. Man filtriert, wäscht mit heißem, schwach saurem, schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und spült den Niederschlag in das zur Fällung benutzte Becherglas zurück. Dann

<sup>1)</sup> Es sei hier verwiesen auf Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 7. Auflage, Bd. I oder Berl-Lunge, 8. Auflage, Bd. II, 1, S. 593ff., sowie auf das Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie von denselben Verfassern, Berlin 1930.

<sup>2)</sup> Zu empfehlen sind Trichter nach Rohrbeck, D. R. G. M.

gibt man 10 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure zu, dampft auf dem Sandbade bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen ein, verdünnt mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser, erwärmt und filtriert vom ausgeschleudenen PbSO<sup>4</sup> in ein 300—400 cm<sup>3</sup> fassendes Becherglas ab. Darauf verdünnt man auf 200 cm<sup>3</sup>, setzt 3—5 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1·4) zu und schlägt das Kupfer elektrolytisch auf einer Netzelektrode (vgl. Teil II, S. 395) nieder. Man unterlasse es nicht, nach der ersten Wägung die Elektroden von dem Kupfer zu befreien und nochmals  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde zu elektrolysieren. Von dem Prozent-Gehalt für Kupfer bringt man 0·01% für Arsen und Antimon in Abzug.

**4. Arsen.** 5 g feinstgepulverter Kies werden in einem hohen Becherglase mit 50 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1·4) nach und nach übergossen bis die stürmische Reaktion nachgelassen hat. Dann erhitzt man ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde über kleiner Flamme, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, spült den Inhalt des Becherglases in eine geräumige Porzellanschale, setzt nach und nach während des Eindampfens 100 cm<sup>3</sup> 20%iger Schwefelsäure zu und erhitzt auf dem Luft- oder Sandbade, bis weiße Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Um die letzten Spuren Salpetersäure zu entfernen, empfiehlt es sich, gegen Schluß der Reaktion etwas Ferrosulfatlösung zuzusetzen. Nach dem Erkalten rührt man den Inhalt der Schale mit möglichst wenig Salzsäure (1 : 1) eben an und bringt ihn mit möglichst wenig Salzsäure derselben Konzentration in einen Destillationskolben (siehe Fig. 31, S. 518), setzt 2—3 g Kochsalz, 20 cm<sup>3</sup> konz. Eisenchloridlösung und 150 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1·19) zu und destilliert in eine mit Wasser beschickte, gekühlte Vorlage. Alle zur Verwendung kommenden Reagenzien müssen vollkommen arsenfrei sein. Man destilliert, bis der Inhalt des Kolbens anfängt zu stoßen. Bisweilen entsteht im Kühlerrohr ein gelber Anflug von Arsentrisulfid. Man spült in diesem Falle nach beendigter Destillation den Kühler mit etwas verdünnter 40—50° heißer Kallauge aus und läßt diese Flüssigkeit zu dem Destillat laufen. Dieses wird mit Wasser auf das doppelte Volum gebracht und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Den entstehenden Niederschlag von Arsentrisulfid läßt man absitzen (am besten über Nacht) und filtriert ihn auf ein gewogenes Filter oder in einen Glasfiltertiegel. Zum Schluß wäscht man mit etwas Alkohol, dann mit Schwefelkohlenstoff und darauf nochmals mit Alkohol aus, trocknet bei 110° bis zur Gewichtskonstanz und wägt nach dem Erkalten. Ist der Arsengehalt der Kiese sehr gering, so wendet man zweckmäßig eine Einwaage von 10 g an.

**5. Selen.** 5—10 g Kies werden genau wie bei der Arsenbestimmung angegeben mit Salpetersäure in Lösung gebracht und die Salpetersäure nach Zusatz von Schwefelsäure durch Erhitzen verjagt. Alsdann nimmt man mit dest. Wasser unter Zusatz von Salzsäure auf, filtriert vom Ungelösten ab und leitet in das Filtrat schweflige Säure ein. Darauf kocht man. Das abgeschiedene Selen wird in einen Glasfiltertiegel filtriert und nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol bei 105° getrocknet und gewogen.

**6. Eisen, Zink, Blei.** Eisen kann man in dem durch Ammoniak bei der Schwefelbestimmung erzeugten Niederschlag bestimmen.

Zur Bestimmung des Bleies extrahiert man den beim Auflösen des Kleses in Salpetersäure erhaltenen Rückstand mit Ammonacetat in der Wärme, dampft das Filtrat unter Zusatz von etwas Schwefelsäure in einem geräumigen Porzellantiegel ein, glüht und wägt als  $PbSO_4$ . Zur Zinkbestimmung löst man 2 g Kies in Königswasser, raucht mit 10 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1:19) ab und trennt Zink und Eisen nach der Acetatmethode. Den Acetatniederschlag löst man in Salzsäure wieder auf und fällt mit Ammoniak. In den vereinigten und eventuell konzentrierten Filtraten fällt man das Zink nach der Entfernung des Cu entweder in ameisensaurer oder essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff (s. S. 494) und führt das  $ZnS$  durch Glühen in  $ZnO$  über.

#### Zinkblende.

1. Feuchtigkeits. Wie bei Schwefelkies.

2. Schwefel. Man schmilzt 0.625 g der feingepulverten Blende mit 6—8 g Natriumsuperoxyd in einem Eisentiegel<sup>1)</sup>. Die Schmelze löst man in kaltem Wasser. Dann spült man die Flüssigkeit samt dem Rückstand in einen 250 cm<sup>3</sup>-Meßkolben, füllt auf, gleßt in einen trockenen Meßzylinder von gleichem Inhalt und läßt absetzen. 200 cm<sup>3</sup> der klaren Flüssigkeit neutralisiert man mit Salzsäure, gibt noch 2—3 cm<sup>3</sup> im Überschuß zu und kocht zur Vertreibung des Chlors. Darauf fällt man bei Siedehitze mit Chlorbariumlösung (15 cm<sup>3</sup> einer 10%igen Lösung auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt).

3. Zink. S. S. 493.

#### Gasreinigungsmasse.

1. Feuchtigkeits. Man trocknet 50—100 g der zerkleinerten Masse bei 80° bis zur Gewichtskonstanz.

2. Schwefel. Man extrahiert 5—10 g der Masse mit Schwefelkohlenstoff im Soxhletapparat, dessen Kölbchen man zuvor gewogen hat. Wenn der Schwefelkohlenstoff heil abläuft, unterbricht man die Extraktion, destilliert den Schwefelkohlenstoff ab und verteilt die letzten Reste desselben durch Überleiten von Luft. Nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 80° wägt man zurück. Will man den Reinheitsgrad des extrahierten Schwefels bestimmen, so oxydirt man 0.5 g desselben entweder mit rauchender Salpetersäure oder durch vorsichtiges Schmelzen mit Soda-Salpetermischung.

#### Schwefel.

1. Feuchtigkeits. Man trocknet 50—100 g der Probe bei höchstens 70°.

2. Schwefel. Man löst 50 g des feingepulverten Schwefels in einer verschlossenen Flasche durch Digestion in 200 g Schwefelkohlenstoff. Darauf bestimmt man das spezifische Gewicht der Lösung bei 15° und entnimmt aus der Tabelle in Band II den Prozentgehalt der Lösung an Schwefel. Durch Multiplikation mit 4 erhält man den Schwefelgehalt der Probe. Man kann aber auch den Schwefelgehalt durch Extraktion von 2—5 g der Probe mit Schwefelkohlenstoff bestimmen.

<sup>1)</sup> Besonders eignen sich „Dillinger-Tiegel“ von Ströbllein u. Co., Düsseldorf.

**3. Asche.** Man verbrennt 10 g Rohschwefel in einem gewogenen Porzellan- oder Quarzkästchen.

#### Abbrand.

**1. Schwefel.** a) **Gewichtsanalytisch.** Man gibt zu 1 g Abbrand in einem hohen Becherglase 2 g Kalisalpeter, ferner 15 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1·4) + 15 cm<sup>3</sup> Wasser + 5 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1·19), dampft auf dem Sandbade zur Trockene und nimmt zweimal mit je 10 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1·19) auf unter abermaligem Verdampfen zur Trockene. Zu dem trockenen Rückstand gibt man ca. 100 cm<sup>3</sup> siedend heißes Wasser und 2 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1·19). Dann filtriert man vom Ungelösten ab, verdünnt das Filtrat auf ca. 300 cm<sup>3</sup> und fällt bei Siedehitze mit Chlorbariumlösung wie beim Schwefelkies. Nach ½stündigem Stehen filtriert man den Niederschlag ab und verascht im Quarz- oder Platintiegel.

b) **Titrimetrisch.** 2,000 g Natriumbikarbonat bekannten Titers werden in einem Eisentiegel mit 3·026 analysenfein gepulvertem Abbrand und 2·0 g gepulvertem Kaliumchlorat innig gemischt und langsam zur Rotglut erhitzt. Der Tiegelinhalt wird in einer Porzellanschale in Wasser gelöst und mit 25 cm<sup>3</sup> reiner konzentrierter Kochsalzlösung gekocht bis zur beginnenden Ausscheidung von Kochsalz. Die Lösung wird durch ein Blaubandfilter filtriert und mit kochsalzhaltigem Wasser gut nachgewaschen. Die abgekühlte Lösung wird mit n/1-Salzsäure zurücktitriert, Verbrauch: b cm<sup>3</sup>. 2 g des verwendeten Natriumbikarbonats verbrauchen a cm<sup>3</sup> n/1 Salzsäure, dann enthält der untersuchte Abbrand (a—b)/2 % Schwefel.

**2. Kupfer.** 5 g Abbrand werden mit 50 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1·19) unter Zusatz von etwas Salpetersäure übergossen. Darauf verdampft man auf dem Sandbade zur Trockene, nimmt mit 100 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1·19) unter Zusatz von 10 cm<sup>3</sup> Natriumhypophosphitlösung auf, dampft auf ca. 30 cm<sup>3</sup> ein, verdünnt mit ca. 200 cm<sup>3</sup> siedend heißem Wasser und fällt im Filtrat das Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Weiterbehandlung siehe unter Schwefelkies S. 498.

**3. Eisen.** S. Bestimmung des Eisens in Eisenerzen S. 476.

#### Geröstete Blende.

**1. Schwefel.** a) **Gesamtschwefel.** Man bestimmt diesen wie bei Abbrand unter 1 b angegeben, nur gibt man zu der Mischung noch 3—4 g schwefelfreies Eisenoxyd. b) **Sulfidschwefel.** Je nach dem Sulfidgehalt zersetzt man 0·5—2 g der gerösteten Blende in einem **Erlenmeyer** kolben mit dreifach durchbohrtem Stopfen, indem man unter gleichzeitigem Durchleiten eines indifferenten Gases (CO<sup>2</sup> oder N<sup>2</sup>) 25—30 cm<sup>3</sup> Zinnchlorürlösung und 30 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1·19) zugibt und ungefähr 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Die entweichenden Gase leitet man nach dem Passieren eines Rückflußkühlers in ein mit 20 cm<sup>3</sup> n/10 Jodlösung und 10—20 cm<sup>3</sup> Wasser beschicktes Zehnkugellohr oder in eine doppelt wirkende Waschflasche. An das Ende der Absorptionsapparatur schaltet man in jedem Falle eine Waschflasche, die mit 30—40 cm<sup>3</sup> Wasser und 5 cm<sup>3</sup> n/10 Thiosulfatlösung beschickt ist, um etwa mitgerissenes Jod zurückzuhalten. c) **Sulfatschwefel.** Man

digiert 12.5 g der gepulverten Röstblende in einem 250 cm<sup>3</sup>-Kolben einige Zeit unter Umschütteln mit Wasser. Dann füllt man zur Marke auf und titriert 200 cm<sup>3</sup> der Lösung nach Schaffner unter genauer Einhäufung der für die Zinkbestimmung in Blenden angegebenen Vorsichtsmaßregeln (s. S. 493). Für je 65.37 Teile Zn werden 32.07 Teile S als Zinksulfat in Rechnung gesetzt.

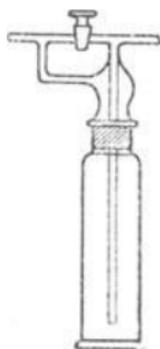


Fig. 26.

### Röstgase.

**Bestimmung nach Reich.** Man saugt das Gas mit Hilfe eines Aspirators durch Jodlösung, die sich in einer weithalsigen Flasche befindet und mit Stärkelösung gebläut ist, bis gerade Entfärbung eingetreten ist. Das aus dem Aspirator austretende Wasser läuft in einen Meßzylinder von 250 cm<sup>3</sup> Inhalt. Zweckmäßig wendet man eine Waschflasche nach Sander an<sup>1)</sup> (s. Fig. 26), die eine durch einen Hahn abschließbare Nebenleitung besitzt. Man saugt zunächst die Leitung bei geöffnetem Hahn mit dem zu untersuchenden Gase voll, schließt den Hahn und läßt jetzt in den Meßzylinder laufen. Die Absorptionsflasche wird mit 10 cm n/10 Jodlösung, etwa 50 cm<sup>3</sup> Wasser, etwas Stärkelösung und ein wenig Natriumbicarbonat beschickt. 10 cm<sup>3</sup> Jod entsprechen 0.03203 g SO<sup>2</sup> = 10.95 cm<sup>3</sup> bei 0° und 760 mm Hg. Den Prozentgehalt des Gases erhält man aus der Gleichung: Vol.-% SO<sup>2</sup> =  $\frac{100 \cdot 10.95}{A + 10.95}$ , wo A die ausgeflossene Wassermenge bedeutet.

Folgende Tabelle erspart diese Rechnung:

cm <sup>3</sup> Wasser im Meßzylinder	Vol.-% SO <sup>2</sup>	cm <sup>3</sup> Wasser im Meßzylinder	Vol.-% SO <sup>2</sup>
80.5	12	126.1	8.0
84.4	11.5	135.3	7.5
88.8	11	145.7	7.0
93.5	10.5	157.8	6.5
98.7	10	171.8	6.0
104.6	9.5	188.5	5.5
110.9	9	208.4	5.0
118.1	8.5		

Rücksicht auf Temperatur und Barometerstand ist hier nicht genommen. Für genauere Rechnungen reduziert man A auf Normalbedingungen [s. Tab. (7a I) u. (7a II), Teil I]. Die Addition der 10.95 cm<sup>3</sup> erübrigt sich beim Gebrauch der oben abgedruckten Tabelle.

Da die Röstgase neben SO<sup>2</sup> immer SO<sup>3</sup> enthalten, ist es besser, die Gesamtsäure (SO<sup>2</sup> + SO<sup>3</sup>) mittels Durchleitens durch n/10 Natronlauge mit Phenolphthalein als Indikator zu bestimmen. Man bedient sich derselben Apparatur. Das Gaseintrittsrohr ist am besten unten geschlossen und in dem Teile, der in die Flüssigkeit eintaucht, mit zur besseren Zerteilung des Gasstromes dienenden

<sup>1)</sup> Zu beziehen von Greiner & Co., Stützerbach i. Thür.

Öffnungen versehen. Man leitet die Gase durch 10 cm<sup>3</sup> mit Phenolphthalein gefärbte n/10 Natronlauge unter fortwährendem Schütteln in der Flasche, bis die Rotfärbung gerade verschwunden ist. Die Berechnung geschieht als SO<sup>2</sup>, wobei man sich der obigen Tabelle bedienen kann.

#### Kammergase.

In diesen bestimmt man den Gehalt an SO<sup>2</sup> und nitrosen Gasen am besten nach Raschig, indem man den Reichschen Apparat mit 10 cm<sup>3</sup> n/10 Jodlösung, ca. 100 cm<sup>3</sup> Wasser, etwas Stärkelösung und noch 10 cm<sup>3</sup> einer kalt gesättigten Lösung von Natriumacetat füllt. Die Gase filtriert man durch Glaswolle, um zu verhindern, daß Schwefelsäuretröpfchen zu der Jodlösung hinzutreten. Die Berechnung des Schwefeldioxyds erfolgt wie oben. Um die nitrosen Gase zu bestimmen, gibt man nach der Bestimmung des Schwefeldioxyds einige Tropfen Phenolphthalein zur entfärbten Probe und titriert mit n/10 Lauge bis zur Rotfärbung. Von der gefundenen Anzahl Kubikzentimeter sind 10 cm<sup>3</sup> für die Jodwasserstoffsäure und 10 cm<sup>3</sup> für die entstandene Schwefelsäure in Abzug zu bringen gemäß Gleichung:  $\text{SO}^2 + 2\text{J} + 2\text{H}^2\text{O} = \text{H}^2\text{SO}^4 + 2\text{HJ}$ . Der Mehrverbrauch von n/10 Natronlauge über diese 20 cm<sup>3</sup> hinaus zeigt Salpetersäure oder salpetrige Säure an.

#### Austrittsgase.

**1. Sauerstoff.** Zur Bestimmung des Sauerstoffs in den das Kammer-system verlassenden Gasen saugt man eine größere Tagesprobe (etwa 15 Liter) mittels Aspirator ab. Die Gase werden durch Waschen mit Alkalilauge von sauren Bestandteilen befreit. Die Bestimmung erfolgt im Orsatapparat (s. S. 453), mit 2 Absorptionsgefäßen, von denen das erste mit Kalilauge, das zweite mit dünnen Phosphorstängelchen gefüllt ist. Die Temperatur des Apparates muß 16°, besser 18° C betragen, da bei niederen Temperaturen der Sauerstoff mit dem Phosphor nicht reagiert.

**2. Säuren des Stickstoffs und Schwefels.** Man saugt während längerer Zeit (8, 16 oder 24 Stunden) mindestens ½ m<sup>3</sup> des aus dem Gay-Lussac turm austretenden Gases in langsamem Strome mit Hilfe eines Aspirators ab. Das Gas absorbiert man nach Reich-Raschig und ermittelt das Verhältnis Schwefeldioxyd—Nitrosogase wie vorstehend. Um die Gesamtacidität zu bestimmen, leitet man das Gas durch 4 Waschflaschen, von denen die erste mit verdünntem Perhydrol (Merck), die drei anderen mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd beschickt sind. Nach beendigter Absorption spült man in ein großes Becherglas und titriert die überschüssige Lauge mit n/2 Säure zurück. Die verbrauchte Lauge berechnet man als SO<sup>3</sup>. Freie Schwefelsäure in den Endgasen weist man nach Lindner mit Metanilpapier nach, welches sich bei Gegenwart von Schwefelsäure violett färbt.

**3. Stickoxyd.** Dieses bestimmt man in der Weise, daß man durch vorgelegte Natronlauge, die sich in einer Intensivwaschflasche oder 2 doppelt wirkenden Waschflaschen befindet, saugt. Hinter der Waschflasche ist eine Zehnkugelhöhre eingeschaltet, welche

mit 30 cm<sup>3</sup> n/2 Permanganat und 1 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1·25) beschickt ist. Nach 24stündigem Durchleiten des Gases versetzt man die Permanganatlösung mit 50 cm<sup>3</sup> Ferrosulfatlösung [100 g kryst. Ferrosulfat, 100 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1·84) mit Wasser zu einem Liter gelöst] und titriert die entfärbte Lösung mit n/2 Permanganatlösung, bis wieder Rotfärbung eingetreten ist. Die Menge der letzteren möge u sein, die zur Titerstellung der Ferrosulfatlösung 2 z, dann hat das Stickoxyd (30 + u - 2z) cm<sup>3</sup> n/2 Permanganat verbraucht. Alsdann ist der Stickstoffgehalt in Gramm pro m<sup>3</sup> =  $\frac{0\cdot007 \cdot (30 + u - 2z)}{3V}$ , wo V die Menge des durch den Aspirator abgesaugten Gases bedeutet.

### Nitrose.

**1. Salpetrige Säure.** Man läßt die Nitrose (Gay-Lussac-säure) aus einer Bürette in eine abgemessene Menge, mit der 5fachen Menge warmen Wassers (30—40°) verdünnte n/2 Permanganatlösung unter Umschütteln einfließen, bis die Farbe eben verschwunden ist. 1 cm<sup>3</sup> n/2 Permanganatlösung entspricht 0·0095025 g N<sup>2</sup>O<sup>1</sup>. Bei Nitrosen nimmt man 50 cm<sup>3</sup>, bei Kammersäuren nur 5 cm<sup>3</sup> der Permanganatlösung. Ist die Menge der Permanganatlösung x, die der verbrauchten Nitrose y, so erfährt man die Menge N<sup>2</sup>O<sup>3</sup> in Gramm pro Liter durch die Formel  $\frac{9\cdot5025 \cdot x}{y}$ . Statt 9·5025 setzt man für HNO<sup>3</sup> 15·75, für Salpetersäure von 36° Bé 20·86, für Salpetersäure von 40° Bé 25·46, für NaNO<sup>3</sup> 21·253.

**Tabelle für die Bestimmung der salpetrigen Säure in Nitrosen** bei Anwendung von 50 cm<sup>3</sup> n/2 Permanganat, ausgedrückt in HNO<sup>3</sup>, NaNO<sup>3</sup>, Salpetersäure von 36° Bé und von 40° Bé bei 15° C.

Die Gewichtsprocente beziehen sich auf die Schwefelsäure von 60° Bé als Einheit. Bei anderem spezifischen Gewicht sind die Zahlen der zweiten Kolumne (Gramm pro Liter) durch das Zehnfache des spezifischen Gewichtes der Säure zu dividieren (Lunge).

Verbr. Säure cm <sup>3</sup>	HNO <sup>3</sup>		NaNO <sup>3</sup>		Salpetersäure 36° B.		Salpetersäure 40° B.	
	g pro Liter	Gew.- Proz.	g pro Liter	Gew.- Proz.	g pro Liter	Gew.- Proz.	g pro Liter	Gew.- Proz.
10	78·75	4·61	106·29	6·22	149·14	8·72	127·18	7·44
11	71·59	4·19	96·63	5·65	135·60	7·93	115·62	6·76
12	65·63	3·84	88·58	5·18	124·30	7·27	105·99	6·20
13	60·58	3·54	81·76	4·78	114·73	6·71	97·84	5·72
14	56·25	3·29	75·92	4·44	106·53	6·23	90·84	5·31
15	52·50	3·07	70·86	4·14	99·43	5·81	84·79	4·96
16	49·22	2·88	66·43	3·88	93·22	5·45	79·49	4·65
17	46·32	2·71	62·52	3·65	87·73	5·13	74·81	4·37
18	41·75	2·56	59·05	3·45	82·86	4·85	70·66	4·13
19	43·45	2·42	55·95	3·27	78·50	4·59	66·94	3·91
20	39·38	2·30	53·15	3·11	74·58	4·36	63·60	3·72

Verbr. Säure cm <sup>3</sup>	HNO <sup>3</sup>		NaNO <sup>3</sup>		Salpetersäure 36° B.		Salpetersäure 40° B.	
	g pro Liter	Gew.- Proz.	g pro Liter	Gew.- Proz.	g pro Liter	Gew.- Proz.	g pro Liter	Gew.- Proz.
21	37.50	2.19	50.61	2.96	71.02	4.15	60.56	3.54
22	35.80	2.09	48.32	2.83	67.80	3.96	57.82	3.38
23	34.24	2.00	46.21	2.70	64.85	3.79	55.30	3.23
24	32.81	1.92	44.28	2.59	62.14	3.63	52.99	3.10
25	31.50	1.84	42.52	2.49	59.66	3.49	50.87	2.97
26	30.29	1.77	40.88	2.39	57.37	3.35	48.92	2.86
27	29.17	1.71	39.37	2.30	55.25	3.24	47.11	2.75
28	28.13	1.65	37.97	2.22	53.28	3.12	45.43	2.66
29	27.16	1.59	36.66	2.14	51.44	3.01	43.86	2.56
30	26.25	1.54	35.43	2.07	49.71	2.91	42.39	2.48
31	25.40	1.49	34.28	2.00	48.11	2.81	41.02	2.40
32	24.61	1.44	33.22	1.94	46.61	2.73	39.74	2.32
33	23.86	1.40	32.20	1.88	45.19	2.64	38.53	2.25
34	23.16	1.35	31.26	1.83	43.86	2.56	37.40	2.19
35	22.50	1.32	30.37	1.78	42.61	2.49	36.34	2.13
36	21.88	1.28	29.53	1.73	41.44	2.42	35.34	2.07
37	21.28	1.24	28.72	1.68	40.30	2.36	34.37	2.01
38	20.72	1.21	27.97	1.64	39.29	2.30	33.46	1.96
39	20.19	1.18	27.25	1.59	38.24	2.24	32.61	1.91
40	19.69	1.15	26.53	1.55	37.29	2.18	31.80	1.86
41	19.21	1.12	25.83	1.51	36.38	2.13	31.02	1.81
42	18.75	1.10	25.31	1.48	35.51	2.08	30.28	1.77
43	18.27	1.07	24.66	1.44	34.60	2.02	29.51	1.73
44	17.90	1.05	24.16	1.41	33.90	1.98	28.91	1.69
45	17.76	1.02	23.57	1.38	33.07	1.94	28.20	1.65
46	17.12	1.00	23.11	1.35	32.42	1.90	27.65	1.62
47	16.72	0.978	22.57	1.32	31.67	1.86	27.00	1.58
48	16.41	0.960	22.15	1.30	31.08	1.82	26.50	1.55
49	16.04	0.938	21.65	1.27	30.38	1.78	25.90	1.51
50	15.75	0.921	21.26	1.24	29.83	1.74	25.44	1.49
55	14.32	0.837	19.33	1.13	27.12	1.59	23.13	1.35
60	13.13	0.768	17.72	1.04	24.87	1.45	21.20	1.24
65	12.12	0.709	16.36	0.957	22.95	1.34	19.57	1.14
70	11.25	0.658	15.18	0.888	21.31	1.25	18.17	1.06
75	10.50	0.614	14.17	0.829	19.89	1.16	16.96	0.991
80	9.85	0.576	13.29	0.777	18.65	1.09	15.91	0.930
85	9.26	0.542	12.50	0.731	17.54	1.03	14.95	0.874
90	8.73	0.511	11.78	0.689	16.53	0.967	14.10	0.825
95	8.29	0.485	11.19	0.654	15.70	0.918	13.39	0.783
100	7.88	0.461	10.64	0.622	14.92	0.873	12.73	0.744

2. Gesamtstickstoffsäuren. Abgesehen von ganz geringen Mengen Stickoxyd (welches neben Salpetersäure überhaupt nicht vorkommen kann) enthält die Schwefelsäure nur N<sup>2</sup>O<sup>3</sup> (als Nitrosylschwefelsäure, SO<sup>2</sup> · OH · ONO). Die Bestimmungsmethode mit Permanganat zeigt nur N<sup>2</sup>O<sup>3</sup> an. Man erhält aber alle Stickstoffsäuren, wenn man das Nitrometer von Lunge benutzt. Über den Gebrauch desselben (s. S. 392). Man kann aber auch die Stickstoffsäuren nach genauer Neutralisation mit n/1 Natronlauge mittels Arndscher Legierung in Ammoniak überführen und letzteres titrimetrisch bestimmen (s. S. 521).

Abgelesene cm <sup>3</sup> NO	Absolutes Gewicht mg	Gewichtsprozent bei Anwendung von 1 cm <sup>3</sup> 60grad. Säure im Nitrometer
Stickstoff N . . . . .	0.6256	0.0366
Stickoxyd NO . . . . .	1.3402	0.0784
Salpetrigsäureanhydrid N <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	1.6974	0.0993
Salpetersäure HNO <sup>3</sup> . . . .	2.8143	0.1646
„ 36° Bé . . . . .	5.3333	0.3119
„ 40° Bé . . . . .	4.5474	0.2659
Natriumnitrat NaNO <sup>3</sup> . . . .	3.7963	0.2220

**3. Verhältnis der Stickstoffsäuren zueinander.** Aus der Permanganattitration und der Bestimmung des Gesamtstickstoffs als NO im Nitrometer kann man das Verhältnis von N<sup>2</sup>O<sup>3</sup> N<sup>2</sup>O<sup>4</sup> und HNO<sup>3</sup> in einem durch Schwefelsäure absorbierten Gemisch aller drei Stickstoffsäuren bestimmen, indem man folgende Formeln anwendet:

a = cm<sup>3</sup> NO (im Nitrometer gefunden),

b = cm<sup>3</sup> O (aus dem Permanganatverbrauch; 1 cm<sup>3</sup> n/2 Permanganat = 0.004 g = 2.799 cm<sup>3</sup> O).

X, Y, Z = Vol.-% NO entsprechen dem vorhandenen N<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, bzw. N<sup>2</sup>O<sup>4</sup> bzw. HNO<sup>3</sup>.

Wenn 4 b > a, so setzt man: X = 4 b — a; Y = 2 (a — 2 b) = a — X.

Wenn 4 b < a, so setzt man: Y = 4 b; Z = a — 4 b.

Die gewöhnlichen Nitrosen enthalten keine N<sup>2</sup>O<sup>4</sup>. Man rechnet daher den ganzen O-Bedarf als N<sup>2</sup>O<sup>3</sup> oder Nitrosylschwefelsäure, den Rest als HNO<sup>3</sup>.

### Kontaktverfahren.

**1. Eintrittsgase.** Wie bei Untersuchung der Röstgase S. 502.

**2. Katalysierte Gase.** Mittels eines Aspirators saugt man die katalysierten Gase in sehr langsamem Strome durch eine Waschflasche mit n/10 Jodlösung, hinter die man zur Vermeidung von Jodverlusten eine Waschflasche mit n/10 Thiosulfat geschaltet hat. Das unverbrauchte Jod titriert man mit n/10 Thiosulfat zurück. Verbraucht seien a cm<sup>3</sup> n/10 Jod. Darauf bestimmt man nach Zusatz von Phenolphthalein mittels n/10 Natronlauge die Gesamtsäuretitel. Es seien b cm<sup>3</sup> n/10 Lauge verbraucht. Dann ist (b — 2a) der Verbrauch an n/10 Lauge für gebildetes SO<sup>2</sup>. Den Umsetzungsgrad der angewandten schwefligen Säure in Schwefeltrioxyd erhält man aus der Formel: % Umsetzung =  $\frac{(b - 2a) \times 100}{b - a}$ . Den Gehalt des Gases

an SO<sup>2</sup> bzw. SO<sup>3</sup> in Gewichts- oder Volumprozenten ausgedrückt, berechnet man leicht nach den S. 502 gegebenen Anweisungen.

**3. Endgase.** Man saugt während längerer Zeit mittels eines Aspirators ein größeres Quantum der Endgase durch vorgelegte n/10 Jodlösung und titriert das überschüssige Jod mit Thiosulfat

zurück. Man berechnet den Gehalt an  $\text{SO}^2$  in Volumprozenten wie oben bei der Reichschen Methode angegeben.

### Schwefelsäure.

**1. Grädigkeit.** Der Gehalt der Schwefelsäure an Monohydrat ( $\text{H}^2\text{SO}^4$ ) wird häufig durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes oder der Baumégrade ermittelt unter Benutzung der Tabellen von Lunge, Isler und Naef (vergl. Band I), die für reine Säuren berechnet sind. Da das spezifische Gewicht der rohen Säure sehr von den in ihr gelösten Verunreinigungen abhängig ist, nimmt man die genauere Bestimmung des Säuregehaltes meist titrimetrisch vor. Obige Tabelle enthält auch die Titrirwerte.

**2. Freie Schwefelsäure.** Man wägt 1·5—3 g der Säure in eine Hahnpipette von Lunge und Rey oder der Säurepipette von Berl ab, läßt in Wasser einlaufen und titriert mit  $n/2$  Natronlauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator.  $1 \text{ cm}^3 n/2 \text{ Lauge} = 0\cdot02452 \text{ g } \text{H}^2\text{SO}^4$ .

**3. Nebenbestandteile.** a) Stickstoffoxyde. Qualitativ prüft man am besten mit Diphenylamin, von dem man 0·5 g in  $100 \text{ cm}^3$  reinsten Schwefelsäure unter Zusatz von  $20 \text{ cm}^3$  Wasser löst. Von der zu prüfenden Schwefelsäure verdünnt man  $1 \text{ cm}^3$  mit  $9 \text{ cm}^3$  Wasser und schichtet diese Lösung in einem Reagenzglas auf  $5 \text{ cm}^3$  der Diphenylaminlösung. An der Berührungsstelle entsteht bei Anwesenheit von  $\text{HNO}^3$  oder  $\text{HNO}^2$  eine prachtvolle blaue Färbung. Man kann auch mit Brucin prüfen und sehr geringe Mengen dieser Säuren nach S. 462 kolorimetrisch bestimmen. Den Gesamtstickstoffgehalt bestimmt man am besten mit Hilfe des Nitrometers (s. S. 392). b) Schweflige Säure. Eine schwach durch Stärke gebläute Jodlösung wird bei der Vermischung mit der verdünnten Säure entfärbt. Oder man reduziert die schweflige Säure mit Zink zu Schwefelwasserstoff und prüft auf diesen mit Bleipapier oder Nitroprussidnatrium. c) Salzsäure. Man kocht 10 g der Säure oder mehr in einem Kölbchen mit seitlichem Ansatz und leitet die entweichenden Dämpfe auf destilliertes Wasser. Man kann darauf mit  $n/10$  Lauge oder  $n/10$  Silbernitrat (in diesem Falle nach vorhergehender Neutralisation) mit Calciumcarbonat titrieren. d) Blei. Man vermischt die Probe mit dem 5fachen Volum Alkohol. Lösen des etwa gefällten  $\text{PbSO}^4$  in Ammonacetat und Füllen mit Kaliumchromat oder Schwefelwasserstoff. e) Eisen. Man prüft eine Probe der verdünnten, mit einem Tropfen Salpetersäure gekochten Säure mit Rhodankallium. Bei Gegenwart größerer Mengen reduziert man 50—100 g der Säure nach entsprechender Verdünnung mit einer abgewogenen Menge reinem Zink, dessen Permanganatverbrauch man durch einen Blindversuch bestimmt, und titriert mit  $n/40$  oder noch schwächerer Permanganatlösung. Bei geringen Mengen kolorimetrische Bestimmung wie S. 461. f) Arsen. Qualitativer Nachweis nach Bettendorf mit Zinnchlorür oder nach Reinsch mit einem blanken Kupferblech. Geringere Mengen weist man nach Gutzeit nach, indem man mit arsenfreiem Zink reduziert und die Gase auf ein mit konz. Lösung

von Silbernitrat getränktes Fließpapier einwirken läßt. Gelber Fleck, der beim Anfeuchten schwarz wird. Noch geringere Mengen weist man nach und bestimmt man mit Hilfe der Methode von *Marsh*. Zur quantitativen Bestimmung leitet man in eine verdünnte Lösung von 10-20 oder mehr Gramm in der Wärme Schwefelwasserstoff ein und filtriert nach längerem Stehen vom ausgefallenen Arsentrisulfid ab. Besser destilliert man mit Salzsäure unter Zusatz von Eisenchlorür, wie S. 499 angegeben. g) Selen. Beim Verdünnen der Säure und Einleiten von Schwefeldioxyd scheidet sich dieses schon bei Gegenwart von 0.01% Se mit schöner roter Farbe ab.

### Rauchende Schwefelsäure oder Oleum.

**Gehalt an Schwefelsäure, Schwefeltrioxyd und Schwefeldioxyd.** Man kann die rauchende Schwefelsäure genau wie die Schwefelsäure mit der *Lunge-Rey*schen Hahnpipette oder der Säurepipette von *Berl* abwägen. Nur muß man dann beim Einlaufenlassen in das Wasser die Vorsicht gebrauchen, die Säure durch ein Glasrohr, welches in das Wasser eintaucht, langsam zu laufen zu lassen, da sonst leicht Verluste an  $\text{SO}^3$  eintreten. Bei höherprozentigem Oleum (mit 70 und mehr Prozent  $\text{SO}^3$ ) wägt man am besten in einem Glaskügelchen ab, wie bei der Analyse von Chlorsulfon beschrieben. S. unten.

Festes Oleum verflüssigt man durch schwaches Erwärmen vor dem Ansaugen der Probe. Anhydrid und die diesem nahestehenden Produkte kann man nicht ohne große Verluste verflüssigen. Nach *Stroof* verfährt man daher folgendermaßen: Man wägt einige Stücke des Anhydrids in einer mit Glasstopfen versehenen Flasche ab und gibt jetzt so viel genau analysiertes Monohydrat zu, daß ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibendes Oleum mit 70%  $\text{SO}^3$  entsteht. Man fördert die Lösung, indem man auf dem Sandbade bei leicht aufgelegtem Stopfen auf ca. 30° erwärmt.

Das nach dem Kontaktverfahren hergestellte Oleum enthält stets  $\text{SO}^2$ . Durch die acidimetrische Bestimmung erfährt man nur den Gesamtsäuregehalt. Die schweflige Säure ermittelt man durch Titration der mit n/1 Lauge neutralisierten Probe mit n/10 Jod und Stärke als Indikator. Für jeden Kubikzentimeter n/10 Jod bringt man 0.05  $\text{cm}^3$  n/1 Natronlauge in Abzug. Es seien verbraucht bei *Eg* Einwage *a*  $\text{cm}^3$  n/1 Natronlauge und *b*  $\text{cm}^3$  n/10 Jodlösung.

$$\% \text{SO}^3 = \frac{(a - 0.05 b) \times 0.04003 \times 100}{E} \quad \% \text{SO}^2 = \frac{0.003203 \times b \times 100}{E}$$

Zu der gefundenen Prozentzahl von  $\text{SO}^3$  addiert man die berechneten Prozente  $\text{SO}^2$  und nimmt den Rest als Wasser an (nicht ganz genau, da das Oleum häufig einen festen, durch Abrauchen zu ermittelnden Rückstand besitzt). Durch Multiplikation des Wertes für Wasser mit 4.444 erfährt man die demselben entsprechende Menge  $\text{SO}^3$  und erhält die Mengen der freien  $\text{SO}^3$  durch Abzug der ersteren von der, wie oben angegeben, ermittelten Gesamt- $\text{SO}^3$ .

**Chlorsulfonsäure.**

Etwa 1 g des Chlorsulfons wägt man in einem Glaskügelchen in der Weise ab, daß man zunächst das Gewicht des Glaskügelchens, welches man vorsichtshalber in einem Platin- oder Porzellantiegel auf die Wage stellt, bestimmt. Darauf erwärmt man das Glaskügelchen mit kleiner Flamme, wodurch die Luft ausgetrieben wird, und taucht jetzt die Öffnung in das zu untersuchende Chlorsulfon ein, wie nebenstehende Fig. 27 zeigt<sup>1)</sup>. Alsdann reinigt man das Röhrchen mit welchem Fließpapier, schmilzt es an dem Bogen ab und gleichzeitig zu und wägt zurück. Darauf gibt man es in einen Stöpselzylinder von 250 cm<sup>3</sup> Inhalt, in dem sich 100 cm<sup>3</sup> Wasser und 2 Glaskugeln befinden und zertrümmert das Kügelchen nach dem Aufsetzen des Glasstopfens durch Schütteln. Wenn alle Nebel verschwunden sind, spült man den Inhalt des Zylinders in einen 500 cm<sup>3</sup>-Kolben, füllt auf und titriert in 200 cm<sup>3</sup> mit n/10 Lauge und Methylrot als Indikator die Gesamtsäure, in weiteren 200 cm<sup>3</sup> nach Zusatz von überschüssigem reinstem, kohlensaurem Kalk die Salzsäure mit n/10 Silbernitrat. Einwaage an Chlorsulfon a g, Verbrauch für Gesamtsäure b cm<sup>3</sup> n/10 Lauge, für Salzsäure c cm<sup>3</sup> n/10 Silbernitrat.



Fig. 27.

$$\% \text{ HCl} = \frac{0.9118 \times c}{a}; \quad \% \text{ SO}^3 = \frac{1.00075 \times (b - c)}{a}$$

Man kann die Chlorsulfonsäure auch in der Weise bestimmen, daß man eine größere Menge derselben in einem Kölbchen mit seitlichem Ansatz destilliert und den bei 155—156° C übergehenden Anteil als reines Chlorsulfon rechnet.

**Siedepunkte der Schwefelsäure verschiedener Stärken (Lunge).**

Proz. SO <sup>3</sup> H <sup>2</sup>	Vol.-Gew.	° B.	Siede-punkt	Proz. SO <sup>3</sup> H <sup>2</sup>	Vol.-Gew.	° B.	Siede-punkt	Proz. SO <sup>3</sup> H <sup>2</sup>	Vol.-Gew.	° B.	Siede-punkt
5	1.031	4.2	101°	56	1.459	45.4	133°	82	1.758	62.2	218.5°
10	1.069	9.2	102	60	1.503	48.3	141.5	84	1.773	63.0	227
15	1.107	13.9	103.5	62.5	1.530	50.0	147	86	1.791	63.8	238.5
20	1.147	18.5	105	65	1.557	51.6	153.5	88	1.807	64.4	251.5
25	1.184	22.4	106.5	67.5	1.585	53.3	161	90	1.818	65.0	262.5
30	1.224	26.4	108	70	1.615	55.0	170	91	1.824	65.3	268
35	1.265	30.2	110	72	1.639	56.3	174.5	92	1.830	65.45	274.5
40	1.307	33.9	114	74	1.661	57.4	180.5	93	1.834	65.65	281.5
45	1.352	37.6	118.5	76	1.688	58.8	189	94	1.837	65.8	288.5
50	1.399	41.1	124	78	1.710	60.0	199	95	1.840	65.9	295
53	1.428	43.3	128.5	80	1.733	61.0	207				

Monohydrat (100%ige H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>) siedet nach Marignac bei 338°.

<sup>1)</sup> Man kann das Kügelchen auch dadurch füllen, daß man die Flüssigkeit in einen Erlenmeyer gießt, diesen mit dem Kügelchen in einen Exsikkator setzt, den man evakuiert und hernach wieder mit Luft füllt.

**Schmelzpunkte<sup>1)</sup> der Schwefelsäure und des Oleums von  
0–100 Proz. SO<sup>3</sup> (Rud. Knietzsch).**

Schwefelsäure						Oleum		
SO <sup>3</sup> Proz.	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> Proz.	Schmp.	SO <sup>3</sup> Proz.	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> Proz.	Schmp.	SO <sup>3</sup> Proz.	SO <sup>3</sup> frel Proz.	Schmp.
1	1·23	— 0·6	61	74·72	—40·0	81·6	0	+10·0
2	2·45	— 1·0	62	75·95	—20·0	82·6	5	+ 3·5
3	3·68	— 1·7	63	77·18	—11·5	83·5	10	— 4·8
4	4·90	— 2·0	64	78·40	— 4·8	84·4	15	—11·2
5	6·13	— 2·7	65	79·63	— 4·2	85·3	20	—11·0
6	7·35	— 3·6	66	80·85	+ 1·2	86·2	25	— 0·6
7	8·58	— 4·4	67	82·08	+ 8·0	87·1	30	+15·2
8	9·80	— 5·3	68	83·30	+ 8·0	88·1	35	+26·0
9	11·03	— 6·0	69	84·53	+ 7·0	89·0	40	+33·8
10	12·25	— 6·7	70	85·75	+ 4·0	89·9	45	+34·8
11	13·47	— 7·2	71	86·97	— 1·0	90·8	50	+28·5
12	14·70	— 7·9	72	88·20	— 7·2	91·7	55	+18·4
13	15·92	— 8·2	73	89·43	—16·2	92·7	60	+ 0·7
14	17·15	— 8·9	74	90·65	—25·0	93·6	65	+ 0·8
15	18·37	— 9·3	75	91·87	—34·0	94·5	70	+ 9·0
16	19·60	— 9·8	76	93·10	—32·0	95·4	75	+17·2
17	20·82	—11·4	77	94·33	—28·2	96·3	80	+22·0
18	22·05	—13·2	78	95·05	—16·5	97·2	85	+33·0 (27·0)
19 <sup>1)</sup>	23·27	—15·2	79	96·78	— 5·2	98·2	90	+34·0 (27·7)
20	24·50	—17·1	80	98·00	+ 3·0	99·1	95	+35·0 (26·0)
21	25·72	—22·5	81	99·25	+ 7·0	100·0	100	+40·0 (17·7 <sup>1)</sup>
22	26·95	—31·0	81·63	100·00	+10·0			
23	28·17	—40·1						
—	—	unter						
		—40°						

<sup>1)</sup> Unter Schmelzpunkt wird diejenige Temperatur verstanden, auf welche der Quecksilberfaden emporsteigt und konstant einsteht, wenn die vorher etwas unterkühlte Flüssigkeit erstarrt.

<sup>2)</sup> Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte des frischen, noch nicht polymerisierten Oleums.

<sup>3)</sup> 23% H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> ist die niedrigste Konzentration der Säurefüllung eines Akkumulators, diese wird aber nur bei völliger Entladung erreicht. In geladenem Zustand ist die Konzentration bedeutend höher; es kann deshalb auch in strengem Winter ein Akkumulator nur in entlademem Zustand „einfrieren“, falls die Säuredichte in Ordnung ist.

**Gehalt der rauchenden Schwefelsäure an Trioxyd (Gnehm).**

Durch Mischen von Oleum mit konz. Schwefelsäure erhält man eine Säure mit weniger freiem SO<sup>3</sup> gemäß der Formel

$$x = 100 \frac{b - a}{a - c}$$

- x = die zu 100 Tln. Oleum zuzusetzende H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>;
- a = Gesamt-SO<sup>3</sup> in 100 Tln. der gewünschten Säure;
- b = Gesamt-SO<sup>3</sup> in 100 Tln. des zu verdünnenden Oleums;
- c = SO<sup>3</sup> in der zuzusetzenden H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> (Produkt aus dem Proz.-Gehalt der Schwefelsäure an H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> und 0.816).

Durch Ti- trieren ge- funden SO <sup>3</sup>	Das Oleum enthält Proz.		Durch Ti- trieren ge- funden SO <sup>3</sup>	Das Oleum enthält Proz.		Durch Ti- trieren ge- funden SO <sup>3</sup>	Das Oleum enthält Proz.	
	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	SO <sup>3</sup>		H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	SO <sup>3</sup>		H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	SO <sup>3</sup>
81-63	100	0	87-88	66	34	94-12	32	68
81-81	99	1	88-06	65	35	94-31	31	69
82-00	98	2	88-24	64	36	94-49	30	70
82-18	97	3	88-43	63	37	94-67	29	71
82-37	96	4	88-61	62	38	95-86	28	72
82-55	95	5	88-80	61	39	95-04	27	73
82-73	94	6	88-98	60	40	95-22	26	74
82-92	93	7	89-16	59	41	95-41	25	75
93-10	92	8	89-35	58	42	95-59	24	76
83-29	91	9	89-53	57	43	95-78	23	77
83-47	90	10	89-71	56	44	95-96	22	78
83-65	89	11	89-90	55	45	96-14	21	79
83-84	88	12	90-08	54	46	96-33	20	80
84-02	87	13	90-27	53	47	96-51	19	81
84-20	86	14	90-45	52	48	96-69	18	82
84-39	85	15	90-63	51	49	96-88	17	83
84-57	84	16	90-82	50	50	97-06	16	84
84-76	83	17	91-00	49	51	97-24	15	85
84-94	82	18	91-18	48	52	97-43	14	86
85-12	81	19	91-37	47	53	97-61	13	87
85-31	80	20	91-55	46	54	97-80	12	88
85-49	79	21	91-73	45	55	97-98	11	89
85-67	78	22	91-92	44	56	98-16	10	90
85-86	77	23	92-10	43	57	98-35	9	91
86-04	76	24	92-29	42	58	98-53	8	92
86-22	75	25	92-47	41	59	98-71	7	93
86-41	74	26	92-65	40	60	98-90	6	94
86-59	73	27	92-84	39	61	99-08	5	95
86-78	72	28	93-02	38	62	99-28	4	96
86-96	71	29	93-20	37	63	99-45	3	97
87-14	70	30	93-39	36	64	99-63	2	98
87-33	69	31	93-57	35	65	99-82	1	99
87-51	68	32	93-76	34	66			
87-69	67	33	93-94	33	67			

## II. Sulfat- und Salzsäurefabrikation.

### Steinsalz.

1. **Feuchtigkeit.** 2—5 g der feinst gepulverten Probe werden in einem Platintiegel mit aufgelegtem Deckel ganz allmählich erhitzt und einige Minuten in schwachem Glühen erhalten.

2. **Unlösliches.** Man löst 25 g des Salzes unter Zusatz von etwas Salzsäure in der Wärme auf, filtriert durch einen Filtertiegel und trocknet bei etwa 200°. Das Filtrat wird in einen 250 cm<sup>3</sup>-Meßkolben gebracht und zur Marke aufgefüllt.

3. **Kalk und Magnesia.** 50 cm<sup>3</sup> des Filtrates von 2. bringt man zum Kochen und fällt Eisen + Tonerde mit Ammoniak. Im Filtrat hiervon schlägt man den Kalk mit Ammonoxalat nieder. Das entstehende Calciumoxalat kann man durch Glühen in CaO überführen oder mit n/10 Permanganat titrieren. Im Filtrate des Kalkes befindet sich noch die Magnesia, die wie üblich bestimmt wird als Magnesiumpyrophosphat. Die Magnesia kann aber auch mit Alkohol extrahiert und nach S. 536 bestimmt werden.

4. **Schwefelsäure.** 50 cm<sup>3</sup> des Filtrates von 2 fällt man in der Siedehitze mit Chlorbarium. Man berechnet die gefundene Schwefelsäure meist als CaSO<sub>4</sub>.

5. **Chlornatrium.** Man löst 5.846 g des Salzes in einem 500 cm<sup>3</sup>-Meßkolben in Wasser und titriert 25 cm<sup>3</sup> der Lösung mit n/10 Silberlösung unter Zusatz von Kaliumchromat als Indikator (siehe S. 366). Gefundene cm<sup>3</sup> n/10 Silberlösung  $\times 2 = \% \text{ NaCl}$ . Meist wird aber der NaCl-Gehalt durch Subtraktion obiger Verunreinigungen von 100 bestimmt.

### Bisulfat.

1. **Schwefelsäure.** 20 g Bisulfat löst man in einem 500 cm<sup>3</sup>-Kolben in Wasser und füllt auf. 50 cm<sup>3</sup> der Lösung titriert man mit n/2 Lauge und Methylorange als Indikator. 1 cm<sup>3</sup> n/2 Lauge = 0.0245 g H<sup>2</sup>SO<sub>4</sub>.

2. **Nitrat.** Qualitativ prüft man mit Ferrosulfat oder Diphenylamin (s. S. 507). Quantitativ führt man die Bestimmung mit Hilfe des Lunge'schen Nitrometers durch oder nach genauer Neutralisation von 20—50 g der Substanz mit reinem Ätznatron nach der Methode von Arnd (s. S. 521).

3. **Arsen.** Man destilliert 20—50 g des Bisulfates nach dem Lösen in wenig Wasser unter Zusatz von konz. Salzsäure und Eisenchlorür, wie S. 499 angegeben.

4. **Natriumsulfat.** Dieses bestimmt man aus der Differenz oder wie bei Sulfat unter 6 angegeben (s. folgende Seite).

### Endgase.

Diese untersucht man vor ihrem Eintritt in den Kamin, indem man mit Hilfe eines Aspirators durch destilliertes Wasser absaugt. Nach beendigter Absorption oxydiert man fast immer vorhandene schweflige Säure durch vorsichtigen Zusatz von Kallumpermanganat, dessen Überschuß man mit Ferrosulfatlösung gerade zurücknimmt, neutralisiert mit reinem Calciumcarbonat und titriert mit n/10

Silberlösung. Man berechnet den Chlorwasserstoffgehalt in Gramm pro Kubikmeter.

#### Untersuchung der Gase beim Hargreavesverfahren.

1. **Gesamtaeidität.** Diese bestimmt man nach Lunge wie S. 506 angegeben.

2. **Schwefeldioxyd.** Bestimmung nach Reich, S. 502.

3. **Chlorwasserstoff.** Diesen bestimmt man in der für a genommenen Probe nach Oxydation der schwefligen Säure mittels Permanganat wie vorstehend.  $a - (b + c)$  gibt vorhandenes Schwefeltrioxyd an.

#### Sulfat.

Zur Kontrolle des Betriebes dienen die Bestimmungen 1 und 2.

1. **Freie Säure.** Man löst 20 g zu 500 cm<sup>3</sup>. 50 cm<sup>3</sup> dieser Lösung titriert man mit n/2 Natronlauge und Methylorange. Jeder Kubikzentimeter der Lauge entspricht 1% SO<sup>3</sup>. Enthält das Sulfat viel Eisen und Tonerde, so titriert man besser ohne Indikator, bis die ersten Flocken eines bleibenden Niederschlages erscheinen.

2. **Chlornatrium.** 50 cm<sup>3</sup> der obigen Lösung neutralisiert man mit Calciumcarbonat im geringen Überschuß und titriert mit n/10 Silbernitrat und Kallumchromat als Indikator.

3. **Unlöslicher Rückstand.** Man löst 20 g des Salzes in Wasser und verfährt wie gewöhnlich. Sollte sich beim Auflösen in Wasser basisches Eisensalz abscheiden, so gibt man etwas Salzsäure zu und bestimmt den in Säure unlöslichen Rückstand.

4. **Eisen und Tonerde.** Das Filtrat von 3 wird heiß mit Ammoniak versetzt. Den Niederschlag verascht man nach dem Filtrieren und Auswaschen. Eisen bestimmt man in einer neuen Einwaage, indem man den durch Ammoniak erzeugten Niederschlag in verdünnter heißer Schwefelsäure löst, mit Zink reduziert und darauf mit n/10 Permanganat titriert.

5. **Kalk und Magnesia.** Diese bestimmt man im Filtrat von 4 in bekannter Weise.

6. **Natriumsulfat.** Den Gehalt an Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> kann man durch Differenz gegen 100 aus den Bestimmungen 1—5 berechnen. Eisen, Tonerde, Kalk und Magnesia sind hierbei als Sulfate in Rechnung zu setzen.

Zur direkten Bestimmung löst man 5 g des Salzes in Wasser unter Zusatz von Salzsäure, fällt Eisen + Tonerde mit Ammoniak, darauf den Kalk mit Ammonoxalat und filtriert in einen 500 cm<sup>3</sup>-Kolben. 50 cm<sup>3</sup> der Lösung entnimmt man mit einer geeichten Pipette und dampft in einer Platinschale ein. Darauf vertreibt man die Ammonsalze durch Glühen, nimmt mit Wasser auf, filtriert in eine gewogene Platinschale und dampft unter Zusatz einiger Tropfen reiner Schwefelsäure ein. Dann raucht man die überschüssige Schwefelsäure ab und glüht unter Zusatz von etwas Ammoncarbonat bis zur Gewichtskonstanz. Von dem gefundenen Gewicht zieht man 1. das nach 2 gefundene Chlornatrium als Sulfat berechnet (1 Teil NaCl = 1.2150 Teile Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>) und 2. die nach 5 gefundene Magnesia als MgSO<sup>4</sup> gerechnet (1 Teil MgO = 2.9856 Teile MgSO<sup>4</sup>) ab.

### Salzsäure.

1. **Grädigkeit** vergl. die Dichte-Tabellen in Teil I, S. 53.

2. **Gehalt an Chlorwasserstoff.** Man wägt die Säure in einer Wäagepipette ab, läßt in Wasser einlaufen und titriert mit  $n/2$  Natronlauge. Handelt es sich um rauchende Salzsäure, so läßt man die Säure aus der Wäagepipette mit Hilfe eines Glasrohres in das vorgelegte Wasser einlaufen.  $1 \text{ cm}^3 n/2 \text{ NaOH} = 0.018234 \text{ g HCl}$ . Etwa vorhandene, nach 3 gefundene Schwefelsäure muß bei der Berechnung in Abzug gebracht werden.

3. **Schwefelsäure.** Man neutralisiert 5—10 g der Säure nahezu mit schwefelsäurefreier Soda und fällt mit Chlorbarium. Man kann aber auch 5—10 g der Säure auf dem Wasserbade abrauchen und die übrigbleibende Schwefelsäure mit  $n/2$  Lauge titrieren.

4. **Arsen.** In 50 oder 100 g der Säure (oder noch größerer Menge bei sehr geringem As-Gehalt) kann man das Arsen, nachdem man mit destilliertem Wasser auf etwa das doppelte Volumen verdünnt hat, durch direktes Einleiten von  $\text{H}^2\text{S}$  als Arsentrisulfid fällen. Zur quantitativen Abscheidung des Niederschlages läßt man mehrere Stunden stehen und filtriert unter Verwendung eines Glasfiltertiegels. Nach dem Auswaschen mit  $\text{H}^2\text{S}$ -haltigem Wasser wäscht man mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, trocknet bei  $105^\circ \text{C}$  und wägt. Enthält die Salzsäure noch sonstige Verunreinigungen, die durch  $\text{H}^2\text{S}$  gefällt werden, so löst man den ausgewaschenen Niederschlag mit Ammoniumcarbonat bei gelinder Temperatur auf dem Glasfiltertiegel, säuert mit reiner Salzsäure an und fällt erneut mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Man kann auch, wie S. 499 angegeben, das Arsenchlorid überdestillieren.

5. **Freies Chlor.** Man schüttelt ein blankes Kupferblech mit der Säure in einer Flasche, in der man die über der Säure stehende Luft durch Kohlensäure verdrängt hat. Bei Gegenwart von Chlor geht Kupfer in Lösung, welches man darauf mit Ferrocyankalium nachweisen kann.

6. **Eisen.** 20—50 g der Säure oder mehr verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockene, nimmt den Eindampfrückstand mit 2—3  $\text{cm}^3$  Salzsäure auf, setzt etwa 30  $\text{cm}^3$  Wasser zu und fällt bei Siedehitze mit Ammoniak. Den Niederschlag löst man auf dem Filter in verdünnter heißer Schwefelsäure, reduziert mit Zink und titriert mit  $n/10$  Permanganat. Spuren von Fe bestimmt man colorimetrisch.

7. **Selen.** Fällt beim Einleiten von  $\text{SO}^2$  mit roter Farbe aus.

## III. Schwefelnatrium- und Antichlorfabrikation. (Sulfite und Bisulfite.)

### Schwefelnatriumfabrikation.

#### Schwefelnatriumschmelze.

1. **Alkalität.** (Soda + Ätznatron + Schwefelnatrium.) Man löst 10 g der Schmelze in einem Literkolben in luftfreiem Wasser. 200  $\text{cm}^3$  dieser Lösung (= 2 g der Substanz) titriert man mit  $n/2$  Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator. Den Verbrauch rechnet man in Kubikzentimeter  $n/10$  Säure um (= a  $\text{cm}^3$ ),

**2. Gesamtjodtiter.** 25 cm<sup>3</sup> der obigen Lösung (= 0.25 g der Substanz) läßt man unter langsamem Umrühren in Jodlösung einlaufen, die man stark verdünnt und mit so viel n/10 Salzsäure angesäuert hat, als sich aus der vorstehenden Bestimmung der Alkalität für 25 cm<sup>3</sup> der Lösung berechnet. Den Überschuß an Jod titriert man mit n/10 Thiosulfat zurück. Verbrauch an n/10 Jod: b cm<sup>3</sup>.

**3. Antichlor.** 100 cm<sup>3</sup> der Lösung gibt man in ein 200 cm<sup>3</sup>-Meßkölbchen, gibt 10%ige Zinksulfatlösung zu, füllt auf und läßt nach dem Umschütteln absetzen. Darauf filtriert man durch ein trockenes Faltenfilter und titriert 100 cm<sup>3</sup> des Filtrates mit n/10 Jod-Verbrauch: c cm<sup>3</sup>.

**4. Natriumsulfat.** 200 cm<sup>3</sup> der obigen Lösung zersetzt man in einem Kölbchen durch Zusatz von 10 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1 : 1) unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure, bis der Schwefelwasserstoff restlos vertrieben ist. Dann filtriert man, neutralisiert nahezu mit reinster Soda und fällt mit Chlorbarium. Das Bariumsulfat wird als Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> berechnet.

#### Berechnung von Soda, Schwefelnatrium und Antichlor.

Gramm Soda pro 1 g angew. Substanz =  $\frac{a}{2} - (4b - 2c) \cdot 0.0053$ ,

Gramm Schwefelnatrium pro 1 g angew. Substanz =  
(4b - 2c) · 0.003905,

Gramm Antichlor pro 1 g angew. Substanz = 2c · 0.015814.

#### Krystallaugen.

Diese spindeln etwa 33° B<sub>e</sub> und enthalten 900—1000 g Na<sup>2</sup>S · 9 H<sup>2</sup>O im Liter. Untersuchung wie Schwefelnatriumschmelze 1—4.

#### Krystallisiertes und geschmolzenes Schwefelnatrium.

Krystallisiertes Schwefelnatrium (Na<sup>2</sup>S · 9 H<sup>2</sup>O) mit 30—32% Na<sup>2</sup>S und geschmolzenes Schwefelnatrium mit 60% Na<sup>2</sup>S. Von dem ersteren löst man 20 g. von dem letzteren 10 g in einem Liter und verfährt wie bei der Untersuchung der Schwefelnatriumschmelze. Im krystallisierten Schwefelnatrium berechnet man alle Salze mit Krystallwasser. 1 cm<sup>3</sup> n/10 Jod = 0.012014 g Na<sup>2</sup>S · 9 H<sup>2</sup>O usw. Es ist handelsüblich, den gesamten Jodtiter auf Na<sup>2</sup>S umzurechnen.

#### Antichlorfabrikation.

##### Antichlorlauge.

**1. Antichlor und Sulfit.** Man verdünnt 20 cm<sup>3</sup> der Lauge auf 1000 cm<sup>3</sup>. 50 cm<sup>3</sup> der Lösung titriert man mit n/10 Jodlösung, von der a cm<sup>3</sup> verbraucht werden. Tritt jetzt auf Zusatz von Methylorange Rotfärbung ein, so ist Sulfit (Na<sup>2</sup>SO<sup>3</sup>) vorhanden. Man titriert mit n/10 Natronlauge bis zur Gelbfärbung. Verbrauch b cm<sup>3</sup>. Der Verbrauch an n/10 Lösung für Antichlor ist alsdann = (a - b) cm<sup>3</sup>.

**2. Schwefelnatrium.** In 50 cm<sup>3</sup> der obigen Lösung bestimmt man den Gesamtjodtiter indem man mit Essigsäure schwach ansäuert und nach Verdünnung mit n/10 Jod titriert. Verbrauch

c cm<sup>3</sup>. Weitere 100 cm<sup>3</sup> der obigen Lösung versetzt man in einem 200 cm<sup>3</sup>-Meßkölbchen mit Zinksulfatlösung und füllt auf. Von dem Filtrat titriert man 100 cm<sup>3</sup> mit n/10 Jodlösung. Verbrauch d cm<sup>3</sup>, Verbrauch für Schwefelnatrium (c — d) cm<sup>3</sup> n/10 Jod.

**3. Natriumsulfat.** 100 cm<sup>3</sup> der obigen Lösung zersetzt man mit Salzsäure im Kohlensäurestrom, bis alle schweflige Säure vertrieben ist, worauf man filtriert, mit reiner Soda nahezu neutralisiert und mit Chlorbarium fällt.

#### Antichlor.

Das Salz kommt in groben Krystallen, ferner als Fein- und Mittelkorn in den Handel.

**1. Gehaltsbestimmung.** Man löst 10 g in 500 cm<sup>3</sup> Wasser. 50 cm<sup>3</sup> der Lösung titriert man mit n/10 Jodlösung. Darauf setzt man Methylorange zu und titriert mit n/10 Natronlauge etwa vorhandenes Sulfid. Es ist handelsüblich, den Gehalt an Antichlor aus dem Gesamtjodtiter zu berechnen 1 cm<sup>3</sup> n/10 Jod = 0.024822 g Na<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>3</sup> · 5 H<sup>2</sup>O.

**2. Natriumsulfat.** 100 cm<sup>3</sup> der Lösung zersetzt man mit Salzsäure im Kohlensäurestrom wie unter Antichlorlauge 3 angegeben.

#### Sulfite und Bisulfite.

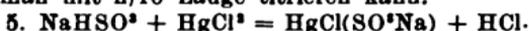
**Fertigprodukte.** Natriumsulfid krystallisiert und wasserfrei, Bisulfid fest und Bisulfidlauge (38—40° Bé).

**1. Schwefeldioxyd, Natriumsulfid, Natriumbisulfid.** Bei der Untersuchung von Sulfiten und Bisulfiten ist streng darauf zu achten, daß man zum Auflösen und Auffüllen nur ausgekochtes, vollkommen luftfreies Wasser verwendet. Aus der nachfolgenden Zusammenstellung von Reaktionsgleichungen ist zu ersehen, daß man die Untersuchung acidimetrisch oder jodometrisch ausführen oder beide Methoden miteinander kombinieren kann. Sulfite können außer Na<sup>2</sup>SO<sup>3</sup> noch geringe Mengen von Bisulfid oder überschüssige Soda enthalten, Bisulfid entweder freies SO<sup>2</sup> oder Sulfid. Im letzteren Falle reagiert die Lösung bei Gegenwart von freier SO<sup>2</sup> gegen Methylorange sauer, bei Gegenwart von Sulfid alkalisch. Bei Anwendung der jodometrischen Methode ist darauf zu achten, daß man die Lösung des Sulfits unter Umrühren in die Jodlösung einlaufen läßt, wobei man zweckmäßig die Spitze der Pipette in die Flüssigkeit eintauchen läßt.

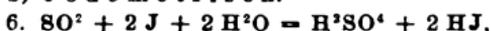
a) acidimetrisch.

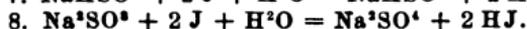
1. SO<sup>2</sup> + NaOH = NaHSO<sup>3</sup> (Methylorange),
2. SO<sup>2</sup> + 2 NaOH = Na<sup>2</sup>SO<sup>3</sup> + H<sup>2</sup>O (Phenolphthalein),
3. Na<sup>2</sup>SO<sup>3</sup> + HCl = NaHSO<sup>3</sup> + NaCl (Methylorange),
4. NaHSO<sup>3</sup> + NaOH = Na<sup>2</sup>SO<sup>3</sup> + H<sup>2</sup>O (Phenolphthalein).

Nach B o ß h a r d und G r o b und S a n d e r wird bei Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Bisulfid Salzsäure abgespalten, die man mit n/10 Lauge titrieren kann.



b) Jodometrisch.





Auf Grund der vorstehenden Reaktionsgleichungen ist es leicht, eine für die Untersuchung geeignete Methode auszuwählen.

#### IV. Verflüssigte schweflige Säure.

Spez. Gew. d. Lsgg. v.  $\text{SO}^2$  in Wasser nach Scott bei  $15^\circ$  (d 15/15).

Vol.-Gew.	$\text{SO}^3$ %	Vol.-Gew.	$\text{SO}^3$ %	Vol.-Gew.	$\text{SO}^3$ %	Vol.-Gew.	$\text{SO}^3$ %
1-0028	0.5	1-0168	3.0	1-0302	5.5	1-0426	8.0
1-0056	1.0	1-0194	3.5	1-0328	6.0	1-0450	8.5
1-0085	1.5	1-0221	4.0	1-0353	6.5	1-0474	9.0
1-0113	2.0	1-0248	4.5	1-0377	7.0	1-0497	9.5
1-0141	2.5	1-0275	5.0	1-0401	7.5	1-0520	10.0

Das Gas läßt sich bei  $15-20^\circ$  schon durch 4—5 Atm. verflüssigen. Die flüssige schweflige Säure ist farblos, leicht beweglich und hat ein spezifisches Gewicht von 1.49 bei  $-20^\circ$ . S. P.  $-8^\circ$ . Erst. P.  $-76^\circ$ . Amtliche Prüfung der Transportzylinder auf 12 Atm. Druck, alle 2 Jahre.

**Untersuchung.** Als Verunreinigungen kommen hauptsächlich in Betracht Wasser, Schwefelsäure, Schmieröl und Luft. Man entnimmt die Flüssigkeit der Bombe mit Hilfe der gewogenen Pipette von Bunte-Eitner. Man läßt die Flüssigkeit in der Pipette langsam verdunsten und leitet das entweichende Gas durch 2 hintereinandergeschaltete Chlorcalciumröhrchen. Gewichtszunahme = Wasser. Die in der Pipette noch befindliche Schwefelsäure und das Schmieröl spült man mit Wasser aus, erwärmt zur Vertreibung der letzten Spuren von  $\text{SO}^2$  und titriert mit  $n/2$  Lauge und Methylorange. Das Schmieröl gewinnt man durch Extraktion mit Äther aus dem Rückstand, filtriert und trocknet bei  $100^\circ$ .

## Die Industrie des Stickstoffs.

### I. Ammoniak.

#### Rohes Gaswasser.

In diesem ist das Ammoniak in der Hauptsache als Ammoncarbonat und Schwefelammon enthalten und kann durch bloßes Kochen ausgetrieben werden (flüchtiges Ammoniak). Daneben ist es aber auch als Sulfat, Chlorid, Rhodanid, Sulfit, Thiosulfat, Ferrocyanid usw. enthalten und durch Kochen nicht austreibbar (fixes Ammoniak).

1. **Spezifisches Gewicht.** Dieses wird in Baumégraden angegeben, gibt aber keinerlei Anhalt für den Ammoniakgehalt.

2. **Flüchtiges Ammoniak** (schwach gebundenes und freies). Man gibt  $10 \text{ cm}^3$  des Gaswassers in ein Becherglas, in dem sich  $25 \text{ cm}^3$  Wasser befinden, und titriert mit  $n/2$  Säure und Methylorange als

Indikator. Da dieser aber durch den Schwefelwasserstoff zerstört wird, gibt man kurz vor der Neutralisation noch einige Tropfen des Indikators zu.  $1 \text{ cm}^3 \text{ n}/2 \text{ HCl} = 0.0085 \text{ g NH}^3$ .

**3. Gesamtammoniak.** Man gibt  $20 \text{ cm}^3$  des Gaswassers in einen  $750 \text{ cm}^3$  fassenden Erlenmeyer-Kolben aus Jenaerglas<sup>3</sup> in dem sich  $250 \text{ cm}^3$  Wasser befinden. Nach Zusatz von  $5 \text{ cm}^3$ ,  $30\%$ iger Natronlauge oder  $1\text{--}2 \text{ g}$  Magnesia usta destilliert man ab und fängt das Destillat in einer Volhard-Vorlage auf, die mit  $\text{n}/2$  Salzsäure beschickt ist und titriert mit  $\text{n}/2$  Lauge zurück. Die



Fig. 28.

Destillationsapparatur setzt sich zweckmäßig folgendermaßen zusammen (s. Fig. 28): 1. Destillationskolben von  $750 \text{ cm}^3$  Inhalt aus Jenaer Glas; 2. Destillationsaufsatz nach Reitmair mit Tropfenfänger; 3. Liebigkühler; 4. Vorlage nach Volhard (Inhalt  $750 \text{ cm}^3$ ) mit einer Kugel. Man kann das Gesamtammoniak auch nach der Formaldehydmethode bestimmen (s. n. S.).

#### Verdichtetes Gaswasser.

**1. Ammoniak.** Ein  $100 \text{ cm}^3$  fassendes Erlenmeyer-Kölbchen mit Schliffstopfen füllt man zu  $\frac{1}{2}$  mit Wasser, wägt und gibt jetzt das zu untersuchende Gaswasser zu, bis das Kölbchen zu ca. zwei Drittel gefüllt ist. Darauf wägt man zurück und spült unter gleichzeitigem Zusatz von destilliertem Wasser in einen Literkolben, der bereits zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist und füllt zur Marke auf.  $50 \text{ cm}^3$  der Lösung läßt man unter Umschwenken mittels Pipette in vorgelegte, in einem Becherglase befindliche  $\text{n}/2$  Säure einfließen und titriert den Überschuß an Säure mit  $\text{n}/2$  Lauge zurück. Man kann auch wie unter „Rohes Gaswasser“ angeben,  $50 \text{ cm}^3$  der Lösung unter Zusatz von Natronlauge destillieren. Zur Bestimmung nach der Formaldehydmethode gibt man zu  $50 \text{ cm}^3$  der Lösung die zur Neutralisation wie vorstehend ermittelte Menge Salzsäure, kocht zur Vertreibung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs und verfährt nach dem Erkalten wie bei Ammoniumsulfat angegeben.

**2. Schwefelwasserstoff.** Diesen bestimmt man jodometrisch, indem man  $50 \text{ cm}^3$  der obigen Lösung in angesäuerte überschlüssige  $\text{n}/10$  Jodlösung einlaufen läßt und mit  $\text{n}/10$  Thiosulfat zurücktitriert.  $1 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ Jod} = 0.001704 \text{ g H}^2\text{S}$ .

**3. Kohlensäure.** 10 ccm des Gaswassers läßt man in ein Becherglas fließen, in dem sich 50 ccm 10% ige Chlorcalciumlösung befinden, verdünnt auf etwa 100 ccm und erhitzt zum Sieden. Der ausgefällte Kalk wird abfiltriert und ausgewaschen. Filter samt Niederschlag gibt man in das Fällungsbecherglas zurück, löst je nach der Menge des Kalkes in  $n/2$  oder  $n/10$  Salzsäure und titriert mit entsprechender Lauge zurück. Die verbrauchte Menge Salzsäure entspricht direkt dem Kohlensäuregehalt des Gaswassers. Diese Methode ist ziemlich genau und läßt sich bedeutend rascher durchführen als die von *Lange-Rittener* und *Fresenius-Classen* (s. S. 527 u. 529).

#### Synthetisches Ammoniakwasser.

**Ammoniakbestimmung.** In einem mit Schliffstopfen versehenen *Erlenmeyer*-Kolben von 250—300 cm<sup>3</sup> Inhalt wägt man 50 cm<sup>3</sup>  $n/1$  Salz- oder Schwefelsäure, die man mit der Bürette abgemessen hat, ab. Darauf gibt man mit Hilfe eines zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohres 2—3 g des zu untersuchenden Ammoniakwassers zu, verschließt den Kolben, schüttelt um und läßt abkühlen. Dann lüftet man den Stopfen eben, wägt zurück und titriert die überschüssige Säure nach Zusatz von Methylorange oder Methylrot zurück. Die Anwendung der Formaldehyd-methode bietet hier keinerlei Vorteile.

#### Verflüssigtes Ammoniak.

Dieses soll keinen erheblichen Verdunstungsrückstand (Wasser, Maschinenöl, Benzol, Pyridin u. dgl.) besitzen. Die Untersuchungsmethode nach *Lange-Hertz* wird am meisten angewendet. Man füllt ein etwa 100 cm<sup>3</sup> fassendes Probeglas von nebenstehender Form (s. Fig. 29), welches bei 49 cm<sup>3</sup> mit einer Marke versehen ist, bis zu dieser mit dem zu untersuchenden, flüssigen Ammoniak. Das Volumen des engen Teiles beträgt rund 1.1 cm<sup>3</sup> und ist in 15 Teile geteilt, so daß ein Teilstrich 0.2 Gewichtsprozent entspricht. Man verschließt mit einem durchbohrten Stopfen und läßt das Ammoniak verdunsten. Die prozentuale Menge der bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtigen Verunreinigungen kann man direkt ablesen.



Fig. 29.

#### Ammonsulfat, Ammonchlorid.

**1. Ammoniak (Stickstoffgehalt).** a) Destillationsmethode.

Man löst 17,0 g des Durchschnittsmusters zu 500 cm<sup>3</sup> und destilliert davon 50 cm<sup>3</sup> unter Zusatz von 200 cm<sup>3</sup> Wasser und 2—3 g *Magnesia usta* in vorgelegte  $n/1$  Salzsäure. Es wird mit  $n/1$  Natronlauge und Methylorange oder Methylrot als Indikator zurücktitriert. Die verbrauchten Kubikzentimeter  $n/1$  Salzsäure entsprechen direkt den Prozenten  $NH^3$ .

b) **Formaldehydmethode.** Weit rascher kommt man bei Anwendung der Formaldehydmethode zum Ziel. Man bestimmt zunächst in 50 cm<sup>3</sup> der Lösung durch Titration mit n/1 Lauge und Methylorange etwa vorhandene freie Säure. Zu weiteren 50 cm<sup>3</sup> der Lösung gibt man die ermittelte Menge Lauge ohne Zusatz von Indikator, versetzt mit 10—15 cm<sup>3</sup> Formaldehydlösung, die man mit n/1 Lauge gegen Phenolphthalein genau neutralisiert hat, und titriert jetzt nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthalein mit n/1 Lauge, indem man gegen Ende der Titration die Lauge tropfenweise zusetzt. Diese Methode ist ganz besonders geeignet für die Bestimmung des Ammoniaks in Ammonsalzen.

2. **Feuchtigkeit.** Man trocknet 50—100 g des Salzes im Trockenschrank bei 100° C.

## II. Natron- (Kunst-) Salpeterfabrikation.

1. Verdichtetes Gaswasser, 2. synthetisches Ammoniak, 3. Kalkstickstoff, 4. calc. Soda: Untersuchung s. S. 518, S. 519, S. 524 und S. 533.

### Kunstsalpeter (synthet. Salpeter).

Dieser enthält an Verunreinigungen außer Feuchtigkeit geringe Mengen wasserunlöslichen Rückstand, Soda, Chlornatrium, Natriumsulfat und Natriumnitrit.

1. **Feuchtigkeit.** Man trocknet 10—20 g 5 Stunden bei 130° C.

2. **Rückstand.** Man löst 20 g in heißem Wasser und filtriert durch einen Gooch- oder Glasfiltertegel. Das Filtrat bringt man auf 500 cm<sup>3</sup>.

3. **Soda.** 100 cm<sup>3</sup> des Filtrates titriert man mit n/10 Schwefelsäure und Methylorange. Verbrauchte cm<sup>3</sup> n/10 Säure  $\times 0.132 = \% \text{Na}^2\text{CO}^3$ .

4. **Chlornatrium.** Zu der nach 3 titrierten Flüssigkeit gibt man noch einige Tropfen n/10 Säure, neutralisiert wieder mit Calciumcarbonat und titriert mit n/10 Silbernitrat und Kaliumchromat als Indikator. Verbrauchte cm<sup>3</sup> n/10 AgNO<sup>3</sup>  $\times 0.146 = \% \text{NaCl}$ .

5. **Natriumsulfat.** 100 cm<sup>3</sup> des Filtrates säuert man mit verdünnter Salzsäure eben an und fällt mit Chlorbarium.

6. **Natriumnitrit.** Man füllt einen Teil des Filtrates in eine Bürette und läßt in eine mit Schwefelsäure angesäuerte, auf zirka 40° erwärmte Lösung von 5 cm<sup>3</sup> n/10 oder schwächerer (eventuell n/50) Permanganatlösung langsam einlaufen. Vorgelegt seien a cm<sup>3</sup> n/10 Permanganatlösung, zugegeben b cm<sup>3</sup> der Salpeterlösung. Dann ist  $\% \text{NaNO}^2 = \frac{0.845 \cdot a \cdot 25}{b}$ .

7. **Natriumnitrat (Salpeterstickstoff).** Man kann dieses berechnen, indem man die Summe aller Verunreinigungen von 100 subtrahiert. Besser wendet man eine der folgenden, direkten Methoden an.

a) **Nitrometermethode.** Man kann die Bestimmung im Lungeschen Nitrometer oder Gasvolumeter ausführen. Man

wägt 0·4 des feinst gepulverten Salpeters ab, bringt diese Menge in den Trichter des Schüttelgefäßes, spült mit möglichst wenig Wasser eben nach und gibt konz. Schwefelsäure zu. Das Nähere findet man auf S. 392. 1 cm<sup>3</sup> NO entspricht bei 0° und 760 mm Druck 0·0037963 g NaNO<sup>3</sup>. Zur Umrechnung auf Normalbedingungen benutzt man Tab. 7 a I, 7 a II in Teil I.

1 mg NO = 2·8329 mg NaNO<sup>3</sup> bzw. 0·4668 mg N.

b) *A r n d s c h e M e t h o d e.* Man löst 5 g Salpeter zu 500 cm<sup>3</sup>. Von dieser Lösung gibt man 50 cm<sup>3</sup> (= 0,5 g Substanz) in einen Destillationskolben, in dem sich bereits 200 cm<sup>3</sup> Wasser befinden, setzt 10 cm<sup>3</sup> einer 20%igen Chlormagnesiumlösung (MgCl<sup>2</sup> · 6 H<sup>2</sup>O) und 5 g Magnesium-Kupferlegierung<sup>1)</sup> in Form von Pulver (*A r n d s c h e* Legierung) zu, verbindet mit dem Kühler und destilliert bis zum beginnenden Stoßen. Man legt 60 cm<sup>3</sup> n/10 Salzsäure vor. Indikator: Methylrot. Empfehlenswert ist es, mit jeder neu bezogenen Sendung der Kupfer-Magnesiumlegierung sowie mit jeder frisch hergestellten Lösung von Magnesiumchlorid einen Blindversuch anzustellen und einen eventuellen geringen Verbrauch an n/10 Säure bei den Bestimmungen in Rechnung zu setzen. Gegenwart von freiem Alkali hebt die Reduktionswirkung der Kupfer-Magnesiumlegierung vollkommen auf. 1 cm<sup>3</sup> n/10 HCl = 0·0085008 g NaNO<sup>3</sup> entspr. 0·0014008 g N.

#### Chillsalpeter.

Der Gehalt schwankt zwischen 95—98% NaNO<sup>3</sup>, den man in der Regel aus der Indirekten Analyse berechnet, d. h. man bestimmt Feuchtigkeit, unlöslichen Rückstand, NaCl und Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> (deren Summe man als Refraktion bezeichnet) und berechnet alles übrige als NaNO<sup>3</sup>. Der Chillsalpeter enthält aber häufig geringe Mengen Kaliumnitrat, Jodat und Perchlorat, so daß auf diesem Wege Fehler von 1%<sub>0</sub> und mehr entstehen können. Feuchtigkeit, Rückstand, NaCl und Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> bestimmt man wie beim synthet. Salpeter angegeben.

**1. Kallumverbindungen.** Man löst 5 g in Wasser, raucht mehrmals mit starker Salzsäure ab und bestimmt das Kallium, wie S. 535 angegeben, nach der Überchlorsäuremethode.

**2. Jodat.** Man löst 5 g des Salpeters in Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure eben an, gibt etwas metallisches Zink zu, kocht und schüttelt nach dem Erkalten das ausgeschiedene Jod mit Schwefelkohlenstoff aus.

**3. Perchlorat** (Methode des Hamburger Handelslaboratoriums). 20 g durchtränkt man in einer 200 cm<sup>3</sup> fassenden Schale aus Eisen oder Reinnickel mit etwa 6 cm<sup>3</sup> kaltgesättigter Sodalösung, gibt 1 g chloridfreies Mangansuperoxyd zu und trocknet zunächst. Dann erhitzt man zum Schmelzen und hält die Schale noch 25 Minuten lang bei dunkler Rotglut. Nach dem Erkalten nimmt man mit heißem Wasser auf, spült in einen 250 cm<sup>3</sup>-Kolben, filtriert und gibt 50 cm<sup>3</sup> in ein Becherglas. Man säuert mit 10 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1·2) an,

<sup>1)</sup> Zu beziehen von der I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Bitterfeld.

läßt langsam Permanganat (40 g im Liter) zutropfen, bis die rote Farbe 1 Minute bestehen bleibt und titriert nach beendigter Oxydation mit Silbernitratlösung unter Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> gesättigter Eisenammoniakalaunlösung nach Volhard (s. S. 366). Von dem so ermittelten Chlor bringt man das von Anfang an als Chlornatrium vorhanden gewesene Chloridchlor in Abzug. Das übrig bleibende Chlor berechnet man als Perchlorat.

### III. Salpetersäurefabrikation.

**Bisulfat.** (Untersuchung s. S. 512.)

#### Endgase.

Man saugt 50—100 Liter des Gases durch vorgelegte n/1 Natronlauge. Man füllt auf 500 cm<sup>3</sup> auf, gibt 50 cm<sup>3</sup> der Lösung in einen Destillationskolben, neutralisiert genau mit n/1 Schwefelsäure (Methylorange) und destilliert nach Zusatz von 200 cm<sup>3</sup> Wasser, 50 cm<sup>3</sup> Chlormagnesiumlösung und 5 g Arnd'scher Legierung in vorgelegte n/10 Säure. Den Überschuß an Säure titriert man mit n/10 Lauge zurück. Verbrauch: a cm<sup>3</sup> der Säure, Volumen des abgesaugten Gases V m<sup>3</sup>.

$$\text{g HNO}^3 \text{ pro m}^3 = \frac{10a \times 0.0063}{V}$$

#### Salpetersäure.

1. Grädigkeit. Mit der Spindel. Dichte-Tab. Teil I. S. 55.

2. Gehaltsbestimmung. Man wägt 2—3 g der Säure in einer Wäagepipette nach Lunge-Rey oder Berl ab, läßt durch ein Glasrohr in Wasser einlaufen und titriert mit n/2 Lauge (Methylorange), indem man kurz vor Beendigung der Neutralisation den Indikator erneuert. 1 cm<sup>3</sup> n/2 NaOH = 0.03151 g HNO<sup>3</sup>.

3. Salpetrige bzw. Untersalpetersäure. Man läßt die Säure aus einer Bürette in verdünnte, mäßig warme, schwach schwefelsaure Permanganatlösung langsam einlaufen, bis die Rotfärbung bestehen bleibt. 1 cm<sup>3</sup> n/2 Permanganat = 0.023005 g N<sup>2</sup>O<sup>4</sup>. Außerdem entnimmt man das spezifische Gewicht der Säure auf Grund der Feststellung der Baumégrade aus der Tabelle in Band I. Dieses sei s. Verbraucht seien a cm<sup>3</sup> Säure, vorgelegt b cm<sup>3</sup> n/2 Permanganatlösung. Dann ist % N<sup>2</sup>O<sup>4</sup> =  $\frac{2.3005 \times b}{a \times s}$ .

4. Schwefelsäure. 50—100 g der Säure dampft man auf dem Wasserbade vollkommen ein, nimmt mit Wasser auf und fällt mit Chlorbarium.

5. Chlorgehalt. 5—10 g der Säure neutralisiert man nahezu mit reiner Soda, stumpft den Rest der Säure mit Calciumcarbonat ab und titriert mit n/10 Silbernitrat.

6. Rückstand (größtentells Natriumsulfat). 30—50 g der Säure raucht man in einer tarlierten Porzellanschale ab, glüht schwach und wägt.

### Mischsäure.

#### 1. Methode.

1. Gesamtacidität. 1—2 g (E) der Säure wägt man in einer Wäagepipette ab, läßt in Wasser einlaufen und titriert mit n/2 Natronlauge. Verbrauch a cm<sup>3</sup>. 2. Gesamtstickstoffsäuren. Diese bestimmt man nach Arnd (s. oben), indem man das Volumen der nach 1. neutralisierten Lösung auf 200—250 cm<sup>3</sup> bringt, mit 50 cm<sup>3</sup> 20%iger Chlormagnesiumlösung und 5 g Arnd'scher Legierung versetzt und in vorgelegte n/2 Säure destilliert. Indikator: Methylrot. Verbrauch b cm<sup>3</sup>. Man kann die Gesamtstickstoffsäuren auch mit Hilfe des Lungeschen Nitrometers (vgl. S. 392) bestimmen.

3. Salpetrige Säure. Man läßt, wie bei Salpetersäure beschrieben, die Säure aus einer Bürette in vorgelegte, angesäuerte ca. 40° warme n/2 Permanganatlösung einlaufen. Ihre Menge sei c cm<sup>3</sup>, ihr spezifisches Gewicht s. Vorgelegt seien d cm<sup>3</sup> n/2 Permanganat. Dann ist

$$\% \text{N}^2\text{O}^3 = \frac{0.9503 \times d}{c \times s} \quad (1 \text{ cm}^3 \text{ n/2 Permanganat} = 0.009503 \text{ g N}^2\text{O}^3).$$

$$\% \text{Gesamtstickstoffsäuren als HNO}^3 \text{ gerechnet} = \frac{3.151 \times b}{E}.$$

$$\% \text{HNO}^3 = \% \text{Gesamtstickstoffsäuren} - 1.658 \cdot \% \text{N}^2\text{O}^3.$$

$$\% \text{H}^2\text{SO}^4 = \frac{2.452(a - b)}{E}.$$

#### 2. Methode. (Griesheimer Abbrauchmethode.)

1. Gesamtacidität und N<sup>2</sup>O<sup>3</sup> wie vorstehend.

2. Schwefelsäure. Man wägt 2—3 g (E<sup>1</sup>) in einer Wäagepipette ab, läßt vorsichtig in eine Porzellanschale, in der sich 10—20 cm<sup>3</sup> Wasser befinden, einlaufen und raucht auf dem Wasserbade unter 3—4maligem Zusatz einiger Tropfen Wasser 2—3 Stunden ab, um die Stickstoffsäuren zu entfernen. Dann spült man in einen Titrierbecher und titriert die Schwefelsäure mit n/2 Lauge. Verbrauch f cm<sup>3</sup>.

$$\% \text{H}^2\text{SO}^4 = \frac{2.452 \times f}{E^1}.$$

$$\% \text{Gesamtstickstoffsäuren als HNO}^3 = 3.151 \left( \frac{a}{E} - \frac{f}{E^1} \right).$$

$$\% \text{N}^2\text{O}^3 = \frac{0.9503 \times d}{c \times s}.$$

$$\% \text{HNO}^3 = \% \text{Gesamtstickstoffsäuren} - 1.658 \cdot \% \text{N}^2\text{O}^3.$$

## IV. Kalkstickstoffabrikation.

### Calciumcarbid.

Bestimmung der Gasausbeute. Die Bestimmung des Gehaltes an Carbid erfolgt stets durch Messung des entwickelten

Gases. In den Fabriken wendet man 500—1000 g des auf Erbsen-  
größe zerkleinerten Materials an. Das Gas fängt man in einem ge-  
eigneten Gasometer auf. Zur Bestimmung in kleinerem Maßstabe  
hat Verfasser sich mit Vorteil folgender Vorrichtung und Arbeitsweise  
bedient (s. Fig. 30). Man gibt in das Entwicklungskölbchen a, dessen  
Inhalt bis zum Stopfen genau bestimmt ist, 25—30 g des auf Male-  
korngröße zerkleinerten Carbid.

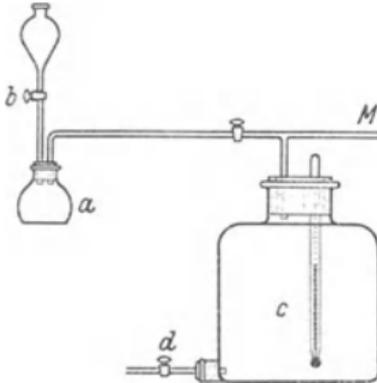


Fig. 30.

Dann läßt man aus dem Tropf-  
trichter b langsam gesättigte  
Kochsalzlösung zulaufen, wäh-  
rend man gleichzeitig aus dem  
Gasometer c (8—10 Liter fas-  
sende Glasflasche) bei d gesät-  
tigte Kochsalzlösung in einen  
darunter gestellten Behälter aus-  
treten läßt, und zwar mit solcher  
Geschwindigkeit, daß das mit  
Wasser gefüllte Manometer, wel-  
ches bei M angeschlossen ist,  
immer geringen Unterdruck an-  
zeigt. Wenn die Zersetzung be-  
endet ist, läßt man durch den  
Tropftrichter so viel gesättigte

Kochsalzlösung zutreten, daß das Kölbchen a ganz damit gefüllt ist und das Manometer geringen Überdruck anzeigt. Nach dem Temperat-  
urausgleich stellt man durch Abfließenlassen auf Atmosphären-  
druck ein und liest die Temperatur ab. Die abgeflossene Menge Koch-  
salzlösung wird gemessen oder gewogen. Im letzteren Falle muß  
auf Volumen umgerechnet werden. Das Volumen des Zersetzungs-  
kölbchens bringt man in Abzug und erhält so das Volumen V des  
bei den herrschenden Bedingungen entwickelten Gases. Vor dem  
Versuch ist die Kochsalzlösung mit Acetylen zu sättigen. Das Vo-  
lumen des gemessenen Gases wird auf Normalverhältnisse unter  
Berücksichtigung der Tension der gesättigten Kochsalzlösung  
(s. Teil I, Tab. 7 b) reduziert.

Die Chemikerzeitung 1931, S. 344 bringt ebenfalls zwei Appa-  
rate zur Feststellung der Gasausbeute.

1 cm<sup>3</sup> C<sup>2</sup>H<sup>2</sup> bei 0° und 760 mm Druck entspricht 0 002883 g CaC<sup>2</sup>.

Meist wird das Gasvolumen auf 15° und 760 mm Druck reduziert.  
Gutes Handelsacetylen soll unter diesen Verhältnissen 300 Liter  
Rohacetylen pro Kilogramm liefern.

### Kalkstickstoff.

1. Stickstoffbestimmung. Man durchfeuchtet 5 g Kalk-  
stickstoff in einem Kjeldahl-Kolben eben mit Wasser, setzt  
50 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und 5 g entwässertes Kupfersulfat zu  
und schließt durch mehrstündiges Erhitzen auf. Nach dem Er-  
kalten spült man in einen 500 cm<sup>3</sup>-Meßkolben, destilliert 50 cm<sup>3</sup>

der Lösung nach Zusatz von 150–200 cm<sup>3</sup> Wasser und 300 cm<sup>3</sup> 30%iger Natronlauge in vorgelegte n/2 Säure und titriert mit n/2 Lauge (Methylrot) zurück. 1 cm<sup>3</sup> n/2 HCl = 0.007 g N.

**2. Cyanamid-Stickstoff** [Neubauer, H.: Landwirt. Vers.-Stat. 97, 174 (1921)]. 1 g Kalkstickstoff wird in einem Goochtiegel mit 100 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Aceton langsam ausgewaschen, wobei vorhandenes Dicyandiamid gelöst wird. Den ausgewaschenen Rückstand bringt man mit 500 cm<sup>3</sup> Wasser in einen Destillationskolben, setzt 5 cm<sup>3</sup> Magnesiumchloridlösung, 15 cm<sup>3</sup> Eisessig und 3 g Arndsche Legierung hinzu und bedeckt den Kolben mit einer gestielten Glaskugel, um ein Verspritzen zu verhüten. Wenn die stürmisch verlaufende Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, spült man Kugel und Kolbenwände mit wenig Wasser in den Kolben ab, wiederholt die Reduktion mit weiteren 3 g Arndscher Legierung, übersättigt dann mit Lauge und destilliert das durch Reduktion gebildete Ammoniak ab.

**3. Dicyandiamid-Stickstoff** [Kapfen, H.: Ztschr. f. angew. Chem. 31, 31 (1918)]. 10 g Kalkstickstoff werden in einem 1/2 Literkolben mit 250 cm<sup>3</sup> 95%igem Alkohol eine Stunde lang geschüttelt. Vom Filtrat werden 100 cm<sup>3</sup> (= 4 g Subst.) auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und zur Abscheidung von etwa vorhandenem Cyanamid mit 10 cm<sup>3</sup> Silberacetatlösung versetzt. Vom Cyanidsilber wird abfiltriert, das Filtrat mit 10 cm<sup>3</sup> 10%iger Kalilauge versetzt, worauf sich das Dicyandiamidsilber abscheidet, das sofort abfiltriert wird. Niederschlag und (N-freies) Filter werden nach Kjeldahl aufgeschlossen.

**4. Carbidbestimmung.** Wird in der Apparatur wie bei Calciumcarbid beschrieben ausgeführt. Man verwendet in diesem Falle ein kleineres Gassammelgefäß.

## V. Übersicht über die Erzeugnisse der synthetischen Stickstoffindustrie.

Ammonsulfat, Ammonchlorid, Natronsalpeter, Kalk- oder Norgesalpeter, Ammonnitrat, Ammonsulfatsalpeter, Kaliammonsalpeter. In allen Produkten wird der Stickstoffgehalt ermittelt. In Mischungen von Ammoniak- und Salpetersalzen kann man mit Hilfe der Arndschen Methode (s. S. 521) beide Stickstoffarten in einer Destillation zusammen bestimmen, wobei man zweckmäßig bei Ammoniaksalpetermischsalzen etwas Magnesia usta zugibt. Soll der Ammoniakstickstoff besonders bestimmt werden, so destilliert man mit Magnesia usta oder titriert nach der Formaldehydmethode (s. S. 520). Destilliert man den Ammoniakstickstoff für sich mit Magnesia usta, so benutzt man den Destillationsrückstand nach Zusatz von Wasser, Legierung und Chlormagnesiumlösung zur Salpeterstickstoffbestimmung. Aus der folgenden Tabelle kann man für verschiedene Salpetersalze die Mengen der anzuwendenden Reagenzien entnehmen. Man löst jeweils 10 g zu einem Liter.

	Von der Lösung abzumessen	Angew. Substanz	Legierung	Chlor magnes.	Magnes. usta
Natron- Kali- Kalk- Ammon- Kallammon- Ammonsulfat- } Salpeter . .	50 cm <sup>3</sup>	0.5	5 g	10 cm <sup>3</sup>	—
} Salpeter	50 „	0.5	5 g	50 „	2 g

## Die Industrie der Alkalien.

### I. Ammoniak soda.

#### Salzsole.

**1. Spezifisches Gewicht<sup>1)</sup>.** Dieses bestimmt man mittels einer genauen Spindel oder besser der Mohrschen Waage (vergl. Teil III, S. 106).

**2. Chlornatrium.** 20 cm<sup>3</sup> der Sole verdünnt man auf 500 cm<sup>3</sup> und titriert 10 cm<sup>3</sup> dieser Lösung mit n/10 Silbernitrat. Verbrauchte cm<sup>3</sup> n/10 AgNO<sub>3</sub> × 14.615 = g NaCl i. L.

**3. Schwefelsäure (Sulfate).** Man säuert 50 cm<sup>3</sup> der Sole eben mit Salzsäure an und fällt mit Chlorbarium in der Siedehitze. Gefundene g BaSO<sub>4</sub> × 11.66 = g CaSO<sub>4</sub> i. L.

**4. Eisen + Tonerde, Kalk und Magnesia.** Dieses bestimmt man, wie bei Wasser angegeben (s. S. 460).

Konz. Gaswasser s. S. 518; Ammonsulfat s. S. 519.

#### Kalkstein.

**1. Kieselsäure bzw. unlöslicher Rückstand.** 5 g Kalkstein werden in Salzsäure gelöst. Die Lösung verdampft man zur Abscheidung der Kieselsäure zur staubigen Trockene, nimmt nach Zusatz von Salzsäure mit heißem Wasser auf und filtriert. Der Rückstand wird verascht und eventuell mit Flußsäure abgeraucht.

**2. Eisen und Tonerde.** Im Filtrat von 1 fällt man Eisen und Tonerde mit kohlensäurefreiem Ammoniak. Das Filtrat bringt man auf 500 cm<sup>3</sup>.

**3. Kalk.** In 100 cm<sup>3</sup> des Filtrates (= 1 g Substanz) fällt man den Kalk mit Ammoniak und Ammonoxalat. Handelt es sich um genauere Bestimmungen, so löst man den Niederschlag in verdünnter Salzsäure auf dem Filter wieder auf und wiederholt die Fällung. Den Niederschlag kann man durch Glühen in CaO überführen oder mit n/2 Permanganat titrieren. Um die doppelte Fällung zu vermeiden, kann man auch in der Weise arbeiten, daß man anstatt Ammonoxalat zuzusetzen 3—4 g fester Oxalsäure zugibt und darauf

<sup>1)</sup> Dichte-Konzentrations-Tabelle in Teil I, S. 80.

mit Ammoniak im Überschuß versetzt.  $1 \text{ cm}^3 \text{ n}/2 \text{ KMnO}^4 = 0.01402 \text{ g CaO}$ . S. a. Chem. Ztg. 1912 S. 449 u. 462.

**4. Magnesia.** Diese fällt man in dem bzw. in den vereinigten Filtraten von 3.

#### Vereinfachte Kalksteinanalyse.

Unlöslicher Rückstand wie oben unter 1 angegeben. Das Filtrat wird mit einem Überschuß von Calciumcarbonat versetzt, gekocht und heiß in einen  $250 \text{ cm}^3$ -Meßkolben filtriert. In den Meßkolben wurden vorher  $125 \text{ cm}^3$  Kalkwasser von bekanntem Titer eingemessen. Nach dem Erkalten wird aufgefüllt und gut durchgeschüttelt, im Verlauf einer Stunde hat sich das ausgefällte Magnesiumhydroxyd zu Boden gesetzt und man kann mit Hilfe einer  $100 \text{ cm}^3$ -Pipette, die man an eine schwach saugende Wasserstrahlluftpumpe angeschlossen hat,  $100 \text{ cm}^3$  der überstehenden klaren Flüssigkeit abhebern und zurücktitrieren. Das verbrauchte Kalkwasser entspricht der Magnesia. Bei manganfreien Kalksteinen ist der Magnesianiederschlag rein weiß. Je höher der Mangangehalt, desto dunkler ist der Magnesianiederschlag gefärbt. Man kann also aus der Färbung ungefähr auf den Mangangehalt schließen. Die Methode mit den angegebenen Mengen geht nur bis zu einem Gehalt von  $4\% \text{ MgCO}^3$ , bei stärker dolomitischen Steinen muß man geringere Mengen einwiegen oder Zuckerkalklösung verwenden.

Der mit dem Calciumcarbonat erhaltene Niederschlag enthält Eisen und Tonerde; man löst ihn auf dem Filter mit warmer verdünnter Salzsäure und fällt wie oben unter 2 angegeben.

CaO wird nicht bestimmt, sondern der Gehalt an  $\text{CaCO}^3$  als Differenz gegen 100 berechnet.

**5. Kohlensäure.** Zur raschen Bestimmung löst man  $1 \text{ g}$  in  $50 \text{ cm}^3 \text{ n}/2$  Salzsäure und titriert mit  $\text{n}/2$  Lauge (Methylorange) zurück.  $1 \text{ cm}^3 \text{ n}/2 \text{ HCl} = 0.011 \text{ g CO}^2$  entspr.  $0.02502 \text{ g CaCO}^3$ .

Genau und schnell bestimmt man die Kohlensäure nach *Lunge-Rittener* (s. Fig. 31). In das Kölbchen B (ca.  $30 \text{ cm}^3$  Inhalt) gibt man so viel Substanz (und  $15 \text{ cm}$  dünnsten Aluminiumdraht), daß nicht mehr als  $80 \text{ cm}^3$  Kohlensäure entwickelt werden.

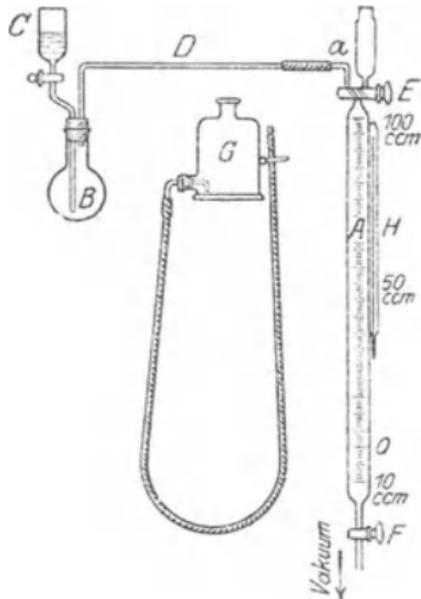


Fig. 31.

Dann evakuiert man BDA<sup>1)</sup> 2-3 Minuten, indem man die Wasserstrahlpumpe bei F anschließt. Darauf schließt man F, verbindet die Kapillare unter diesem Hahn mit der Niveauflasche G, die mit konz. Kochsalzlösung gefüllt ist, läßt durch F etwas Kochsalzlösung eintreten, bis die Kapillare gerade gefüllt ist. Alsdann läßt man aus C 10 cm<sup>3</sup> verdünnte Salzsäure Tropfen für Tropfen in B eintreten. Darauf erwärmt man, bis in B alles Aluminium gelöst ist und bringt zum Kochen, bis sich bei E Wassertropfen kondensieren. Jetzt verschließt man E, läßt durch C Wasser in B eintreten, welches B und D völlig ausfüllen wird. Sollten sich noch einige Gasblasen zeigen, so bringt man sie durch vorsichtiges Öffnen von

E nach A herüber. Man trennt jetzt D von E ab, verbindet G mit F und läßt langsam Sperrflüssigkeit eintreten, liest Barometerstand und Temperatur ab, stellt auf Niveaugleichheit ein, schließt F und liest das Gasvolumen in der Bürette ab. Dann läßt man

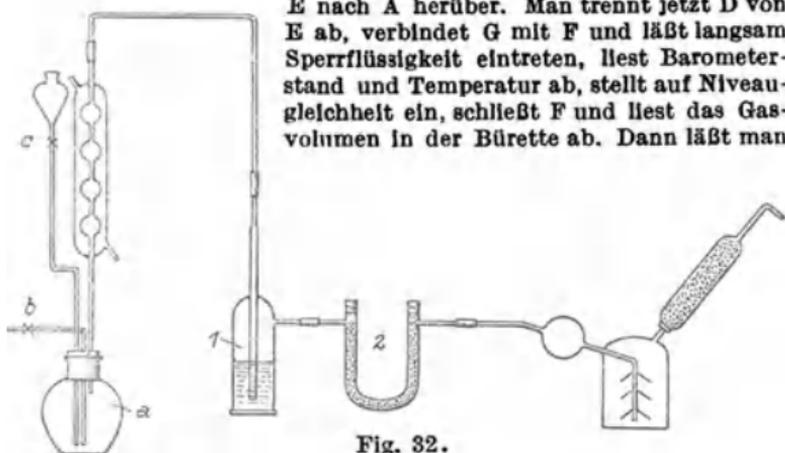


Fig. 32.

durch den Trichter a bei E einige Kubikzentimeter Natronlauge (30 % ig) einfließen, schüttelt einmal um und liest nach Einstellung auf Niveaugleichheit wieder ab. Der Unterschied in der ursprünglichen Ablesung a und der zweiten b entspricht dem Volum der Kohlensäure, welches man in bekannter Weise auf 0° und 760 mm Druck reduziert [Tab. (7 a I) und (7 a II) des I. Teiles] unter Berücksichtigung der Tension der Kochsalzlösung [s. Tab. (7 b) des I. Teils]  $1 \text{ cm}^3 \text{ CO}^2 = 1.9769 \text{ mg CO}^2$  entspr.  $4.495 \text{ mg CaCO}^2$ .

Soll die Kohlensäure in Flüssigkeiten bestimmt werden, so saugt man diese nach dem Evakuieren durch C in B ein und spült den Trichter einige Male mit destilliertem Wasser nach.

Gewichtsanalytisch bestimmt man die Kohlensäure nach Fresenius-Classen (s. Fig. 32). Man wägt die Substanz in den Zersetzungskolben a ein. 1 ist eine kleine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, 2 ein Chlorcalciumrohr; bei sulfidhaltigen Kalksteinen ist vor 1 noch ein mit Kupfervitriolbimsstein gefülltes Rohr zu schalten. Nun leitet man bei b aus einem Gasometer von CO<sup>2</sup> befreite Luft ein, bis man sicher ist, daß die ganze Apparatur ausgespült ist.

<sup>1)</sup> A ist eine gewöhnliche Bunte-Bürette.

Jetzt schließt man b, verbindet 2 mit einem gewogenen Kallapparat und läßt aus o langsam verdünnte Salzsäure in a eintreten. Auf den Tropftrichter c ist evtl. auch der Gasometerdruck zu stellen, um den Gegendruck der Apparatur sicher zu überwinden. Jetzt erhitzt man allmählich zum Sieden und leitet nach Entfernung der Flamme etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde Luft durch die Apparatur, um alle Kohlensäure in den Kallapparat überzutreiben. Für den Kallapparat gelten natürlich dieselben Vorschriften wie bei der Elementaranalyse (Füllung, mäßiger Gastrom, Wägung usf.). In den Betriebslaboratorien der Zement- und Mörtelindustrie wird zur raschen Kohlensäurebestimmung sehr viel die Methode von Scheibler-Dietrich angewandt. Der Apparat (Fig. 33; Abänderung nach Baur-Cramer) enthält ein Meßrohr in einem Wassermantel, der durch Hahn C abschließbar ist und zugleich zum Niveausgleich dient; B ist das Gasentwicklungsfläschchen, in das der Kalkstein abgewogen wird. Das Kölbchen D enthält die Zersetzungssäure. In A befindet sich eine verschließbare Öffnung zum Druckausgleich. Die Bestimmung ist leicht nach der beigegebenen Beschreibung auszuführen.

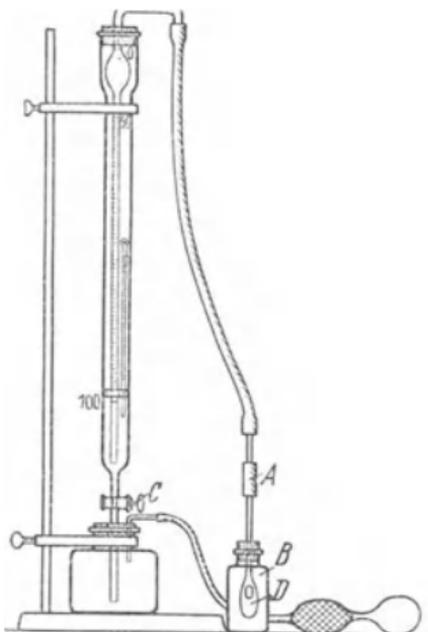


Fig. 33.

### Gebrannter Kalk (Brantkalk).

**1. Freles CaO.** Man löscht 100 g eines guten Durchschnittsmusters sorgfältig mit Wasser ab, bringt den Brei in einen 500 cm<sup>3</sup>-Kolben, füllt auf und entnimmt unter stetem Umschwenken 100 cm<sup>3</sup> mit der Pipette, die man in einen 500 cm<sup>3</sup>-Kolben gibt. Nach dem Auffüllen pipettiert man vom gut gemischten Inhalt 100 cm<sup>3</sup> in ein 200 cm<sup>3</sup>-Kölbchen, in dem sich etwa 95 cm<sup>3</sup> zweifach norm. Chlorammonlösung befinden. Man füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf und schüttelt gut durch, wobei der Ätzkalk allmählich in Lösung geht und die äquivalente Menge Ammoniak freimacht. Dann filtriert man rasch durch ein trockenes Filter, läßt 50 cm<sup>3</sup> der Lösung (= 1 g der Substanz) in überschüssige  $n/2$  Salzsäure einlaufen und titriert mit  $n/2$  Lauge und Methylorange als Indikator zurück. 1 cm<sup>3</sup>  $n/2$  HCl = 0.01402 g CaO.

Einen etwas höheren und auch richtigeren Wert erhält man durch Destillation der Kalkmilch mit einer geeigneten Menge Chlorammonlösung und Bestimmung des freigemachten Ammoniaks durch Titration.

**2. Kohlensaurer Kalk.** Man entnimmt 25 cm<sup>3</sup> der Lösung wie bei 1, löst in überschüssiger Salzsäure und titriert mit n/2 Lauge (Methylorange) zurück. Verbrauch an n/2 Säure: b cm<sup>3</sup>. (b — a) cm<sup>3</sup> n/2 Säure sind alsdann für den kohlensauren Kalk verbraucht. Für genaue Bestimmungen ermittelt man den Kohlensäuregehalt direkt nach Lunge-Rittener oder Fresenius-Classen wie beim Kalkstein.

**Gelöschter Kalk (Löschkalk).**

Ca(OH)<sup>2</sup>, CaCO<sup>3</sup>, sowie Kohlensäure ermittelt man wie vorstehend. Zur Bestimmung des Wassers wägt man 1 g in einem verschlossenen Wägegläschen ab und erhitzt im Platintiegel bis zur starken Rotglut. Gewichtsverlust = Wasser + Kohlendioxyd. Letzteres bringt man in Abzug und erfährt so den Wassergehalt. Hiervon bringt man das an CaO gebundene Wasser in Abzug und erhält jetzt das hygroskopische Wasser. 1 cm<sup>3</sup> n/2 HCl = 0.01852 g Ca(OH)<sup>2</sup>.

**Ammoniakalische Sole.**

**Löslichkeit von Kochsalz in Ammoniakflüssigkeit.**

(Schreib.)

1 Liter für Kochsalz gesättigte Lösung enthält bei 15°							
NH <sup>3</sup>	NaCl	NH <sup>3</sup>	NaCl	NH <sup>3</sup>	NaCl	NH <sup>3</sup>	NaCl
—	317.8 g	55 g	283 g	80 g	268 g	105 g	251 g
35 g	295 "	60 "	280 "	85 "	264 "	110 "	248 "
40 "	292 "	65 "	277 "	90 "	261 "	115 "	244 "
45 "	289 "	70 "	274 "	95 "	257 "	120 "	241 "
50 "	286 "	75 "	271 "	100 "	254 "		

Eine bei 15° für NaCl gesättigte Lösung, die auf 1 Mol NH<sup>3</sup> 1 Mol. NaCl enthält, hat im Liter 78 g NH<sup>3</sup> und 269 g NaCl (Schreib).

1. Natriumchlorid. 20 cm<sup>3</sup> zu 500, davon 10 cm<sup>3</sup> mit verdünnter HNO<sup>3</sup> eben angesäuert, mit überschüssigem Calciumcarbonat abgestumpft, mit n/10 Silbernitrat und Kaliumchromat als Indikator titriert.

2. Freies und gebundenes Ammoniak. 10 cm<sup>3</sup> der Sole läßt man in überschüssige norm. Salzsäure einlaufen und titriert mit norm. Lauge zurück, man erhält so das freie und an Kohlensäure gebundene Ammoniak (Methylorange).

Aus weiteren 10 cm<sup>3</sup> der Sole destilliert man unter Zusatz einiger Kubikzentimeter Natronlauge das Gesamtammoniak in vorgelegte norm. Salzsäure und titriert wiederum mit norm. Lauge zurück. Die Differenz der beiden Bestimmungen gibt das gebundene Ammoniak, dieses entspricht dem Gipsgehalt der Sole. Man kann statt der Destillation auch die Formaldehydmethode anwenden, erspart aber höchstens etwas Zeit, keine Arbeit, da das freie Ammoniak zuvor neutralisiert und die Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben werden muß.

**3. Kohlensäure.** Nach Scheibler-Dietrich oder Fresenius-Classen (s. S. 528).

### Kalkofengase.

Den Kohlensäure-, Sauerstoff- und Kohlenoxydgehalt derselben bestimmt man mit dem Orsatapparat (s. S. 453). Nach Möglichkeit Registriergerät.

### Mutterlaugen der Bicarbonatfällung.

**1. Freies und gebundenes Ammoniak.** Wie ammoniakalische Sole 2.

Die Chem.-Ztg. 1932, S. 156 bringt eine Bestimmung des gebundenen Ammoniaks ohne Destillation. Es wird der zu untersuchenden neutralisierten Lösung eine überschüssige genau abgemessene Menge n/1-Lauge zugesetzt, so lange gekocht, bis keine Ammoniakdämpfe mehr entweichen, und dann mit n/1-Säure zurücktitriert, der Verbrauch an Lauge entspricht dem gebundenen Ammoniak. Bei Betriebsanalysen kocht man das Ammoniak zweckmäßig nicht über freier Flamme weg, sondern vertreibt dies durch Einleiten von Wasserdampf. Das freie Ammoniak wird in einer getrennten Probe bestimmt und die zum Auskochen verwendete Flüssigkeit darf vorher nicht neutralisiert werden, wenn man das gebundene Ammoniak allein bestimmen will. Wird vorher neutralisiert, so findet man das Gesamtammoniak.

**2. Kohlensäure.** Nach Scheibler-Dietrich oder Fresenius-Classen, S. 528.

**3. Natriumsulfat.** Wie bei Salzsole 3.

**4. Gesamtchlor.** Wie bei „Ammoniakalische Sole 1“. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter n/10 Silberlösung multipliziert man mit 2.5 und erhält so den Verbrauch für 1 cm<sup>3</sup> der Mutterlauge. Dieser sei a.

**5. Unzersetztes Kochsalz.** 10 cm<sup>3</sup> der Mutterlauge verdampft man in einer Platinschale zur Trockene, vertreibt die Ammonsalze durch schwaches Glühen und wägt zurück. Man bringt die nach 3 ermittelte Menge Natriumsulfat in Abzug und erfährt aus der Differenz die Menge des unzersetzten Kochsalzes. Oder man spült den Inhalt der Platinschale in einen 250 cm<sup>3</sup>-Meßkolben und titriert 25 cm<sup>3</sup> der Lösung mit n/10 Silbernitrat. Verbrauch: b cm<sup>3</sup>.

**6. Umsetzungsgrad.** a — b gibt die Menge des Kochsalzes an, welches durch die Carbonisation in Chlorammonium übergeführt wurde. Daher:

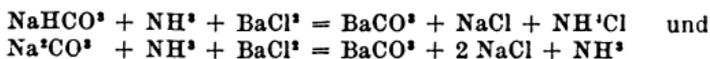
$$\% \text{ Umsetzungsgrad} = \frac{(a - b) \times 100}{a}$$

### Bicarbonat.

**1. Alkalimetrischer Titer.** Man löst 50 g auf 1 Liter und titriert hiervon 20 cm<sup>3</sup> = 1 g des Salzes unter Vermeldung von zu starkem Schütteln und bei möglichst niedriger Temperatur mit n/2

Salzsäure einmal mit Phenolphthalein und einmal mit Methylorange als Indikator. Berechnung von Carbonat und Bicarbonat s. u. Maßanalyse S. 364.

Das als  $\text{NaHCO}^3$  vorhandene Natron kann genauer auf Grund der beiden Formeln



wie folgt bestimmt werden:

20 cm<sup>3</sup> der obigen Lösung + 25 cm<sup>3</sup> n/2 NH<sup>3</sup> + 20 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 100 g BaCl<sup>2</sup> · 2 H<sup>2</sup>O im Liter kommen in einen Meßkolben von 200 cm<sup>3</sup> Inhalt. Nach kräftigem Durchschütteln wird abfiltriert und 100 cm<sup>3</sup> des Filtrats mit n/2 Salzsäure und Methylorange als Indikator zurücktitriert, Verbrauch c cm<sup>3</sup>, dann entspricht 25 - 2 c dem als NaHCO<sup>3</sup> vorhandenen Natron. Die Gesamtkohlensäure bestimmt man nach Lunge-Rittener oder Fresenius-Classen (S. 527).

**2. Ammoniak.** Man löst 17 g in Wasser und destilliert das Ammoniak nach Zusatz von 20 cm<sup>3</sup> 30%iger Natronlauge in vorgelegte n/1 Säure und titriert mit n/1 Lauge zurück. Verbrauch an cm<sup>3</sup> n/1 Säure dividiert durch 10 = % NH<sup>3</sup>.

**3. Natriumchlorid.** Man löst 5.846 g des Salzes in Wasser, säuert mit Salpetersäure schwach an, stumpft mit Calciumcarbonat ab und titriert mit n/10 Silbernitrat. Verbrauchte cm<sup>3</sup> n/10 Silbernitrat: 10 = % NaCl.

**4. Feuchtigkeit.** Man glüht 1 g schwach und zieht von dem Glühverlust die nach 1 ermittelte Bicarbonatkohlensäure sowie das dem Bicarbonat entsprechende Wasser und das nach 2 ermittelte Ammoniak, als Ammonbicarbonat gerechnet, ab.

### Ammoniakdestillation.

**1. Freies und gebundenes Ammoniak.** Wie bei Mutterlaugen 1.

**2. Kalkmilch.** Man bestimmt den Gehalt an CaO titrimetrisch wie unter „Gebrannter und gelöschter Kalk“ beschrieben.

**3. Ammoniak im Destillationsablauf.** Man destilliert 200 cm<sup>3</sup> und fängt das übergehende Ammoniak in n/10 Säure auf.

**4. Kalküberschuß im Destillationsablauf.** Man titriert 100 cm<sup>3</sup> der filtrierten Flüssigkeit mit n/2 Säure und berechnet den Verbrauch als CaO; falls 3 einen hohen Wert geliefert hat, ist dieser in Abzug zu bringen.

**5. Menge der suspendierten Stoffe im Destillationsablauf.** 50 cm<sup>3</sup> der gut durchgeschüttelten Probe filtriert man durch einen Filtertiegel und wäscht mit einer mit Gips und Ätzkalk gesättigten Lösung. Trocknen bei etwa 200°.

### Calcinierte Soda (Natriumcarbonat)<sup>1)</sup>.

Man löst 20 g derselben in der Wärme in Wasser auf.

**1. Unlöslicher Rückstand.** Man filtriert durch ein tariertes Filter oder Glasfiltertiegel. Das Filtrat fängt man in einem Literkolben auf und füllt auf.

**2. Natriumcarbonat.** 5·3 g der Soda löst man in möglichst wenig Wasser und titriert mit n/1 Schwefelsäure. Die verbrauchten cm<sup>3</sup> n/1 Säure entsprechen dem Prozentgehalt. (Automatische O-Punktbürette von 100 cm<sup>3</sup>.)

**3. Natriumchlorid.** Die nach 2. titrierte Flüssigkeit wird noch mit 1—2 Tropfen n/1 Schwefelsäure angesäuert, mit Calciumcarbonat abgestumpft und mit n/10 Silbernitrat und Kaliumchromat als Indikator titriert. Sind viele solcher Bestimmungen zu machen, so verdünnt man sich die n/10 Silbernitratlösung im Verhältnis 5·3 : 5·846 und braucht dann nur die verbrauchten Kubikzentimeter dieser Lösung mit 10 zu dividieren und erhält so den Prozentgehalt NaCl.

**4. Natriumsulfat.** 100 cm<sup>3</sup> des unter 1 erhaltenen Filtrates säuert man mit Salzsäure an und fällt mit Chlorbarium.

**5. Eisen.** 10 g der Soda löst man in Salzsäure, fällt mit Ammoniak und löst den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, reduziert mit Zink und titriert mit n/10 Permanganat. Meist ist aber der Gehalt so gering, daß man ihn nur kolorimetrisch mit Rhodanamon bestimmen kann.

**6. Bicarbonat.** Man erhitzt 2—3 g schwach in einem Schiffchen im Verbrennungsrohr bei etwa 200° C unter gleichzeitigem Überleiten von CO<sub>2</sub>-freier Luft. Die Feuchtigkeit hält man durch Chlorcalcium zurück und fängt die Kohlensäure im Kaliapparat auf. 1 g CO<sup>2</sup> = 3·818 g NaHCO<sup>3</sup>.

Tabelle zur Vergleichung der deutschen, englischen und französischen Handelsgrade von Soda s. Chem. Kal. 1935, S. 540.

## II. Kaustische Soda.

### Kaustische Laugen.

**1. Alkalimetrischer Titer.** 10 cm<sup>3</sup> ad 500. 50 cm<sup>3</sup> der Lösung titriert man mit n/2 Säure und Methylorange. 1 cm<sup>3</sup> n/2 HCl = 0·02 g NaOH.

**2. Natriumcarbonat.** Dieses bestimmt man, wie unter kaustischer Soda angegeben. Oder man bestimmt die Kohlensäure direkt nach Fresenius - Classen oder Scheibler - Dietrich, in letzterem Fall macht man eine Kontrollbestimmung mit einer Lösung von bekanntem CO<sup>2</sup>-Gehalt, etwa n/1 Sodalösung. Man erspart sich hierdurch unnötige Umrechnungen auf 0° C und 760 mm Druck.

<sup>1)</sup> Über Volumgewicht und Grädigkeit wäßriger Sodalösungen (vergl. die Tabellen Teil I, S. 82—83).

**3. Natriumchlorid, Natriumsulfat.** 10 cm<sup>3</sup> der Lösung neutralisiert man mit Salpetersäure und titriert mit n/10 Silberlösung. Weitere 10 cm<sup>3</sup> säuert man mit Salzsäure eben an und fällt mit Chlorbarium bei Siedehitze.

#### Kalkrückstand.

**1. Untersuchung auf Alkali (Ätznatron + Natriumcarbonat).** Zur Zersetzung der unlöslichen Alkaliverbindungen dampft man 5 g des Schlammes zweimal mit Ammoncarbonatlösung vollkommen zur Trockene, filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus und titriert mit n/2 Säure und Methylorange.

1 cm<sup>3</sup> n/2 HCl = 0.0155 g Na<sup>2</sup>O.

**2. Ätzkalk.** Man titriert 5 g des Schlammes mit n/2 Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator, indem man die Säure langsam, unter gutem Umschütteln zulaufen läßt, bis die Rotfärbung gerade verschwunden ist. Von dem Resultate zieht man die Hälfte des nach 1 gefundenen Alkali ab.

**3. Calciumcarbonat.** Man bestimmt die Gesamtalkalität mit n/2 Salzsäure und Methylorange und zieht davon die Resultate von 1 und 2 ab.

#### Ausgesoggte Salze.

Untersuchung wie kaustische Lauge, nachdem man 50 g mit Wasser zu 1 Liter gelöst hat.

#### Ätznatron (Kaustische Soda)<sup>1)</sup>.

Die einzelnen Stücke des Musters muß man vor dem Abwägen von der äußeren, schon veränderten Kruste befreien. 50 g der gereinigten Substanz löst man zu einem Liter und füllt 200 cm<sup>3</sup> dieser Lösung zu 500 cm<sup>3</sup> auf.

**1. Gesamtalkalität.** In 50 cm<sup>3</sup> der Lösung titriert man das Gesamt-Alkali mit n/2 Säure (Methylorange).

**2. Natriumcarbonat.** Die beiden Bestimmungsmethoden nach W a r d e r und W i n k l e r sind unter Maßanalyse S. 364 ausführlich beschrieben. Siehe auch Zeitschr. f. angew. Chemie 1931 S. 534. Handelt es sich um ganz genaue Bestimmungen, so ermittelt man den Carbonatgehalt aus der Kohlensäurebestimmung [nach L u n g e - R i t t e n e r oder F r e s e n i u s - C l a s s e n (S. 527)].

### Die Industrie der Kalisalze<sup>2)</sup>.

Nach den Verkaufsbedingungen des Kalsyndikates teilt man die in den Handel gebrachten Rohsalze in zwei Gruppen ein:

<sup>1)</sup> Volumgewichte wäßriger NaOH-Lösungen vergl. Teil I.

<sup>2)</sup> Vergl. Tietjens-Römer, Laboratoriumsbuch für die Kaliindustrie, Halle 1910.

### Kalirohsalze.

a) Carnallitgruppe. Unter Carnallit versteht man Salze, die neben wechselndem Gehalt an reinem Carnallit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) mehr oder weniger große Beimengungen von Steinsalz, Kieserit und Anhydrit enthalten. Man zählt zu dieser Gruppe alle Salze, die mehr als 8%, in 96%igem Alkohol lösliches Chlor enthalten. Handelsmarken: Carnallit I, mit garantiert 12·4%  $\text{K}_2\text{O}$ ; Carnallit II, mit garantiert 9%  $\text{K}_2\text{O}$ .

b) Kainitgruppe. Man versteht hierunter kein einheitliches Material (theoret. Formel  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ), sondern ein Gemenge von Salzen, dessen Chlormagnesiumgehalt 10·75% (entspricht 8% alkohollöslichem Chlor) nicht übersteigt, bei einem garantierten Kaligehalt von 12·4%  $\text{K}_2\text{O}$ . Zu dieser Gruppe gehören Hartsalz und Sylvinit. Bei 12·4% Kaligehalt rechnet man den Sylvinit dem Kainit-Hartsalz zu, bei über 13% der Handelsmarke Sylvinit, bei über 20% den Kalidüngesalzen von 20, 30 und 40%  $\text{K}_2\text{O}$ .

### Konzentrierte Kalisalze.

Gruppe I. Chlorkalium von mindestens 70% steigend bis 98%  $\text{KCl}$ .

Gruppe II. a) Schwefelsaures Kali von mindestens 90%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und höchstens 2·5%  $\text{Cl}$ . b) Schwefelsaures Kali von mindestens 96%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und höchstens 1%  $\text{Cl}$ . c) Schwefelsaure Kalmagnesia von mindestens 48%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und höchstens 2·5%  $\text{Cl}$ . d) Schwefelsaure Kalmagnesia, kristallisiert, mit mindestens 40%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und höchstens 1%  $\text{Cl}$ .

Gruppe III. Düngesalze von 20, 30 und 40%  $\text{K}_2\text{O}$ .

### Untersuchung der Kalisalze.

1. Feuchtigkeitsbestimmung. 10 g des fein gepulverten Salzes erhitzt man im Platintiegel mit Deckel etwa 15 Minuten lang bei dunkler Rotglut. Bei Gegenwart von Chlormagnesium mischt man frisch gebrannten Kalk oder Bleioxyd zu und bringt auf die Mischung noch eine Schicht dieser Stoffe.

2. Unlöslicher Rückstand. S. S. 512.

3. Kaligehalt (Überchlorsäuremethode). 8·5 g der Probe werden in einem 500  $\text{cm}^3$ -Kolben unter Zusatz von 300  $\text{cm}^3$  Wasser und 20  $\text{cm}^3$  Salzsäure (1·2) unter Kochen gelöst und die Schwefelsäure mit normaler, saurer Chlorbariumlösung in der Hitze gerade ausgefällt. Ein geringer Überschuss von Chlorbarium ist unschädlich. Nach dem Auffüllen und Erkalten filtriert man durch eingetrocknetes Filter. 20  $\text{cm}^3$  des Filtrates werden in einer flachen, innen blau oder schwarz glasierten Porzellanschale mit etwa 8  $\text{cm}^3$  wässriger Überchlorsäure (1·125) versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft, bis alle Salzsäure vertrieben ist und weiße Nebel von Überchlorsäure entweichen. Den erkalteten Rückstand übergießt man mit 20  $\text{cm}^3$  96-gewichtsprozentigem Alkohol, der 1 Volumprozent wässrige

Überchlorsäure enthält, zerreibt sorgfältig und filtriert nach dem Abtzenlassen in einen bei 120—130° C getrockneten Glasfilter-Tiegel. Man wäscht zunächst mit dem überchlorsäurehaltigen, zum Schluß mit möglichst wenig reinem Alkohol. Darauf wird bei 120—130° C getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Bei obiger Einwaage entspr. 1 mg  $\text{KClO}_4 = 0.1\%$   $\text{K}_2\text{O}$ .

**4. Chlormagnesium.** Man schüttelt 10 g des Rohsalzes in einem 250 cm<sup>3</sup>-Kolben 10 Minuten lang mit 100 cm<sup>3</sup> 96%igem Alkohol. 10 cm<sup>3</sup> titriert man mit n/10 Silbernitratlösung. Die Salze, die mehr als 8% lösliches Chlor enthalten, rechnet man zur Carnallitgruppe, die mit 8% und weniger zur Kalnitgruppe.

**5. Gesamtmagnesium.** (Nach P r e c h t.) 10 g der feingepulverten Probe kocht man 10 Minuten lang mit 300 cm<sup>3</sup> Wasser in einem 500 cm<sup>3</sup>-Kolben. Nach dem Erkalten setzt man 50 cm<sup>3</sup> genau eingestellter 2 n/1 Natronlauge zu (bei hohem Kalkgehalt noch 20 cm<sup>3</sup> einer neutralen Kaliumoxalatlösung 1 : 10), füllt auf, filtriert nach 15 Minuten und titriert 50 cm<sup>3</sup> des Filtrates (= 1 g Salz) mit n/10 Salzsäure zurück. Da die 50 cm<sup>3</sup> 2 n/1 Lauge in dem zur Titration verwendeten 10. Teil des Gesamtvolumens 100 cm<sup>3</sup> n/10 Lauge entsprechen, braucht man nur die verbrauchten cm<sup>3</sup> n/10 Säure von 100 abzuziehen und den verbleibenden Rest auf MgO zu berechnen. Dem errechneten Wert sind wegen der Löslichkeit des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  0.2% zuzuzählen.

**6. Chlorgehalt.** Man titriert mit n/10 Silbernitrat und Kaliumchromat als Indikator.

**7. Sulfatbestimmung.** 5 g des Salzes löst man in heißem Wasser, filtriert und fällt nach dem Ansäuern mit HCl mit Chlorbarium.

**8. Natronbestimmung.** Man löst 10 g des Salzes in 300 cm<sup>3</sup> Wasser, fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium gerade aus und füllt auf 500 cm<sup>3</sup> auf, filtriert, verdampft 50 cm<sup>3</sup> des Filtrates zur Trockene, glüht mit Oxalsäure und feuchtet den Glührückstand mit Ammoncarbonat an. Darauf filtriert man, verdampft in einer gewogenen Platinschale zur Trockene und erhält so die Summe von NaCl + KCl. Alsdann löst man in Wasser und bestimmt das KCl mit Überchlorsäure wie oben angegeben. Aus der Differenz berechnet sich das Chlornatrium. 1 Tl.  $\text{KClO}_4 = 0.5381$  Tle. KCl.

Die Untersuchung der konzentrierten Kalisalze ist im allgemeinen dieselbe wie vorstehend angegeben. Bei Chlorkalium kann man die Ausfällung etwa vorhandener Schwefelsäure in der Kälte vornehmen. Bei Kaliumsulfat ist zu dem gefundenen Gehalt 0.2%  $\text{K}_2\text{O}$  hinzuzufügen, nicht bei schwefelsaurer Kalimagnesia.

#### Kalialsalpet.

**1. Feuchtigkeit, Unlösliches, Sulfat, Perchlorat, Jodat und Nitrat,** wie bei Natron- und Chlilsalpet angegeben (s. S. 520 und S. 521).

**2. Kochsalz (max. 0.003%).** Man löst 100 g in Wasser, fällt mit Silbernitrat und bringt das ausgefällte AgCl zur Wägung. Oder

man vergleicht die durch Silbernitrat hervorgebrachte Trübung mit einer NaCl-Lösung von bekanntem Gehalt.

**3. Kallbestimmung.** 50 cm<sup>3</sup> der Lösung (= 0.5 g Substanz) raucht man mehrere Male mit konz. HCl ab und verfährt dann nach der Überchlorsäuremethode. 1 Tl. KClO<sup>4</sup> = 0.7297 Tle. KNO<sup>3</sup>.

**4. Chlorat.** 10 g der feinst gepulverten Substanz versetzt man in einem Porzellantiegel unter Kühlung mit 20—25 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure. Gelbfärbung darf nicht eintreten.

**5. Stickstoffbestimmung.** Nach der Lunge sehen Nitrometermethode (S. 392) oder nach Arnd (s. S. 521).

### Pottasche.

**1. Wasser.** Man glüht 10 g in einem Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz.

**2. Kieselsäure.** Man löst 5 g in Salzsäure, dampft zur staubigen Trockene ein, nimmt mit heißem Wasser unter Zusatz von Salzsäure auf und filtriert die Kieselsäure ab.

**3. Unlösliches, KCl, K<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, K<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> resp. Gesamtalkalität** wie bei calc. Soda, S. 535, angegeben.

**4. Kallgehalt.** Man löst 10 g in einem 500 cm<sup>3</sup>-Kolben in Salzsäure, fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium gerade aus und verfährt, wie S. 535 angegeben. Man kann hierbei auch gleichzeitig den Gehalt an Natron ermitteln, indem man 50 cm<sup>3</sup> der filtrierten Lösung in einer Platinschale zur Trockene verdampft, schwach glüht, mit wenig Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak und Ammoncarbonat aufnimmt und in eine tarlierte Platinschale filtriert. Nach dem Verdampfen zur Trockene und schwachem Glühen wägt man die Summe der Chloride von Kalium und Natrium. Das Kalium kann man alsdann für sich nach der Überchlorsäuremethode bestimmen. 1 Tl. KClO<sup>4</sup> = 0.4987 Tle. K<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>.

**5. Phosphorsäure** (in Melasse- und Schlempekohlepottasche). 5 g der Substanz löst man in Salzsäure, dampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur staubigen Trockene ein, dampft darauf mit Salpetersäure zweimal ab, löst in Wasser unter Zusatz von Salpetersäure und fällt die Phosphorsäure nach Wo y. (Treadwell II.)

---

## Die Industrie des Chlors.

### I. Chlorgewinnung nach Deacon.

#### Salzsäuregase.

**1. Konzentration an Chlorwasserstoff.** a) Volumetrisch. Vielfach verwendet man in den nach dem Deacon-Verfahren arbeitenden Fabriken einen Apparat, mit dem man in folgender Weise arbeitet: Man schließt den Apparat (s. Fig. 34)

bei a an die Gasleitung an, füllt durch Senken des bei N<sub>1</sub> angeschlossenen, mit Quecksilber gefüllten Niveaugefäßes die Pipette b, die bis zur Marke h gerade 100 cm<sup>3</sup> faßt, mit dem zu untersuchenden Gase. Nach Umstellung des Dreiweghahnes drückt man das Gas bei c wieder aus der Pipette heraus, saugt nach Umstellung des Hahnes wieder Gas ein und verfährt mehrere Male so, um die Gasleitung auszuspülen. Als dann schließt man die Pipette durch den Dreiweghahn nach a und c ab, öffnet den Hahn d und drückt durch Heben des Niveaugefäßes das Gas in die Absorptionskugel e, die, ebenso wie die Meßbürette f, mit Natronlauge gefüllt ist. Dann schließt man den Hahn d, stellt mit Hilfe des bei N<sub>2</sub> angeschlossenen Niveaugefäßes auf Atmosphärendruck ein und liest an der Teilung der Bürette direkt den Gehalt des Gases an Chlorwasserstoff in Volumprozenten ab.

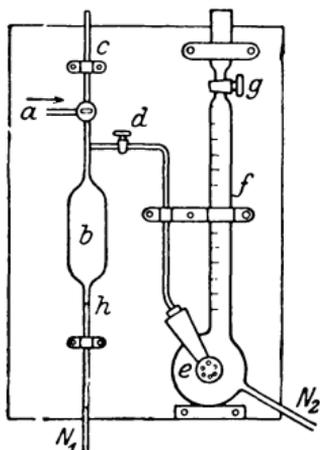


Fig. 34.

b) **Titrimetrisch.** Man kann aber auch 4—5 Liter des Gases mit Hilfe eines Aspirators durch vorgelegte Natronlauge absaugen, nach Beendigung der Absorption auf 500 cm<sup>3</sup> auffüllen, 25 oder 50 cm<sup>3</sup> der Lösung nach schwachem Ansäuern mit Salpetersäure und Abstumpfen mit kohlensaurem Kalk mit n/10 Silbernitrat titrieren. Berechnung wie bei der Reichschen Methode, S. 502.  $1 \text{ cm}^3 \text{ n/10 AgNO}_3 = 2.225 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$  bei 0° und 760 mm.

2. **Kohlensäure.** Diese bestimmt man nach *H a s e n c l e v e r*, indem man 20 Liter des Gases mit Hilfe eines Aspirators zuerst durch Wasser (zur Befreiung vom Chlorwasserstoff) und dann durch ammoniakalische Bariumchloridlösung leitet. Zum Schluß erhitzt man, filtriert vom ausgefällten Bariumcarbonat ab, wandelt es in Bariumsulfat um und bringt dieses nach dem Glühen zur Wägung.

### Katalysierte Gase.

1. **Gehalt an Chlor und Chlorwasserstoff.** Man saugt 5 Liter des Gasgemisches gleich beim Austritt aus dem Zersetzer durch 250 cm<sup>3</sup> Natronlauge von 1.075 spezifischem Gewicht, welche auf 2—3 Flaschen verteilt sind. Den Inhalt aller Flaschen vereint man und bringt auf 500 cm<sup>3</sup>. a) 100 cm<sup>3</sup> dieser Lösung gibt man in ein Kölbchen mit Bunsenventil, setzt 50 cm<sup>3</sup> saure Ferrosulfatlösung (100 g kristallisiertes Ferrosulfat + 100 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure ad 1000 cm<sup>3</sup>) zu, die man mit n/2 Permanganatlösung genau eingestellt hat und bringt zum Kochen. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 200 cm<sup>3</sup> Wasser und titriert mit n/2 Permanganat, wovon man y cm<sup>3</sup> braucht. x sei die für 50 cm<sup>3</sup> der Ferrosulfatlösung notwendige Menge n/2 Permanganat. b) Zu 10 cm<sup>3</sup> der obigen

Lösung gibt man so viel  $\text{SO}^2$ -Lösung, daß nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure der Geruch nach  $\text{SO}^2$  noch deutlich wahrnehmbar ist. Man erhitzt zum Kochen, bis die überschüssige schweflige Säure vertrieben ist, was man durch Zusatz eines Tropfens Permanganatlösung leicht feststellen kann, neutralisiert nahezu mit reiner Soda, stumpft den Rest der Säure durch Calciumcarbonat ab und titriert nach Zusatz von  $\text{K}^2\text{CrO}^4$  als Indikator mit  $n/10$  Silbernitrat, wozu man  $z$   $\text{cm}^3$  braucht. Dann ist:

$$\% \text{ Umsetzungsgrad} = \frac{50(x - y)}{z}$$

$$\text{Vol.-% Cl} = \frac{100 \times 5 \cdot 505 (x - y)}{1000 + 5 \cdot 505 [4z - (x - y)]}$$

$$\text{Vol.-% HCl} = \frac{100 \times 11 \cdot 12 [2z - (x - y)]}{1000 + 5 \cdot 505 [4z - (x - y)]}$$

Man kann aber auch nach **W i n k l e r** mit Arsenigsäurelösung titrieren wie beim Chlorkalk, S. 540, angegeben. Das Gesamtchlor ermittelt man in diesem Fall, indem man die mit arseniger Säure titrierte Lösung mit Silbernitrat titriert, wobei das entstandene Arsenat als Indikator benutzt wird.

Arsenigsäurelösung: 3·488 g  $\text{As}^3\text{O}^3$  im Liter; 1  $\text{cm}^3$  = 0·0025 g Cl.  
Silberlösung: 11·977 g  $\text{AgNO}^3$  im Liter; 1  $\text{cm}^3$  = 0·0025 g Cl.

**2. Kohlensäure.** Diese bestimmt man, wie bei „Salzsäuregas“ angegeben.

## II. Elektrolytisches Chlorgas.

Dieses enthält, wenn mittels Graphitanoden erzeugt, bis zu 12 Vol.-% Kohlensäure. Die Bestimmung derselben erfolgt nach der von **F e r c h l a n d** angegebenen, von **L u n g e** und **B e r l** modifizierten Methode. Man leitet das Gas längere Zeit von unten nach oben durch eine trockene **B u n t e** Bürette oder abgeänderte **W i n k l e r**sche Bürette (s. Fig. 38), deren Volum  $v$  von Hahn zu Hahn genau bekannt ist. Die mit Gas gefüllte Bürette wird eingespannt, an dem unteren Ende ein mit Quecksilber gefülltes Niveaufäß angeschlossen und der untere Hahn geöffnet. Das Quecksilber steigt in der Bürette nach oben und absorbiert das Chlor. Von Zeit zu Zeit schließt man den unteren Hahn und schüttelt schwach. Dann saugt man 1 cm Kochsalzlösung ein und liest ab. Die in der Bürette verbliebene Kohlensäure absorbiert man darauf, indem man etwas konz. Kalilauge in die Bürette saugt und schüttelt. Die Differenz  $b - a$  zwischen den Ableesungen vor und nach der Kohlensäureabsorption gibt die Kohlensäure an.

$$\text{Vol.-% CO}^2 = \frac{(b - a) \times 100}{v}$$

## III. Verflüssigtes Chlor.

In diesem kommen als Verunreinigungen Luft, Kohlendioxyd Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff vor.

Zur Untersuchung verfährt man wie beim elektrolytischen Chlorgas angegeben, indem man das Gas aus der Bombe ausströmen

läßt und von unten her die Bunte-Bürette oder besser eine abgeänderte Winklersche Bürette (s. Fig. 35), die genau 100 cm<sup>3</sup> faßt, damit füllt. Damit das Gas vollkommen trocken ist,

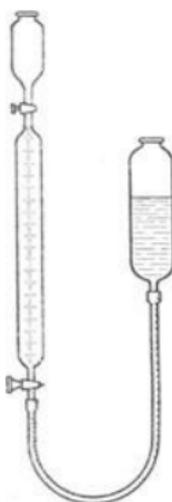


Fig. 35.

läßt man es vor seinem Eintritt in die Bürette 2 Chlorcalciumröhrchen durchstreichen, läßt genau, wie beim elektrolytischen Chlorgas beschrieben, das Quecksilber eintreten, und absorbiert nach dem Ablesen die Kohlensäure mit Natronlauge. Zur Bestimmung des Chlorwasserstoffs entleert man die Bürette, trennt die Lauge von dem Quecksilber und Kalomelschlamm, wäscht diesen und die Bürette mehrfach mit Wasser und titriert das Chlorion in den vereinigten Auszügen mit n/10 Silbernitrat nach Volhard (vergl. Teil II, Maßanalyse).

Man kann aber auch in der Weise verfahren, daß man das Niveaugefäß der Winklerschen Bürette mit 10%iger Jodkallumlösung füllt, diese, nach dem Füllen der Bürette mit dem zu untersuchenden Gas, in dieselbe eintreten läßt, wobei das Chlor unter Abscheidung einer äquivalenten Menge Jod absorbiert wird. Darauf läßt man durch den Trichter 5%ige Natronlauge eintreten, um die Kohlensäure zu absorbieren. Nach dem Ablesen läßt man die in der Bürette befindliche Flüssigkeit in mit Salzsäure angesäuerte Jodkallumlösung einlaufen und titriert das ausgeschiedene Jod mit n/10 Thiosulfat. Soll der nach der Absorption der Kohlensäure verbleibende Gasrest bestimmt werden, so sammelt man ein größeres Quantum desselben und verfährt nach den Regeln der technischen Gasanalyse.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n/10 Thiosulfat} = 1 \cdot 102 \text{ cm}^3 \text{ Cl}^2.$$

#### IV. Chlorkalk.

1. Grädigkeit des Chlorkalkes. Die französischen oder Gay-Lussac-Grade geben an, wieviel Liter Chlor bei 0° und 760 mm Druck von 1 kg Chlorkalk entwickelt werden. Die in England, Deutschland, Rußland und Amerika gebräuchlichen Grade geben die Gewichtsmenge Chlor in 100 Teilen Chlorkalk an. (1 Liter Cl<sup>2</sup> = 3·2171 g bei 0° und 760 mm.) S. Tabelle nächste Seite.

2. Gehalt an bleichendem Chlor (Penotsche Methode). Man wägt 7·092 g des gut gemischten Musters ab, zerreibt im Porzellanmörser mit wenig Wasser zu einem gleichmäßigen Brei und spült in einen Literkolben. 50 cm<sup>3</sup> (= 0·3546 g Chlorkalk) titriert man mit Arsenigsäurelösung (Herst. derselben vergl. S. 373) bis man nicht mehr weit vom Ende der Reaktion ist. Den Endpunkt ermittelt man durch Tüpfeln mit Jodkallumstärkekleisterpapier. 1 cm<sup>3</sup> der Arsenlösung = 1% Cl.

**Chlorgehalt von Chlorkalk.**

Franz. Grade	Proz. Chlor						
63	20·28	81	26·07	99	31·87	117	37·66
64	20·60	82	26·40	100	32·19	118	37·99
65	20·92	83	26·72	101	32·51	119	38·31
66	21·25	84	27·04	102	32·83	120	38·63
67	21·57	85	27·36	103	33·16	121	38·95
68	21·89	86	27·68	104	33·48	122	39·27
69	22·21	87	28·01	105	33·80	123	39·59
70	22·53	88	28·33	106	34·12	124	39·92
71	22·86	89	28·65	107	34·44	125	40·24
72	23·18	90	28·97	108	34·77	126	40·56
73	23·50	91	29·29	109	35·09	127	40·88
74	23·82	92	29·62	110	35·41	128	41·20
75	24·14	93	29·94	111	35·73	129	41·53
76	24·47	94	30·26	112	36·05	130	41·85
77	24·79	95	30·58	113	36·38	131	42·17
78	25·11	96	30·90	114	36·70	132	42·49
79	25·43	97	31·23	115	37·02		
80	25·75	98	31·55	116	37·34		

**Volumgewicht von Chlorkalklösungen,**

aus Chlorkalk von etwa 35 Proz. wirksamem Chlor hergestellt,  
bei 15°. (W. Ebert.)

Vol.-Gewicht	Grad Bé	Wirks. Chlor g pro l	Vol.-Gewicht	Grad Bé	Wirks. Chlor g pro l	Vol.-Gewicht	Grad Bé	Wirks. Chlor g pro l
1·0000	0·0	Spur	1·029	4·09	17·0	1·0603	8·21	36·0
1·0018	0·26	1·0	1·03	4·20	17·36	1·0633	8·59	38·0
1·0025	0·36	1·40	1·031	4·33	18·0	1·065	8·81	39·10
1·0036	0·52	2·0	1·0325	4·54	19·0	1·0664	8·99	40·0
1·005	0·73	2·71	1·034	4·77	20·0	1·0695	9·38	42·0
1·0054	0·78	3·0	1·035	4·88	20·44	1·07	9·44	42·31
1·007	1·03	4·0	1·0357	4·97	21·0	1·0726	9·77	44·0
1·009	1·29	5·0	1·0374	5·20	22·0	1·075	10·07	45·70
1·01	1·43	5·88	1·039	5·41	23·0	1·0756	10·14	46·0
1·0108	1·54	6·0	1·04	5·55	23·75	1·0786	10·52	48·0
1·0126	1·78	7·0	1·0407	5·64	24·0	1·08	10·69	48·9
1·014	2·02	8·0	1·042	5·86	25·0	1·0817	10·89	50·0
1·015	2·13	8·48	1·044	6·08	26·0	1·0848	11·28	52·0
1·016	2·27	9·0	1·045	6·21	26·62	1·085	11·3	52·27
1·0177	2·51	10·0	1·046	6·31	27·0	1·09	11·92	55·18
1·0194	2·75	11·0	1·0474	6·53	28·0	1·1000	13·23	61·50
1·02	2·89	11·41	1·049	6·73	29·0	1·1050	13·82	64·50
1·025	2·97	12·0	1·05	6·87	29·60	1·1060	13·94	65·33
1·0226	3·19	13·0	1·0506	6·95	30·0	1·1100	14·41	68·00
1·024	3·41	14·0	1·0539	7·38	32·0	1·1105	14·47	68·40
1·025	3·52	14·47	1·055	7·52	32·68	1·1150	14·99	71·50
1·0258	3·63	15·0	1·057	7·79	34·0	1·1155	15·06	71·79
1·0275	3·86	16·0	1·06	8·11	35·81			

Für die verdünnten, im Bleichereibetriebe gebrauchten Chlorkalklösungen ist die Anwendung des Aräometers nicht gut geeignet. Man titriert in der Praxis mit einer Indigolösung aus 15 g Indigokarminteig + 10 g Schwefelsäure von 66° Bé, eingestellt mit Wasser auf 1 Liter. Ein Vol. dieser Lösung wird durch 1 Vol. Chlorkalklösung von  $1\frac{1}{2}^{\circ}$  Bé entfärbt.

**3. Kohlensäure.** Diese bestimmt man zuweilen im Chlorkalk. Man versetzt 2 g in einem Zersetzungskölbchen mit kohlensäurefreiem Ammoniak und bestimmt die durch Kochen mit Salzsäure frei werdende Kohlensäure nach Lunge-Rittener oder Fresenius-Classen (s. S. 527/528).

## V. Bleichlaugen.

**1. Hypochlorit.** Wird nach der Penotschen Methode mit n/10 alkalischer Arsenitlösung bestimmt. Schnellmethode s. Chem. Fabrik 1929, 320.

**2. Freie unterchlorige Säure.** Man bestimmt das freie Chlor wie vorstehend, ferner Chlorid, Chlorat und andere Säuren sowie alle Basen und berechnet die überschüssige Acidität als HClO.

**3. Chlorat.** Dieses bestimmt man durch Kochen mit saurer Ferrosulfatlösung und Zurücktitrieren mit n/2 Permanganat.

**4. Chloridchlor.** Die Flüssigkeit von 1 titriert man mit n/10 Silbernitrat, wobei das bei der Untersuchung 1 entstandene Arsenat als Indikator dient. Die Differenz zwischen 4 und 1 entspricht dem Chloridchlor.

**5. Freies Alkali.** Man versetzt die Lösung mit neutralem Wasserstoffsperoxyd (von E. Merck, Darmstadt), wobei alles NaOCl in NaCl + H<sup>2</sup>O + O<sup>2</sup> übergeht. Hierauf werden NaOH und Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> wie gewöhnlich mit n/2 Säure unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriert.

**6. Basen.** Man dampft die Lösung ein, raucht mit Schwefelsäure ab und wägt die Basen als Sulfate.

## Die Industrie des Fluors.

### Flußspat.

**1. Kieselsäure.** Man raucht 1 g der bei 105° getrockneten Substanz in einem gewogenen Platintiegel auf dem Wasserbade zweimal mit reiner, rückstandsfreier Flußsäure ab und glüht den Rückstand schwach. In einem zweiten Platintiegel glüht man gleichfalls 1 g der Substanz, ohne vorher mit Flußsäure abzuräumen. Aus der Gewichts Differenz ergibt sich der Gehalt an Kieselsäure. Ergibt sich beim Glühen des Materials, welches nicht mit Flußsäure abgeräumt wurde, gleichfalls eine (meist geringe) Gewichts Differenz, so ist diese bei der Berechnung zu berücksichtigen.

**2. Eisen + Tonerde, Calcium.** 1 g des Materials raucht man zweimal mit ca. 5 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure unter Zusatz von je 5 cm<sup>3</sup> Flußsäure ab, bis alle Schwefelsäure vertrieben ist. Den Rückstand löst man in Salzsäure. Hier bleibt bisweilen ein kleiner Rück-

stand, der aus Bariumsulfat, aber auch aus Kieselsäure oder nicht zersetztem Flußspat bestehen kann. Auf jeden Fall muß man den Rückstand nach dem Filtrieren genau untersuchen. Im Filtrat fällt man Eisen + Tonerde mit Ammoniak, filtriert und bringt das Filtrat dieser Fällung auf 1000 cm<sup>3</sup>. In 250 cm<sup>3</sup> dieses Filtrates fällt man den Kalk durch Ammoniak und Ammonoxalat als Oxalat, welches man durch Glühen in CaO überführen oder mit n/10 Permanganat titrieren kann. Bei hochprozentigen Säurespäten kann man aus dem gefundenen Calcium den Flußspatgehalt berechnen.

3. Fluor. Methode von Fresenius-Offermann-Hauffe 0.3 g der feinst gepulverten Substanz mischt man in dem Zersetzungskolben b (s. Fig. 36) mit ca. 1 g feinstgepulvertem Quarz, läßt aus dem Tropftrichter c 50 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure, die man

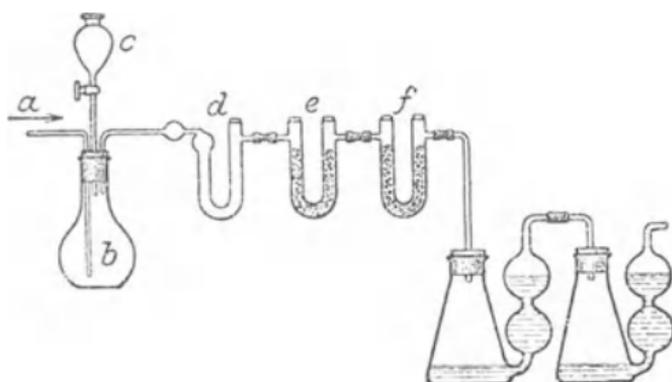


Fig. 36.

vorher in einem Porzellantiegel längere Zeit erhitzt und über Phosphorperoxyd hat erkalten lassen, zulaufen, saugt jetzt einen bei a eintretenden langsamen, scharf getrockneten Luftstrom durch die Apparatur und erhitzt allmählich. (Der Kolben steht auf einer Eisenplatte oder in einem Metallbade.) Die Temperatur in dem Metallbade soll schließlich ca. 250° erreichen. Das sich entwickelnde SiF<sup>4</sup> wird mit dem Luftstrom fortgeführt, geht zunächst durch die mit Glasperlen gefüllte U-Röhre d, dann durch eine mit frisch ausgeglühtem, nicht alkalisch reagierendem Chlorcalcium gefüllte U-Röhre e und schließlich durch die mit entwässertem Kupfervitriolblimsstein gefüllte U-Röhre f. Von dort gelangt das Gas in die beiden mit Wasser beschickten Volhard-Fresenius-Vorlagen. Eine Bestimmung dauert ca. 2—3 Stunden. Das Fernhalten jeglicher Feuchtigkeit ist für das Gelingen der Analyse unbedingt geboten. Um die Apparatur auf gebrauchsfähigen Zustand zu prüfen, empfiehlt es sich, von Zeit zu Zeit einen Flußspat von genau bekannter Zusammensetzung zu analysieren. Bei frisch gefüllter Apparatur verwerfe man die ersten beiden Bestimmungen. Die in den Vorlagen gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure titriert man schließlich nach Salbohm und Hinrichsen in den Vorlagen

bei Wasserbadtemperatur mit  $n/4$  Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator.  $1 \text{ cm}^3 n/4 \text{ NaOH} = 0.00475 \text{ g F}$  entspr.  $0.009762 \text{ g CaF}^2$ .

#### Flußsäure.

**1. Gesamtsäure.** Man wägt eine bestimmte Menge der Säure ( $E^1$ ) in einem paraffinierten Wäggläschen oder einem solchen aus Platin ab, spült in überschüssige, in einem Becherglas oder einer Platinschale befindliche Natronlauge und titriert bei Siedehitze mit  $n/2$  Säure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator zurück. Verbrauch  $a \text{ cm}^3 n/2$  Lauge. Dann ist der Verbrauch pro 100 g Einwaage:

$$\frac{a \times 100}{E^1} = A.$$

**2. Schwefelsäure.** Eine abgewogene Menge der Säure ( $E^2$ ) raucht man in einer Platinschale auf dem Wasserbade ab, bis alle Flußsäure vertrieben ist. Darauf spült man in ein Becherglas und titriert mit  $n/2$  Lauge und Methylorange als Indikator. Verbrauch  $b \text{ cm}^3 n/2$  Lauge. Dann ist

$$n/2 \text{ Lauge pro } 100 \text{ g Einwaage} = \frac{b \times 100}{E^2} = B.$$

$$\% \text{ H}^2\text{SO}^4 = B \times 0.02452.$$

**3. Kieselfluorwasserstoffsäure.** Man wägt eine bestimmte Menge der Säure ab ( $E^3$ ), spült in die nach 1 genau berechnete Menge  $n/2$  Natronlauge, die sich in einer Berliner Porzellanschale, besser einer Platinschale, befindet, versetzt mit Ammoncarbonat und ammoniakalischer Zinkhydroxyldlösung und verdampft bis zum Verschwinden jeglichen Ammoniakgeruches. Darauf verdünnt man mit heißem Wasser und filtriert. Den ausgewaschenen Rückstand spritzt man in die Porzellan- oder Platinschale zurück, zersetzt ihn mit Salzsäure und scheidet die Kieselsäure in bekannter Weise ab. Gefundene Menge  $\text{SiO}^2 = c \text{ g}$ .

$\% \text{ H}^2\text{SiF}^6 = \frac{2.893 \times c \times 100}{E^3} = C$ . Zur Berechnung der Flußsäure rechnet man die gefundene Menge  $\text{H}^2\text{SiF}^6$  in  $\text{cm}^3 n/2 \text{ H}^2\text{SiF}^6$  um.  $n/2 \text{ H}^2\text{SiF}^6 = \frac{c \times 1000 \times 12}{144.3} = C \times 83.02 = D$ .

$$n/2 \text{ HF} = A - (B + D) = F; \quad \% \text{ HF} = 0.01 \times F.$$

#### Fluorpräparate.

(Kryolith, Aluminiumfluorid, Fluornatrium, Natriumbifluorid.)

In diesen bestimmt man das Fluor entweder nach der vorstehend beschriebenen Methode von Fresenius-Offermann-Hauffe oder nach der Methode von Greef durch Titration mit Eisenchlorid in neutraler Lösung unter Zusatz von 20 g Kochsalz- und Rhodankalium als Indikator, indem man kurz vor Beendigung der Titration ein Gemisch von Alkohol und Äther oder nach Berl besser Amylalkohol zufügt, in denen sich das durch überschüssiges Eisenchlorid entstehende Ferrirhodanid mit roter Farbe auflöst. Kryolith und Aluminiumfluorid muß man zunächst

mit der 5—6fachen Menge Soda unter Zusatz der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Kieselsäure schmelzen, die Schmelze in Wasser auflösen, einen aliquoten Teil der Lösung mit Phenolphthalein als Indikator genau neutralisieren und darauf mit Eisenchloridlösung titrieren.

#### Kieselflußsäure.

Nach der Methode von Schucht und Möller wägt man 20 g der Säure ab, füllt zu einem Liter auf, mischt gut durch und titriert 50 cm<sup>3</sup> der Lösung in der Kälte nach Zusatz von 25 cm<sup>3</sup> 4 n-CaCl<sup>2</sup>-Lösung mit n/2 Natronlauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n/2 NaOH} = 0.012025 \text{ g H}^2\text{SiF}^6.$$

#### Natriumsilicofluorid.

1. Freie Säure. Man befeuchtet 3 g der Substanz in einer Platinschale mit Methylorange und titriert direkt mit n/4 Natronlauge unter Umrühren mit einem Glasstabe. Die freie Säure berechnet man als HCl.

2. Feuchtigkeit und unlöslicher Rückstand. Diese bestimmt man in bekannter Weise. Etwaige freie Säure bringt man bei der Feuchtigkeitsbestimmung in Abzug.

3. Gehalt an Natriumsilicofluorid. 3 g der feinst gepulverten Substanz löst man in einem 500 cm<sup>3</sup>-Kolben in etwa 400 cm<sup>3</sup> Wasser bei Siedehitze. Nach dem Erkalten und Auffüllen titriert man 100 cm<sup>3</sup> der Lösung bei Siedehitze unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zur eben sichtbaren Rötung mit n/4 Natronlauge, die man am besten auf reines Kieselfluornatrium einstellt. 1 cm<sup>3</sup> n/4 Lauge = 0.01179 g Na<sup>2</sup>SiF<sup>6</sup>.

## Die Industrie der Tonerde.

### Analyse des Bauxites.

1. Feuchtigkeit. 10 g des gepulverten Materials werden bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

2. Glühverlust (chemisch gebundenes Wasser + organische Substanz). Man glüht 1 g der bei 105° getrockneten Probe 15 Minuten vor dem Gebläse.

3. Eisen, Tonerde, Titansäure. (Methode der Aluminium-Industrie A.G. Neuhausen.) 2 g des feinst gepulverten, bei 105° getrockneten Bauxites übergießt man in einer Berliner Schale mit 25—30 cm<sup>3</sup> Wasser und setzt 30 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure zu. Dann bedeckt man mit einem Uhrglase und erhitzt vorsichtig über kleiner Flamme bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Darauf läßt man nahezu erkalten, gießt die breiige Masse in einem Guß in 250—300 cm<sup>3</sup> kaltes Wasser, läßt absetzen und filtriert in einen 500 cm<sup>3</sup> fassenden Kolben und füllt auf. Filtrat A.

Der Rückstand (SiO<sup>2</sup>, Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, TiO<sup>2</sup>) wird geglüht, gewogen, mit Flußsäure abgeraucht und der alsdann noch verbleibende Rückstand mit Bisulfat aufgeschlossen, mit kaltem Wasser unter

Zusatz von Schwefelsäure ausgelaugt und in der Lösung das Titan wie unten angegeben kolorimetrisch bestimmt.

In 200 cm<sup>3</sup> des Filtrates A fällt man Eisen und Tonerde nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Chlorammonium mit Ammoniak. In weiteren 200 cm<sup>3</sup> titriert man das Eisen mit n/2 Permanganat nach Reduktion mit Zinnchlorür, wie S. 476 angegeben. Man kann aber auch das Eisen mit Schwefelwasserstoff im Kohlensäurestrom reduzieren und dann mit Permanganat titrieren.

Die Titansäure bestimmt man kolorimetrisch, indem man 50 cm<sup>3</sup> des Filtrates A in einen 100 cm<sup>3</sup>-Kolben gibt, mit Wasserstoffsperoxyd und Schwefelsäure versetzt, worauf Gelbfärbung entsteht und zur Marke auffüllt. Als Vergleichslösung benutzt man eine solche, die pro Kubikzentimeter 0.0001 g TiO<sub>2</sub> enthält. Man schließt 0.1 g reinste, gegläute Titansäure mit Natriumbisulfat auf, löst in kaltem Wasser und füllt mit 5%iger Schwefelsäure auf 1000 cm<sup>3</sup> auf.

Schwer aufschließbare z. B. ungarische Bauxite schließt man mit der 5—6fachen Menge Soda im Platintiegel auf, löst die Schmelze aus dem Tiegel, setzt zu der Lösung vorsichtig 25—30 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und dampft bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen ein. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben.

#### Rohschmelze.

Man löst 10 g der feingemahlten Schmelze in Wasser, bringt in einen 500 cm<sup>3</sup>-Kolben und füllt auf. 25 cm<sup>3</sup> der Lösung gibt man in ein Becherglas, säuert mit Salzsäure an und fällt die Tonerde nach Zusatz von Chlorammonium mit Ammoniak. Weitere 25 cm<sup>3</sup> der Lösung titriert man mit n/2 Salzsäure und Phenolphthalein in der Hitze. 1 cm<sup>3</sup> n/2 Säure = 0.0155 g Na<sub>2</sub>O.

#### Aluminatlauge.

10 cm<sup>3</sup> der Aluminatlauge verdünnt man auf 500 cm<sup>3</sup> und füllt in 50 cm<sup>3</sup> dieser Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Chlorammonium die Tonerde mit Ammoniak. Weitere 50 cm<sup>3</sup> dieser Lösung titriert man in der Hitze mit n/2 Salzsäure, wie vorstehend.

#### Rote Preßkuchen.

1. Lösliches Natron. Dieses bestimmt man durch Kochen von 5 g mit Chlorammoniumlösung und Auffangen des abgespaltenen Ammoniaks in n/2 Salzsäure unter Benutzung des S. 518 abgebildeten Apparates.

2. Eisen + Tonerde. 2 g der Rückstände erhitzt man unter Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> Wasser + 5 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Nach der Verdünnung auf 500 cm<sup>3</sup> bestimmt man in 100 cm<sup>3</sup> der klaren Lösung das Eisen, in weiteren 100 cm<sup>3</sup> Eisen + Tonerde, wie oben beim Bauxit angegeben.

#### Tonerdehydrat.

1. Glühverlust. 1 g wird im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz gegläht.

**2. Kieselsäure.** 5 g durchfeuchtet man mit Wasser, setzt 10 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure zu und erhitzt bis zum Auftreten von weißen Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Erkalten verdünnt man, filtriert von der unlöslich gewordenen Kieselsäure ab, verascht diese im Platintiegel und prüft durch Abrauchen mit Flußsäure auf Reinheit.

**3. Eisen.** Dieses bestimmt man im Filtrate der Kieselsäure nach Reduktion mit Zink durch Titration mit n/50 oder noch verdünnterer Permanganatlösung. Ein etwaiger blinder Verbrauch für das angewandte Zink ist in Abzug zu bringen. Man kann aber auch die kolorimetrische Bestimmungsmethode anwenden, indem man das Filtrat auf 500 cm<sup>3</sup> bringt und in einem aliquoten Teil das Eisen mit Rhodankallium in Ferrirhodanid überführt, wie S. 461 angegeben.

**4. Natron.** Das Gesamtnatron bestimmt man in der Weise, daß man 5 g des Hydrates mit Chlorammonlösung kocht und das in Freiheit gesetzte Ammoniak in n/10 Salzsäure auffängt. Das lösliche Natron ermittelt man durch Kochen des Hydrates mit Wasser und Titration mit n/2 Säure und Phenolphthalein.

#### Kalzinierte (metallurgische) Tonerde.

**1. Kieselsäure, Eisen.** 5 g des Präparates schließt man in einem geräumigen Platintiegel mit 30 g Natriumbisulfat auf, indem man mit kleiner Flamme erhitzt. Während des Aufschlusses setzt man noch 5—10 g Natriumbisulfat zu und gießt schließlich die völlig klare Schmelze in eine geräumige Platinschale, gibt 5—10 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure zu und erwärmt. Zur Abscheidung der Kieselsäure dampft man bis zum Auftreten weißer Dämpfe von Schwefelsäure ein, nimmt nach dem Erkalten mit Wasser auf und filtriert die Kieselsäure ab. Im Filtrat bestimmt man das Eisen kolorimetrisch oder titrimetrisch, wie vorstehend angegeben.

**2. Hygroskopische Feuchtigkeit, Glühverlust.** Erstere bestimmt man durch Trocknen von 5—10 g bei 100°, den Glühverlust durch 15 Minuten langes Glühen der bei 100° getrockneten Substanz vor dem Gebläse.

**3. Natron.** Man digeriert 5 g mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit in der Wärme, filtriert, engt das Filtrat ein, fällt die in Lösung gegangene Tonerde mit Ammoniak, verdampft in einer Platinschale zur Trockene, vertreibt die Ammonsalze durch Glühen, nimmt den Rückstand mit heißem Wasser auf unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak, filtriert in eine gewogene Platinschale und glüht nach dem Eindampfen zur Trockene. Das Natriumsulfat wird gewogen und als Na<sup>2</sup>O in Rechnung gebracht.

#### Aluminiumsulfat.

**1. Tonerde.** Man löst 10 g in einem 500 cm<sup>3</sup>-Kolben, füllt auf und fällt in 50 cm<sup>3</sup> dieser Lösung nach Zusatz von Salzsäure und Chlorammon die Tonerde mit Ammoniak in sehr geringem Überschuß.

**2. Eisen.** Man löst 20 g in Wasser unter Zusatz von 20 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure. Dann gibt man 5 g metallisches Zink zu und

bringt dieses durch Erwärmen in Lösung. Die erkaltete Lösung titriert man mit n/80 Permanganatlösung. Gleichzeitig ermittelt man in einem blinden Versuch den Verbrauch der angewandten Reagenzien an Permanganat. Bei sehr geringen Mengen führt man die Bestimmung kolorimetrisch aus (s. S. 461).

3. Freie Säure. 2 g des Salzes löst man in einem 100 cm<sup>3</sup> fassenden Kölbchen in 5 cm<sup>3</sup> Wasser, setzt 5 cm<sup>3</sup> einer kalt gesättigten Lösung von Ammonsulfat zu, schüttelt häufiger um und füllt mit 95%igem Alkohol bis zur Marke auf. Darauf filtriert man durch ein trockenes Filter, verdampft 50 cm<sup>3</sup> des Filtrates auf dem Wasserbade, nimmt mit Wasser auf und titriert mit n/10 Lauge und Methylorange als Indikator.

## Die Industrie der Düngemittel<sup>1)</sup>.

### I. Stickstoffhaltige Düngemittel.

#### Anorganische Stickstoffdüngemittel.

In der nachfolgenden Tabelle sind außer den reinen Stickstoffdüngern auch die neueren Mischdünger, die außer Stickstoff noch Phosphorsäure und Kali enthalten, aufgeführt.

	Salpeter-N %	Ammoniak-N %	organ. N %	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> %	K <sup>2</sup> O %	Kalk als CaCO <sup>3</sup> ber. %
Natronsalpeter .....	16,0	—	—	—	—	—
Kalksalpeter .....	15,5	—	—	—	—	50,0
Ammonsulfat .....	—	21	—	—	—	—
Salzsaures Ammoniak ..	—	25	—	—	—	—
Kalkammoniak .....	—	15	—	—	—	32 bis 35
Ammonsulfatsalpeter (Leuna-Montan) ....	7	19	—	—	—	—
Kaliammonsalpeter ...	8	8	—	—	28	—
Kalkstickstoff .....	—	—	20,5 bis 21,5	—	—	110
Harnstoff .....	—	—	46	—	—	—
Kalkammonsalpeter ...	10	10	—	—	—	33
Nitrophoska IG III ...	5,5	11	—	16,5	21,5	—
Nitrophoska IG A ....	6	6	—	12	21,5	8—10
Nitrophoska IG B ....	7	7	—	14	18	8—10

Über die Bestimmung des Stickstoffs, der Phosphorsäure und des Kalls siehe die entsprechenden Abschnitte.

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu: Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel, herausgegeben vom Verein Deutscher Düngerefabrikanten.

<sup>2)</sup> Eine Mischung von etwa 70% Chlorammon und 30% kohlen-saurem Kalk.

### Düngemittel mit organisch gebundenem Stickstoff.

In diesen bestimmt man den Stickstoff nach Kjeldahl, s. S. 401.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nitratstickstoff bedient man sich der Methode von Förster. Man übergießt 1 g der Substanz in einem Kjeldahl-Kolben mit 15 cm<sup>3</sup> Phenolschwefelsäure (hergestellt durch Lösen von 200 g Phosphorpentoxyd und 40 g Phenol in 1 Liter 66er Schwefelsäure) und löst durch Umschwenken. Darauf gibt man 1—2 g getrocknetes Natriumthiosulfat zu, sowie nach Zersetzung desselben ca. 1 g Quecksilber und 10 cm<sup>3</sup> reine konz. Schwefelsäure, kocht bis zur Farblosigkeit, spült nach dem Erhitzen in einen Destillationskolben, gibt zur Ausfällung des Quecksilbers Zinkstaub zu, übersättigt mit 30%iger Natronlauge, destilliert in vorgelegte n/10 Säure und titriert mit n/10 Lauge unter Verwendung von Methylrot als Indikator zurück.

## II. Kalihaltige Düngemittel.

Über die Untersuchung der reinen Kalldüngesalze s. S. 535.

### Kallmischdünger (Kall- und Kallammoniaksuperphosphate).

20 g der Substanz kocht man zweimal mit je 150 cm<sup>3</sup> Wasser aus und bringt das Ganze auf 1000 cm<sup>3</sup>. 250 cm<sup>3</sup> fällt man in einem 500 cm<sup>3</sup> fassenden Kolben mit Chlorbarium, ohne einen zu großen Überschuß davon zu verwenden, gibt Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion zu, läßt erkalten und füllt auf. Darauf filtriert man durch ein trockenes Filter und versetzt 250 cm<sup>3</sup> dieser Lösung in einem 500 cm<sup>3</sup>-Kolben mit Ammoniak und Ammoncarbonat bei ca. 60°, um alles überschüssige Barium auszufällen. Nach dem Erkalten füllt man auf und dampft 200 cm<sup>3</sup> des Filtrates (= 1 g Substanz) in einer Platinschale zur Trockene ein, vertreibt die Ammonsalze durch schwaches Glühen, nimmt mit heißem Wasser auf und filtriert in eine blau glasierte Porzellanschale, säuert mit Salzsäure eben an, gibt Überchlorsäure zu und verfährt, wie S. 535 angegeben.

## III. Phosphorsäurehaltige Düngemittel<sup>1)</sup>.

### Rohphosphate.

1. **Feuchtigkeit.** Man trocknet 10 g des Phosphates 3 Stunden bei 105—110° C. Da beim Pulvern häufig ein Verlust an Feuchtigkeit eintritt, bestimmt man auch in dem gepulverten Material die Feuchtigkeit.

2. **Gehalt an Phosphorsäure** bzw. Tricalciumphosphat.

Erforderliche Lösungen: 1. Königswasser: 3 Teile Salzsäure spez. Gew. 1.12 und 1 Teil Salpetersäure spez. Gew. 1.2 werden gemischt.

2. Molybdänlösung. 150 g Ammoniummolybdat werden fein gepulvert in 400 cm<sup>3</sup> heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten auf 1000 aufgefüllt. Die Lösung läßt man langsam in 1000 cm<sup>3</sup>

<sup>1)</sup> Siehe auch: Zeitschr. f. angew. Chemie 1930, S. 313.

Salpetersäure (1·2) fließen und filtriert nach 24stündigem Stehen: die Lösung ist dunkel aufzubewahren.

3. Waschflüssigkeit. 32 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1·2) und 50 g Ammoniumnitrat auf 1000 cm<sup>3</sup>.

4. Magnesialösung. Zu einer Lösung von 55 g kristallisiertem Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium gibt man 250 cm<sup>3</sup> 10%iges Ammoniak und füllt auf 1000 cm<sup>3</sup> auf.

Man kocht 5 g der fein gepulverten Substanz im 500 cm<sup>3</sup>-Kolben mit 50 cm<sup>3</sup> Königswasser zur Sirupdicke ein. Der Rückstand, der nach dem Erkalten annähernd erstarrt sein soll, wird mit 10 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1·2) und 50 cm<sup>3</sup> Wasser aufgenommen und aufgeköcht. Nach dem Erkalten wird aufgefüllt und filtriert. 50 cm<sup>3</sup> des Filtrates (0·5 g Substanz) werden mit einer reichlichen Menge Molybdänlösung versetzt (mindestens 100 cm<sup>3</sup> für 0·1 g P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>), und im Wasserbad eine Stunde lang bei 50° digeriert. Man läßt absitzen und dekantiert durch ein kleines, dichtes Filter. (Filtrat durch Zusatz von weiterer Molybdänlösung und 12stündigem Stehenlassen bei 50° auf Vollständigkeit der Fällung prüfen.) Der Niederschlag wird durch fünfmaliges Dekantieren mit je 20 cm<sup>3</sup> Waschflüssigkeit, mindestens aber bis zum Aufhören der Kalkreaktion im Filtrat, ausgewaschen. Der Rückstand im Becherglas wird, mit 80 bis 100 cm<sup>3</sup> 2½%igem Ammoniak gelöst durch dasselbe Filter gegeben. Becherglas und Filter sind mit heißem Wasser nachzuwaschen, doch so sparsam, daß das Volumen nicht über 150 cm<sup>3</sup> kommt. Die Lösung wird gerade bis zum Sieden erhitzt und sofort mit 20 cm<sup>3</sup> Magnesialösung tropfenweise unter Umrühren gefällt. Nach vierstündigem Stehen wird durch einen Neubauertiegel filtriert und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit 2½%igem Ammoniak gewaschen. Man glüht 20 Minuten im elektrischen Tiegelofen.



### Superphosphate.

#### Zitratmethode.

Diese ist eine Kompensationsmethode. Die Resultate stimmen nicht nur unter sich, sondern auch mit den nach der Molybdänmethode erhaltenen gut überein. Sie beruht darauf, daß man die Phosphorsäure direkt durch Magnesiamixtur fällt, indem man durch vorherigen Zusatz von zitronensaurem Ammoniak das Mitfallen von Kalk, Eisen und Tonerde möglichst verhindert, die erforderliche Zitratlösung wird folgendermaßen bereitet: 100 g Zitronensäure übergießt man mit wenig Wasser, gibt unter guter Kühlung 350 cm<sup>3</sup> Ammoniak (0·91) zu, bringt nach dem Erkalten auf 1 Liter und filtriert.

In Superphosphaten bestimmt man gewöhnlich die wasserlösliche Phosphorsäure. Daneben bisweilen noch die Gesamt- und zitratlösliche Phosphorsäure und die freie Säure. Unter der Bezeichnung S. P. 18%, z. B. versteht man ein Superphosphat mit 18% wasserlös. P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.

**1. Gesamtphosphorsäure.** 10 g übergießt man mit 30 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure, kocht  $\frac{1}{2}$  Stunde und füllt nach dem Erkalten auf 500 cm<sup>3</sup> auf. 50 cm<sup>3</sup> des Filtrates gibt man in einen Rührbecher (starkwandiges Becherglas), setzt 50 cm<sup>3</sup> Zitratlösung und 25 cm<sup>3</sup> Magnesiamixtur zu und rührt  $\frac{1}{2}$  Stunde aus. Nach dem Absetzen filtriert man durch einen Gooch-Neubauer-Tiegel, wäscht mit 2½%igem Ammoniak aus und glüht im elektrischen Tiegelofen.

**2. Wasserlösliche Phosphorsäure.** 20 g Superphosphat bringt man in eine Schüttelflasche von 1 Liter Inhalt, setzt 800 cm<sup>3</sup> Wasser zu und schüttelt  $\frac{1}{2}$  Stunde. Dann füllt man auf, filtriert durch ein trockenes Faltenfilter, gibt 50 cm<sup>3</sup> der Lösung in einen Rührbecher, setzt 50 cm<sup>3</sup> Zitratlösung und 25 cm<sup>3</sup> Magnesiamixtur zu und verfährt wie bei 1.

**3. Zitratlösliche Phosphorsäure.** 2·5 g des Superphosphates oder 5 g, wenn der Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure weniger als 10% beträgt, zerreibt man in einer Porzellanschale, gibt 20 bis 25 cm<sup>3</sup> Wasser zu, verreibt weiter, dekantiert auf ein Filter und läßt das Filtrat in einen 250 cm<sup>3</sup>-Kolben laufen. Den Rückstand in der Reibschale behandelt man noch zweimal in derselben Weise. Dann bringt man ihn aufs Filter, wäscht, bis das Filtrat 200 cm<sup>3</sup> beträgt, setzt einige Tropfen Salpeter- oder Salzsäure zu und füllt auf. Rückstand nebst Filter gibt man in einen 250 cm<sup>3</sup>-Kolben mit weitem Hals, setzt 100 cm<sup>3</sup> Petermannsche Lösung (s. d. S. 552) zu, verschließt den Kolben und schüttelt, bis das Filter vollkommen vergangen ist. Dann digeriert man 4 Stunden im Wasserbade bei 40° C, indem man alle Viertelstunden umschüttelt (oder läßt 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und digeriert darauf 1 Stunde im Wasserbade). Nach dem Erkalten füllt man auf und filtriert durch ein trockenes Filter. 50 cm<sup>3</sup> des wässerigen Auszuges + 50 cm<sup>3</sup> des durch Einwirkung der Petermannschen Lösung erhaltenen Extraktes gibt man in einen Rührbecher und verfährt weiter wie unter 1 und 2 angegeben. Man erfährt so die Summe der wasserlöslichen und zitratlöslichen Phosphorsäure. Durch Subtraktion der nach 2 gefundenen wasserlöslichen Phosphorsäure erfährt man die zitratlösliche Phosphorsäure, deren Menge bei Superphosphaten meist gering ist.

**4. Freie Säure.** 50 cm<sup>3</sup> des nach 2 erhaltenen wässerigen Auszuges verdünnt man mit Wasser auf 300 cm<sup>3</sup> und titriert mit n/2 Lauge und Methylorange als Indikator. 1 cm<sup>3</sup> n/2 Lauge = 0·03552 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### Mischdünger.

**1. Ammoniaksuperphosphate.** Diese enthalten die Pflanzennährstoffe Stickstoff und Phosphorsäure, letztere in wasserlöslicher Form. Die Bezeichnung A. S. 7/9 gibt an, daß der Mischdünger 7% Stickstoff und 9% wasserlösliche Phosphorsäure enthält. Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgt wie S. 518 angegeben, die der Phosphorsäure wie unter Superphosphate 2.

**2. Kallsuperphosphate und Kallammoniaksuperphosphate.** Die Bestimmung von Ammoniak und Phosphorsäure, wie vorstehend

angegeben, die des Kall nach S. 535. Die Bezeichnung K. A. S. 4/5/6 besagt, daß der Mischdünger 4% N, 5% wasserlösliche P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> und 6% K<sup>2</sup>O enthält.

**3. Salpetersuperphosphate.** Diese enthalten den Stickstoff in Form von Salpeterstickstoff. Man bestimmt diesen ebenso wie in den neuerdings durch Mischen von Superphosphaten mit Ammonsulfatsalpeter hergestellten Mischdüngern, die die Bezeichnung A. S. S. führen, nach der Methode von Arnd, wie S. 521 angegeben. Man wendet 50 cm<sup>3</sup> (= 1 g) des wässerigen Auszuges an, setzt 2 g Magnesia usta, 50 cm<sup>3</sup> Chlormagnesiumlösung, 200 cm<sup>3</sup> Wasser und 5 g Arnd'sche Legierung zu.

Über die Zusammensetzung neuerer Kunstdünger. Vgl. die Tabelle auf S. 548.

### Düngemittel mit vorwiegend zitratlöslicher Phosphorsäure.

Diese enthalten die Phosphorsäure vorwiegend in Form von CaHPO<sup>4</sup>, welches in einer ammoniakalischen Lösung von zitronensaurem Ammon, der sog. Petermann'schen Lösung, löslich ist.

Hierher gehört das als Präzipitat bezeichnete, vorwiegend aus Dicalciumphosphat bestehende Düngemittel und das zitratlösliche Rhenaniaphosphat mit einem Mindestgehalt von 22% zitratlöslicher Phosphorsäure.

**Petermann'sche Lösung.** Diese bereitet man nach folgender Vorschrift des Verbandes der Landwirtschaftlichen Versuchstationen. Auf jedes Liter der herzustellenden Lösung werden 173 g reine, unverwitterte, kristallisierte Zitronensäure gelöst und so viel Ammoniakflüssigkeit, deren Gehalt durch Titration zu ermitteln ist, langsam und unter Kühlung zugesetzt, daß auf 1 Liter der fertigen Lösung 42 g Ammoniakstickstoff entfallen. Man braucht 536.9 cm<sup>3</sup> Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gewicht 0.960 bei 15°; da diese im Liter  $\frac{15^\circ}{15^\circ}$  78.22 g Ammoniakstickstoff enthält. Man läßt auf 15° erkalten und füllt mit Wasser von 15° auf das herzustellende Volumen auf. Das spez. Gewicht der Lösung ist 1.082—1.083. Zur Kontrolle der fertigen Lösung bestimmt man außer dem spez. Gewicht den Stickstoffgehalt. Man verdünnt 25 cm<sup>3</sup> auf 250 cm<sup>3</sup> und nimmt davon 25 cm<sup>3</sup> entsprechend 2.5 cm<sup>3</sup> der ursprünglichen Lösung. Es müssen darin enthalten sein 0.1050 g Stickstoff.

Zur Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure verfährt man nach der Vorschrift des Verbandes der Landwirtschaftlichen Versuchstationen folgendermaßen:

Von der fein zerriebenen Substanz werden 2,5 g in eine etwa 400 cm<sup>3</sup> fassende Flasche gebracht und mit 250 cm<sup>3</sup> Petermann'scher Zitratlösung übergossen. Alsdann wird bei 30—40 Umdrehungen in der Minute drei Stunden im Rotierapparat geschüttelt. Die hierbei erhaltene Lösung wird ohne vorherige Verdünnung durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert,

Vom Filtrat werden 50 cm<sup>3</sup> = 0.5 g Substanz mit 20 cm<sup>3</sup> konz. Salpetersäure, darauf mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und 10 Minuten gekocht. Alsdann wird mit Ammoniak annähernd neutralisiert und die Phosphorsäure entweder nach Zusatz von Zitratlösung und Magnesiamixtur, wie oben (S. 550) angegeben, gefällt oder bei Rhenaniaphosphaten am besten nach der v. Lorenzschen Molybdän-sulfatmethode.

### **Düngemittel, welche nach zitronensäurelöslicher Phosphorsäure gehandelt werden.**

Zu dieser Gruppe von Düngemitteln gehört das Thomasmehl mit 12—20%, Phosphorsäure, die zum größten Teile in 2%iger Zitronensäure löslich ist. Bis zu 35% der gesamten Phosphorsäure können zitratlöslich sein.

**1. Gesamtphosphorsäure.** 10 g des fein zerriebenen, vorher durch ein 2 mm-Sieb gebrachten Thomasmehles feuchtet man mit etwas Wasser an und setzt 50 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure zu. Darauf erhitzt man, bis starkes Stoßen eintritt, läßt abkühlen, füllt auf 500 cm<sup>3</sup> auf, filtriert und rührt in 50 cm<sup>3</sup> des Filtrates die Phosphorsäure nach Zusatz von 100 cm<sup>3</sup> Zitratlösung und 25 cm<sup>3</sup> Magnesiamixtur aus.

**2. Zitronensäurelösliche Phosphorsäure.** Von der fein zerriebenen, durch ein 2 mm-Sieb gebrachten Substanz gibt man 5 g in einen 500 cm<sup>3</sup>-Kolben, den man mit 5 cm<sup>3</sup> Alkohol beschickt hat und füllt mit 2%iger Zitronensäure von 17.5° C zur Marke auf. Darauf schüttelt man ½ Stunde im Rotlerapparat, der 30—40 Umdrehungen pro Minute macht. Die Lösung wird filtriert und sogleich zur Analyse verwendet.

50 cm<sup>3</sup> der Lösung (= 0.5 g Substanz) versetzt man mit 25 cm<sup>3</sup> Eisenzitratlösung nach Popp, 10 cm<sup>3</sup> 0.3%igem Wasserstoff-superoxyd und 25 cm<sup>3</sup> Magnesiamixtur. Darauf rührt man ½ Stunde und filtriert.

**1. Eisenzitratlösung nach Popp.** Man übergießt 1000 g Zitronensäure mit einer Lösung von 30 g käuflichem Eisenchlorid in 50 cm<sup>3</sup> Wasser und rührt gut durch. Unter guter Kühlung gibt man langsam 3000 cm<sup>3</sup> 25%iges Ammoniak zu, bis alles gelöst ist, spült in eine 5 Literflasche und füllt mit Wasser auf 5 Liter auf. Darauf filtriert man. **2. Wasserstoffsuperoxyd-lösung.** 10 cm<sup>3</sup> des 30%igen Perhydrols von Merck verdünnt man auf 1000 cm<sup>3</sup>.

**3. Feinmehlgehalt.** 50 g Thomasmehl werden in einem Sieb Nr. 100 von Amandus Kahl in Hamburg 15 Minuten mit der Hand oder einer geeigneten Schüttelmaschine geschüttelt.

## **Agrikulturchemische Untersuchungen.**

Von Prof. Dr. Dipl.-Ing. F. Giesecke, Berlin-Dahlem (1933).

### **Boden<sup>1)</sup>.**

Die Abgrenzung der Begriffe: Mineralböden und Humusböden ist verhältnismäßig willkürlich. Humusböden kennzeichnen sich durch einen mehr oder weniger hohen Gehalt an Humus. Zu den reinen Humusböden gehören die Torf- und Moorböden mit weniger als 40% unverbrennbaren Bestandteilen. Zwischen den reinen Mineralböden und den Torfböden stehen die Moorerden bzw. anmoorigen Böden.

### **Mineralböden.**

#### **Mechanische Untersuchung (Bestimmung der Korngrößen).**

1. Siebmethoden. Die Ermittlung der gröberen Bestandteile des Bodens muß den Schlämmethoden in der Regel vorausgehen. Der Boden wird zu diesem Zwecke durch Rundlochsiebe mit 10, 5, 4, 3 und 2 mm Lochweite gegeben. Die unter 2 mm großen Bodenbestandteile (Feinboden oder Feinerde) können weiterhin durch Rundlochsiebe von 1·5, 1·0, 0·5 und 0·25 mm getrennt werden. Die gröberen Bestandteile bis zu 2 mm herab werden durch einfaches Schütteln in den Sieben ermittelt, während die unter 2 mm großen Bodenkörnungen durch die Siebe durchgeschlämmt werden, wobei Krümel durch gelindes Reiben mit den Fingern oder mit Bürsten zerteilt werden. Da die für die Bodenbeurteilung wichtigsten Bodenfraktionen noch weit kleiner als 0·25 mm sind, so wird im allgemeinen die weitere Trennung der Bodenbestandteile unter 2 mm nicht mittels Sieben, sondern durch die sog. Schlämmmethoden herbeigeführt. Die Korngrößen > 5 mm werden gewöhnlich als Steine, diejenigen zwischen 2 und 5 mm als Kies bezeichnet.

2. Schlämmmethoden<sup>2)</sup>. Von den in der Bodenkunde bekannten 50—60 Schlämmethoden ist die Atterbergsche von der Internationalen Gesellschaft für Bodenkunde zur allgemeinen Anwendung empfohlen worden. Der Atterbergsche Schlämmzylinder besitzt zwei Teilungen, und zwar: eine in 10, 15 und 20 cm und eine solche, welche angibt, wie hoch das Wasser aufzufüllen ist, um nach einer beliebigen Stundenzahl eine gesuchte Fraktion abhebern zu können. 20 g lufttrockener, durch ein 2-Millimeter-Sieb gesiebter

---

<sup>1)</sup> Eine Zusammenstellung und kritische Besprechung aller bodenkundlichen Untersuchungsmethoden findet sich im Handbuch der Bodenlehre von E. Blanck. 1929—1932. Berlin: Julius Springer. Besonders die Bände VI—VIII behandeln die Methoden. — Vgl. ferner O. Lemmermann: Methoden für die Untersuchung des Bodens. Berlin 1932. Verlag Chemie.

<sup>2)</sup> Geßner, H.: Die Schlämmanalyse. Leipzig 1931. Akadem. Verlagsges. gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Grundlagen und Ausführungsbestimmungen der Methoden.

Boden wird in einer Porzellanschale mit dem Finger zu einem Brei (destilliertes Wasser!) angerieben (auch Kochen und Schütteln in der Schüttelmaschine werden empfohlen) und die beim kurzen Stehenlassen überstehende Aufschlammung durch einen Trichter in den Schlammzylinder gegeben. Diese Aufbereitung wird so lange fortgesetzt, bis die ganze Probe sich im Zylinder befindet. Nunmehr wird bis zur gewünschten Marke aufgefüllt und mit der Hand geschüttelt. Nach dem Schütteln wird der eingeschliffene Zylinderstopfen herausgenommen, damit beim Ablassen der Aufschlammung durch erneutes Anrütteln Aufwirbelungen vermieden werden. Folgenden Abschlämzeiten entsprechen die nachstehenden Korngrößen:

Wasserhöhe	Absetzzeit	Korngröße	Bezeichnung
20 cm	16 Stunden	< 0.002 mm	Rohton
20 cm	2 „	0.006—0.002 „	feiner Schluff
20 cm	15 Minuten	0.02 —0.006 „	grober Schluff
20 cm	100 Sekunden	0.06 —0.02 „	Mehlsand
30 cm	15 „	0.2 —0.06 „	Feinsand
Der verbleibende Rückstand entspricht:		0.2 —2.0 „	Sand
Der Sand wird häufig durch Sieben zerlegt in:		0.6 —2 „	kiesiger Sand
und:		0.2 —0.6 „	gewöhnl. Sand

Die einzelnen Fraktionen werden durch wiederholte Behandlung mit Wasser erhalten, bis die überstehende Flüssigkeit klar ist, erst dann kann zur Gewinnung einer neuen Fraktion geschritten werden. Die Schlammprodukte werden in Filterstutzen gesammelt, auf dem Wasserbade eingedampft, bei 105° getrocknet und gewogen. Die Werte müssen auf wasserfreies Ausgangsmaterial umgerechnet werden.

3. Pipettmethoden. Diese Methoden arbeiten schnell, der Verbrauch an destilliertem Wasser ist gegenüber den Schlammmethoden äußerst gering; sie kommen in erster Linie für Bodenbestandteile unter 1 mm Korngröße in Frage. Verschiedene Apparate, so z. B. von Krauss<sup>1)</sup>, Köttgen<sup>2)</sup> und Köhn<sup>3)</sup> sind im praktisch-bodenkundlichen Gebrauch. Prinzip der Methoden ist: Absaugen eines bestimmten Volumens aus einer bestimmten Tiefe einer Bodenaufschlammung und Bestimmung der darin enthaltenen Teilchenmenge. Gebrauchsanweisung, Umrechnungstabellen usw. liegen den käuflichen Apparaturen bei.

<sup>1)</sup> Intern. Mitt. f. Bodenkunde 13, 147 (1923). — Die Apparatur wird durch die Firma F. und M. Lautenschläger, Berlin und München geliefert.

<sup>2)</sup> Z. f. Pflanzenern., Düngung u. Bodenkunde, A. 9, 36; 1927.

<sup>3)</sup> Landwirtsch. Jahrb. 67, 485; 1928. Der Apparat wird geliefert durch die Firma Bartsch, Quilitz & Co., Berlin NW 40, Döberitzer Straße 3.

### Physikalische Untersuchung<sup>1)</sup>.

1. Hygroskopizität. Nach Mitscherlich wird eine Glaschale mit matt geschliffenem Rand gewogen und mit 20–50 g Mineralboden oder mit etwa 10 g Humusboden gefüllt. Dann wird die Schale — auf einem mitgewogenen, ebenfalls mattgeschliffenen Deckel — in einen Exsikkator gebracht, der 100 ccm 10%ige Schwefelsäure (spez. Gew. 1.0687 bei 15° C) enthält und möglichst im Dunkeln aufgestellt wird. Der Apparat wird evakuiert, nach 2–3 Tagen wird langsam durch eine Schwefelsäure-Waschflasche Luft eingeleitet. Die Schale wird durch den Glasdeckel geschlossen und gewogen. Die Operation wird mit 100 ccm frischer 10%iger H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> bis zur Konstanz wiederholt. Zum Trocknen wird das Schälchen in einem evakuierten Kugelexsikkator mit Phosphor-pentoxyd 4 Stunden in strömendem Wasserdampf erhitzt, dann wird gewogen.

2. Kapillarität des Bodens (Wasseraufsaugungsvermögen). Man verschließt eine 0.8–1 m lange, in Zentimeter geteilte Glasröhre von 1.5–2 cm Durchmesser mit feiner Leinwand, füllt sie bei gleichzeitigem leichtem Aufklopfen mit dem Boden (< 2 mm) und stellt sie mit dem unteren Ende 1–2 cm tief in Wasser. Die Zeitdauer des Aufstiegs (von unten herauf) bis zu einer gewissen Höhe (30, 40, 50 oder 70 cm usw.) wird nach Verlauf einer bestimmten Zeit (1, 2, 4, 8 usw. Stunden) festgestellt. Ähnlich ist die Anordnung bei der Ermittlung, bis zu welcher Tiefe in einer bestimmten Zeiteinheit eine bestimmte Wassersäule (von z. B. 4, 6, 8 usw. cm) von oben herab in den Boden eindringt. Gewöhnlich begnügt man sich hierbei mit einer 40 cm langen, graduierten Glasröhre.

3. Wasserkapazität. Ein zylindrisches Gefäß von 4 cm lichtem Ø mit genau 200 ccm Inhalt ist am Boden siebartig durchlöchert. Außerdem ist am unteren Ende noch ein mit Schlitzern oder Löchern versehenes Metallrohr angelötet. Der Siebboden wird mit feuchter Leinwand oder Filtrierpapier bedeckt und das Gefäß gewogen. Dann wird eine bestimmte Menge Boden im vollständig lufttrockenem Zustande unter gelindem Schütteln und Aufklopfen auf eine weiche Unterlage in das Gefäß gebracht. Darauf wird der Zylinder so tief in eine mit Wasser gefüllte Glaswanne gestellt, daß der Siebboden etwa 5–10 mm unter Wasser steht. Während des Versuches wird die Glaswanne mit den darin befindlichen Zylindern unter eine Glasglocke gestellt. Das Wasser steigt im Boden hoch. Man läßt den Zylinder so lange im Wasser stehen, bis er bei wiederholtem Wägen ein möglichst konstantes Gewicht aufweist. Temperatur und Luftdruck spielen eine Rolle für die Genauigkeit. Die Gewichtszunahme und der ursprüngliche Wassergehalt des lufttrockenen Bodens ergeben die Wasserkapazität (vgl. 4).

4. Wasserdurchlässigkeit. Nach E. Wolff bedient man sich eines 25 cm hohen und 3 cm weiten quadratischen Zinkkastens, der unten einen trichterförmigen Ansatz mit engem Abflußrohr hat. Das Abflußrohr wird mit Baumwolle verschlossen und der Trichter.

<sup>1)</sup> Es sind hier nur die Laboratoriumsuntersuchungen angeführt.

ansatz mit grobem Quarzsand gefüllt. Nachdem Sand und Baumwolle durchfeuchtet sind, wird der Zinkkasten gewogen, worauf unter gelindem Aufklopfen der lufttrockene Boden 16 cm hoch eingefüllt wird. Der Boden wird mit Wasser übergossen, das überschüssige Wasser tropft ab; eine Wägung ergibt die volle Wasserkapazität. Hierauf werden mit größter Vorsicht 8 ccm Wasser auf den Boden gegeben und die Zeit bestimmt, bis kein Abtropfen mehr stattfindet. Bezüglich der Methode von von Welitschkowsky, die eine kompliziertere Apparatur erfordert, vgl. J. König, Unters. landw. u. landw. gewerbl. Stoffe, 5. Aufl., Bd. I, S. 32. Berlin 1923.

5. Wasserverdunstung. Der mit Wasser getränkte Boden (vgl. unter 3) wird vor seitlicher Sonnenstrahlung geschützt aufgestellt und alle 24 Stunden gewogen. Man benutzt die unter 3 erwähnten Zylinder, die in eine eng anschließende dicke Papphülse in eine Holzkiste gestellt werden, deren Deckel verschiebbar ist und Ausschnitte vom  $\emptyset$  der Zylinder besitzt. Ermittlung der Gewichts-differenz in Zeiteinheit unter Angabe der Temperatur.

6. Wärmeabsorption. Nach Wahnschaffe-Schucht wird eine mit Asbestpappe umkleidete Glaswanne von 4 cm Höhe und 16 cm  $\emptyset$  mit lufttrockenem Feinboden bis oben angefüllt und so in eine Holzkiste (s. unter 5) gestellt, daß der Boden nur von oben bestrahlt wird. In den Boden werden Maximumthermometer in den verschiedenen, gleichzeitig angesetzten Parallelgefäßen in 1, 2, 3 und 4 cm Bodentiefe eingesetzt. Man ermittelt, bis zu welcher Temperatur in der Zeiteinheit sich der Boden erwärmt hat.

7. Wärmeleitvermögen. In einen Rundkolben von 1 l Inhalt wird der lufttrockene Boden durch gelindes Schütteln und Stoßen auf weicher Unterlage eingefüllt. In den Mittelpunkt des Kolbens bringt man die Kugel eines Thermometers und setzt dann den Kolben in einen Thermostaten von 100° C; man ermittelt die Zeit, welche notwendig ist, um auch den Boden bis zur Mitte hinein auf 100° C zu erwärmen.

### Chemisch-physikalische Untersuchung.

1. Bodenreaktion<sup>1)</sup>. Qualitativ prüft man den feuchten Boden mit Lakmuspapier oder verwendet die Comber-Reaktion, die in erster Linie nur für saure Böden geeignet ist; 2–3 g luft-trockener Boden werden mit 5 ccm Sulfocyankaliumlösung (40 g KCNS auf 1000 ccm 95%igen Alkohol) geschüttelt. Nach dem Absetzen wird der Farbton festgestellt. Nach Wiegner entspricht:

Farbe	Bodenreaktion	p <sub>H</sub> -Wert
dunkelrot	stark sauer	4–5
rot	sauer	etwa 5
hellrot bis rosa	schwach sauer	5–6
farblos	sehr schwach sauer	6–7
	neutral	7
	alkalisch	größer als 7

<sup>1)</sup> Vgl. H. Kappen: Die Bodenazidität. Berlin: Julius Springer 1930.

Von den zahlreichen quantitativen kolorimetrischen Methoden sei diejenige von Wherry genannt. Lufttrockene Feinerde wird im Verhältnis von 1 : 2.5 mit destilliertem Wasser eine Stunde lang geschüttelt und durch ein quantitatives Filter abfiltriert. Je 10 ccm des Filtrats werden in Reagensgläser von gleicher Form gebracht. Nach Zusatz der gleichen (meist 10 Tropfen) Menge Indikatorlösung wird der Farbton festgestellt.

Bestimmung von  $p_{H}$  nach Wherry.

(Eingeklammerte Zahlen =  $p_{H}$  für die betreffende Farbe.)

Thymolblau: rot (1.5); orange (2.0); gelb (2.5).

Bromphenolblau: gelb (3.0); schwachgrau (3.5); braunviolett (4.5); violett (5.0).

Methylrot: anilinrot (4.5); orange (5); gelb (5.5).

Bromkresolpurpur: gelb (5.0); schmutzgelb (5.5); violettbraun (6.0); tiefviolett (6.5).

Bromthymolblau: gelb (6.0); grüngelb (6.0—6.5); grün (6.5); grünblau (7.0); blau (7.5); tiefblau (8.0).

Phenolrot: blaßgelb (6.5); rosa (7.0); anilinrot (7.5).

Thymolblau: gelb (7.0); schmutzgelb (8.0); violettgrün (8.5); blauviolett (9.0); tiefblau-violett (9.5).

Für die Verwendung der käuflichen Universalindikatoren muß auf die stets beiliegende Gebrauchsanweisung hingewiesen werden. Die Bestimmung der Bodenreaktion mittels Ionoskop und des Doppelkeils erfordert nicht allzu teure Apparate; dies gilt auch für die elektrometrischen Methoden.

Die Titrationsazidität nach Behandlung mit Kaliumchlorid gibt Aufschluß über die sog. Neutralsalzzersetzung und Austauschazidität. 100 g lufttrockener, durch ein 2-Millimeter-Sieb gesiebter Boden werden mit 250 ccm 7.5%iger Kaliumchloridlösung 1 Stunde geschüttelt. Nach Filtration werden 125 ccm mit 0.1 n-NaOH (Phenolphthalein) titriert.

Die hydrolytische Azidität wird durch 1 stündiges Schütteln von 100 g Boden mit 250 ccm n-Kalziumazetatlösung und nachträgliche Titration von 125 ccm Filtrat mit 0.1 n-NaOH erhalten.

2. Absorption des Bodens gegen 0.1 und 0.01 n-Normalösungen der Pflanzennährstoffe. 50 g abgeseibte Feinerde werden mit 200 ccm der Normalösungen — meist  $NH^4Cl$ ,  $KNO^3$ ,  $Ca(NO^3)^2$ ,  $MgSO^4 \cdot 7 H^2O$ ,  $CaH^4(PO^4)^2 \cdot H^2O$  — unter häufigem Umschütteln in einem fest verschließbaren Kolben 48 Stunden lang bei gleichbleibender Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Filtration in bedecktes Becherglas wird im Filtrat die verbliebene Menge des Gelösten bestimmt.

3. Absorptionskoeffizient von  $NH^3$  nach Knop: Man verwendet 50 oder 100 g Feinerde<sup>1)</sup>. 50 g Substanz werden mit 5 g

<sup>1)</sup> Unter Feinerde versteht Knop denjenigen Teil des Bodens, welcher durch ein Drahtnetz mit 400 Öffnungen für 1 qcm hindurchfällt; ein solches würde einem Rundlochsiebe von 0.5 mm Lochweite entsprechen. — Falls der Boden sehr bindig ist, kocht man ihn (nach Wahnschaffe: Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung, 1903, S. 157) mit Wasser auf und gibt ihn mit Hilfe eines steifen Pinsels durch das Sieb.

Kreidepulver und 100 ccm  $\text{NH}^4\text{Cl}$ -Lösung (1 ccm enthält 0.00481 g  $\text{NH}^4\text{Cl}$  und liefert 1 ccm  $\text{N}^2$ ) versetzt und bleiben unter öfterem Umschütteln 48 Stunden in der Lösung. Im Filtrat wird N bestimmt. Der Unterschied gegen die Anfangslösung (ccm  $\text{N}^2$ ) ist die „Absorption“.

### Chemische Untersuchung.

1. Gesamtanalyse. Zur Bauschanalyse wird zweckmäßig der Sodaaufschluß verwandt; Beschreibung des Verfahrens Ch. K. 1936 II, 561. Nach Abscheidung der Kieselsäure werden im aliquoten Teil bestimmt:  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ,  $\text{Al}^2\text{O}^3$ ,  $\text{TiO}^2$ ,  $\text{Mn}^2\text{O}^4$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}^2$ ,  $\text{P}^2\text{O}^5$ . Die Alkalien werden in einem gesonderten Aufschluß bestimmt. Zu diesem Zwecke eignet sich am besten die Methode von L. Smith, bei der 1 g der feingepulverten Bodensubstanz mit einem Teil Ammoniumchlorid und acht Teilen Calciumcarbonat gegläht werden. Nach Erkalten der Sinterungsmasse werden die Alkalien mit Wasser ausgelaut, wobei auch meist etwas Calciumchlorid in Lösung geht, das durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat entfernt wird. Die Alkalien werden nach der Perchloratmethode bestimmt (s. Teil II, S. 535).

2. Salzsäureauszug. Für bodengenetische Untersuchungen eignet sich am besten der Auszug des Bodens mit 10%iger Salzsäure. In der Regel verwendet man 5–25 g des durch ein 2-Millimeter-Sieb gegebenen, lufttrockenen Bodens. Der Salzsäureauszug selbst wird in einem Jenaer Kolben mit eingeschliffenem Steigrohr<sup>1)</sup> ausgeführt, indem man mit der 5fachen Menge einer genau 10%igen Salzsäure 4 Stunden lang auf lebhaft siedendem Wasserbade erwärmt. Vielfaches Umschwenken des Kolbens ist erforderlich. Es wird sofort heiß filtriert, und der Rückstand mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Abscheidung der Kieselsäure im Filtrat erfolgt in üblicher Weise. Häufig ist ein Zusatz von  $\text{HNO}^3$  oder  $\text{H}^2\text{O}^2$  erforderlich, um Humussubstanz zu zerstören. Aus dem Filtrat der Kieselsäure werden die anderen Bestandteile ermittelt (siehe unter 1 und 6).

3. Schwefelsäureauszug. Zur weiteren Kennzeichnung der Verwitterungsprodukte dient der nach Behandlung mit  $\text{HCl}$  durch  $\text{H}^2\text{SO}^4$  aufgeschlossene Rückstand. Für den Schwefelsäureauszug ist es erforderlich, vorher noch die in Natriumcarbonatlösung lösliche Kieselsäure abzuscheiden und zu bestimmen. Ein genau gewogener Teil des getrockneten Rückstandes wird in einer Platinschale mit der konzentrierten  $\text{H}^2\text{SO}^4$  zu einem dünnen Brei angerührt und die  $\text{H}^2\text{SO}^4$  auf einem mäßig temperierten Sandbade in etwa 6 Stunden abgeraucht. Eventuell ist eine 2–3malige Behandlung erforderlich. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen und in einem aliquoten Teile werden bestimmt:  $\text{SiO}^2$ ,  $\text{Al}^2\text{O}^3$ ,  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und Alkalien.

4. Wasserauszug. A. Němec empfiehlt 30 g Boden mit 100 ccm destilliertem Wasser auszuziehen und im Filtrat Phosphorsäure und Kali kolorimetrisch zu bestimmen.

5. Zitronensäureauszug. Einen Anhalt über die Menge der den Pflanzen zugänglichen Kalium- und Phosphorverbindungen erhält

<sup>1)</sup> Die Apparatur ist bei P. Mittelbach-Göttingen zu erhalten.

man durch Ausziehen des Bodens mit Zitronensäure. (50 g Boden werden mit 500 ccm 1%iger Zitronensäurelösung eine Stunde geschüttelt, dann wird stehen gelassen, und am nächsten Tag wird nochmals 1 Stunde geschüttelt). Bestimmung des  $K^2O$  und des  $P^2O^5$  nach Entfernung der Zitronensäure.

Nach König und Hasenbäumer bestehen folgende Beziehungen zwischen Düngungsbedürfnis und Nährstoffgehalt

Düngungsbedürfnis	Gehalt an mg/100 g Boden	
	$P^2O^5$	$K^2O$
stark bis sehr stark .....	0—15	0— 8
mäßig bis mittel .....	15—20	8—12
unsicher .....	20—25	12—16
wahrscheinlich nicht vorhanden	> 25	> 16

6. Bodenlösung. Nach Absättigung des Bodens mit Wasser bis zur vollen Höhe der Wasserkapazität wird die Lösung bei einem Druck von 16 Atm. abgepreßt.

7. Bestimmung der Einzelbestandteile in der Bausch-analyse bzw. in Auszügen und Bodenlösung<sup>1)</sup>. Kieselsäure wird nach bekannten Verfahren der Silicatanalyse bestimmt.

Die *Trennung des  $Al^2O^3$ ,  $Fe^2O^3$*  vom Mangan und den Erdalkalien erfolgt durch die Natriumazetatmethode. Das Eisen wird nach Gooch (Weinsäuremethode) bestimmt, die Phosphorsäure nach Woy und Aluminium aus der Differenz der Sesquioxyde — Eisen, Titan und Phosphorsäure ermittelt.

*Titan* wird meistens nach der Methode von A. Weller (kolorimetrisch) bestimmt (s. Chem.-Tb. 1937 II, S. 546).

*Mangan* wird im Filtrat des Natriumazetat-Niederschlages nach Zusatz von etwas Brom oder Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak als Manganoxydhydrat ausgefällt und durch Glühen in  $Mn^2O^4$  überführt. Auch kolorimetrische Bestimmungsmethoden, besonders bei Anwesenheit von nur wenig Mangan eignen sich hier.

*Calcium* wird im Filtrat der Manganfällung meistens mit Ammoniumoxalat als Calciumoxalat gefällt.

*Magnesium* wird im Filtrat der Calciumfällung als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

*Schwefelsäure* wird als Bariumsulfat gefällt und gewogen.

Die *Alkalien* werden nach Entfernung der Schwer- und Erdalkalimetalle sowie besonders der Schwefelsäure nach der Perchloratmethode bestimmt.

In stark humushaltigen Böden genügt zur Bestimmung des Gesamtschwefels der Salzsäureauszug nicht, sondern es ist erforderlich, die Hillebrandsche Methode (Schmelzen der Substanz mit

<sup>1)</sup> Vgl. A. Rieser: Die chemische Gesamtanalyse in E. Blancks Handb. d. Bodenlehre, Bd. 7, S. 209. Berlin 1931.

Soda und Kalisalpeter) oder die von Liebig angegebene Methodik (Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Salpeter) anzuwenden. Auch die Verfahren von Carius, M. Fleischer und J. Lefort finden häufig Anwendung.

*Chlor* wird im wäßrigen Auszug des Bodens als Silberchlorid gefällt. Gibt jedoch die mineralogische Untersuchung das Vorhandensein von chlorhaltigen Mineralien, wie z. B. Apatit, Sodalith usw. an, so wird die Probe mit Karbonatgemisch aufgeschlossen und in üblicher Weise Chlor als Silberchlorid gefällt.

Mineralische *Kohlensäure* wird nach Fresenius-Classen (Teil II, S. 528) bestimmt. Salzsäure darf nur bei Abwesenheit von oxydierenden Stoffen verwendet werden, man nimmt besser Schwefelsäure.

*Gesamtstickstoff* wird nach Kjeldahl bestimmt (Teil II, S. 401 u. 655). Am besten wird wegen des häufigen Vorkommens von Nitraten Phenolschwefelsäure zum Aufschluß verwandt. (40 g Phenol für 1 l konz. Schwefelsäure von 66° Bé.)

Zur Bestimmung der *Nitrate* bzw. Salpetersäure sind die Methoden von Ulsch bzw. Arndt und die Reduktion in alkalischer Lösung mit Devard'scher Legierung gebräuchlich (Teil II, S. 521).

*Ammoniak* wird in wäßriger Aufschlammung des Bodens durch Behandlung mit MgO, Überdestillieren des Ammoniaks, Auffangen in bekannter Menge Säure und Rücktitration mit Lauge ermittelt.

*Glühverlust*. 3–10 g Boden je nach Menge der organischen Substanz werden bis zur Vertreibung der Humusstoffe gelinde in einer Platinschale (Platintiegel) erhitzt. Sodann wird die Temperatur gesteigert und so lange geglüht, bis Gewichtskonstanz herrscht.

*Organische Substanz*. Ermittlung des Kohlenstoffgehalts durch Elementaranalyse oder durch nasse Oxydation der kohlenstoffhaltigen Bodensubstanzen und Bestimmung der entstandenen Kohlensäure. (Noch immer ist es gebräuchlich, zur Umrechnung auf Humus den Faktor  $0.471 \times$  gefundener Kohlensäure anzuwenden.) In der bodenkundlichen Methodik wird meist nach Bestimmung der mineralischen Kohlensäure die organische Substanz in der Hitze durch Chromsäure oxydiert. Ein Zusatz von  $\text{HgSO}_4$  als Katalysator empfiehlt sich.

### Mineralogische Untersuchung<sup>1)</sup>.

Zur Vorbereitung werden die Bodenproben der mechanischen Bodenanalyse unterworfen, wobei es sich als zweckmäßig erwiesen hat, eine Einteilung in 4 Fraktionen vorzunehmen:  $> 1$  mm, 0.05 bis 1 mm, 0.005–0.05 mm, und in die Teilchen  $< 0.005$  mm. Diese letzteren kommen aber für die mineralogische Untersuchung nicht in Betracht. Die mikroskopische Untersuchung, sei es im gewöhnlichen, sei es im polarisierten Licht, kann hier in ihren Einzel-

<sup>1)</sup> Vgl. F. Steinriede: Die Mineralbestandteile des Bodens in E. Blanoks Handbuch der Bodenlehre, Bd. 7, S. 23f. Berlin 1931.

heiten nicht angegeben werden. Wichtig für bodenkundliche Erkenntnisse ist die Trennung der Bodenminerale nach der Dichte. Nach Steinriede eignen sich gut:

Flüssigkeit	Dichte	Bemerkungen
Äthylenbromid .....	2·18—2·19	In allen Verhältnissen
Acetyltetrabromid .	2·97—3·00	miteinander mischbar
Bromoform .....	2·90—2·91	Mit Benzol oder Toluol verdünubar
Clericische Lösung ...	bis 4·275	Mit Wasser in allen Ver- hältnissen mischbar

Die Durchführung der Trennung geschieht am besten auf folgende Weise:

1. im Becherglas. Das Glas wird zu ungefähr  $\frac{3}{4}$  der Höhe mit der Trennungsflüssigkeit gefüllt, das danach eingefüllte Untersuchungsmaterial wird mit einem Glasstab mit der Flüssigkeit vermenget. Absitzenlassen, worauf ein konischer Glaskörper in das Becherglas eingebracht wird, wodurch die leichteren Bodenkörper aus dem Becherglas hinausgedrängt werden;

2. im Broeggerschen Apparat;

3. durch Zentrifugieren.

Steinriede schlägt vor, die Trennung nach folgenden 3 Dichtegruppen vorzunehmen: 2·21—2·56, 2·62—2·72 und schwerer. Gruppe 1 enthält hauptsächlich die Kalifeldspäte, Gruppe 2 im wesentlichen Quarz und einige natronreiche Plagioklase: Albit, Oligoklas, Andesin und Labradorit. Die Minerale der Gruppe 3 lassen sich gut nach ihren optischen Eigenschaften unterscheiden. Im allgemeinen kann man sich bei bodenkundlichen Untersuchungen auf die Erkennung folgender Mineralien beschränken:

1. Quarz, 2. Orthoklas und Mikrolin, 3. Plagioklase, 4. Glimmer, 5. Chlorite, 6. Epidot, 7. Hornblende, 8. Pyroxene, 9. Magnetit, 10. Apatit, 11. Calcit, 12. Dolomit (vgl. Tab. d. Mineralien, 1933, Teil III, S. 548).

#### Mikrobiologische Untersuchung<sup>1)</sup>.

1. Plattenmethode. Eine mit Agar-Agar oder Gelatine versetzte Nährlösung wird mit stark verdünnter Bodenaufschlammung (vorher sterilisiertes Wasser!) geimpft (Petrischalen). Die sich entwickelnden Kolonien werden durch Auszählen ermittelt.

2. Bodenplatten- oder Aufwuchsplattenmethode nach Chodolny-Rossi. Reine Objektträger werden in den Boden eingegraben und dort eine Zeitlang sich selbst überlassen. Nachfolgendes Mikroskopieren läßt Rückschlüsse auf Art und Anzahl der Bodenmikroorganismen in den verschiedenen Bodentiefen zu.

<sup>1)</sup> Vgl. A. Rippel: in E. Blancks Handbuch der Bodenlehre, Bd. 7, S. 248; 1931.

3. **Umsetzungsversuche.** Der Boden wird in vorher sterilisierten Kolben gefüllt und mit einer Lösung oder auch festem Stoff, dessen Umsatz geprüft werden soll, versetzt. Zur Messung des Fäulnisvermögens verwendet man zweckmäßig Pepton und ermittelt durch Paralleluntersuchungen die Umsatzintensität zu Ammoniak. Bei Nitrifikationsversuchen wird meistens Ammoniumsulfat bzw. Natriumnitrit als Ausgangsmaterial gewählt. Die Kolben werden zweckmäßig in kühlen Räumen und bei Dunkelheit aufgestellt, nachdem sie vorher mit abgebranntem Wattebausch verschlossen worden sind. Man verwendet bei diesen Versuchen meistens höhere Mengen, als sie im Boden vorkommen, so werden z. B. zu 20–25 g Boden (in allen Parallelversuchen die gleiche Menge) etwa 20–30 mg N in Form von Pepton oder Ammoniumsulfat genommen. In verschiedenen Zeitabständen (1, 3, 6, 9 usw. Tagen), je nach Schnelligkeit des Umsatzes, werden die Böden der Untersuchung unterzogen.

### Humusboden.

Hierher gehören in erster Linie die Moor- und Torfböden.

1. **Trockensubstanz.** Trocknung im Vakuum über  $P_2O_5$  oder konz.  $H_2SO_4$ .

2. **Veraschung.** In einer geräumigen, möglichst flachen Platinschale wird der Humusboden bei nicht zu hoher Temperatur (dunkle Rotglut soll nicht überschritten werden) über dem Pilzbrenner verascht. Häufiges Umrühren mit dem Platinspatel ist erforderlich, da die sich bildende Kohleschicht an der Oberfläche sonst schwer verbrennt.

3. **Stickstoff.** Wie bei Mineralböden, nur daß zur Vermeidung des Aufschäumens beim Aufschluß ein Stückchen Paraffin hinzugesetzt wird. Auch ist ein längeres Stehen (etwa 1 Stunde) nach dem Zugeben der Schwefelsäure gut. Zu Beginn der Erwärmung zwecks Aufschluß ist darauf zu achten, daß die Temperatur nur ganz allmählich gesteigert wird.

4. **Humifizierungsgrad nach Waksman<sup>1)</sup>.** 50 g Boden werden mit 50 ccm einer 2·5%igen Natronlauge im Autoklaven bei 1 Atm. Druck  $\frac{1}{2}$  Stunde lang extrahiert und dann 48 Stunden stehen gelassen. Die überstehende Lösung wird abfiltriert und die Extraktion mit neuen 50 ccm des Extraktionsmittels unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Der zweite Extrakt wird durch dasselbe Filter geschickt, der Boden selbst auf das Filter gebracht und mit Lauge und zuletzt mit destilliertem Wasser gewaschen. Dem Gesamtfiltrat wird warme 10%ige Salzsäure zugesetzt, bis sich ein Niederschlag bildet, darauf noch einmal die Hälfte der bis dahin verbrauchten Säure zugefügt und das Ganze geschüttelt, wobei ein Teil des Niederschlags wieder in Lösung gehen kann. Der Niederschlag wird filtriert, gewaschen, 12–14 Stunden bei 65 bis 70° C getrocknet und gewogen: er ist die  $\alpha$ -Fraktion der Humusstoffe mit einem niedrigen Aschengehalt von gewöhnlich 0·8–1·5%.

<sup>1)</sup> Vgl. K. Maiwald: Handbuch der Bodenlehre, Bd. 7.

und einem Stickstoffgehalt von 2·8–3·5%. Das noch rotbraune Filtrat wird alsdann mit 2–3%iger Natronlauge sorgfältig neutralisiert, wobei sich die  $\beta$ -Fraktion abscheidet, die ebenfalls filtriert, bei 90–100° C getrocknet und gewogen wird. Sie besteht nur zu 30–50% aus organischen Stoffen, das übrige bilden  $Al_2O_3$  und zweiwertige Basen, der Stickstoffgehalt beträgt nur 0·8–1·5%.

5. Vertorfungsgrad nach Keppeler. Die Substanz wird in 72%iger Schwefelsäure bis zur Zerstörung der Zellstruktur gelöst. Die Lösung wird mit Wasser bis zu einer Konzentration von etwa 2–3% Schwefelsäure verdünnt, 5 Stunden gekocht, danach filtriert, getrocknet, gewogen und die Asche zurückgewogen.

6. Freie Humussäuren. Das Tacke - Süchtingsche Verfahren beruht auf folgendem Prinzip: Die durch die freie Säure aus hinzugefügtem Calciumkarbonat in Freiheit gesetzte Kohlensäure wird bestimmt. Zur Durchführung, die eine besondere Apparatur verlangt, sei verwiesen auf: J. König: Untersuchung landw. wichtiger Stoffe usw. Bd. I, 5. Aufl., S. 161. Berlin 1923.

7. Reinhumus nach Springer. Je nach Humusgehalt werden 1–10 g Boden mit 50 ccm Azetylbromid 2 Tage lang bei 40–50° behandelt. Der in Azetylbromid unlösliche Rückstand wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur C-Bestimmung verbrannt. Ch = Kohlenstoff aus Reinhumus<sup>1)</sup>.

## Luft.

### A. Atmosphärische Luft<sup>2)</sup>.

1. Sauerstoff. In einer zusammengesetzten Gaspipette werden 15 g Pyrogallussäure, gelöst in 15 ccm  $H_2O$ , mit 135 ccm gesättigter Ätzalkalilösung gemischt. Absorption erfolgt bei 15° sicher in 3 Minuten. Erneuerung der Absorptionsflüssigkeit ist erforderlich, wenn sie etwa 2–2½fache Menge des eigenen Volumens an Sauerstoff absorbiert hat. Die bei diesem Verfahren ebenfalls absorbierte Kohlensäure ist zu berücksichtigen<sup>3)</sup>.

2. Kohlendioxyd. Eine bekannte Menge Luft wird mit einer abgemessenen Menge Barytwasser geschüttelt oder aber sie wird durch Barytwasser hindurchgeleitet. Der Verbrauch wird durch Zurücktitrieren mit Oxalsäure ermittelt. Zur Bestimmung an Ort und Stelle eignet sich die Methode von Doherty: Etwa 10 Flaschen (100 ccm) werden mit kohlenstofffreiem Wasser gefüllt und am Orte der Probenahme entleert. Die Flaschen erhalten fortschreitende Mengen  $Na_2CO_3$ , die durch Phenolphthalein gefärbt sind. (1 ccm der Lösung soll am besten 0·01 ccm  $CO_2$  entsprechen). Nach längerem

<sup>1)</sup> Vgl. U. Springer, Die Bestimmung der organischen, insbesondere der humifizierten Substanz im Boden. Z. Pflanzenernährg. usw. Teil A, 11 (1928) 313–359.

<sup>2)</sup> Vgl. B. Heymann u. Korff-Petersen: Chemische und bakteriologische Luftuntersuchungen. In E. Gotschlich: Handbuch der hygienischen Untersuchungsmethoden, Bd. 1. Jena 1926.

<sup>3)</sup> Über andere Methoden vgl. Gasanalyse, Bd. II, S. 381.

Schütteln ergibt sich der  $\text{CO}^2$ -Gehalt durch die Anzahl ccm  $\text{Na}^2\text{CO}^3$ , die entfärbt werden.

3. Ammoniak. Eine bekannte Menge Luft wird durch  $n/100\text{-H}^2\text{SO}^4$  geleitet. Die festgelegte Menge Ammoniak wird kolorimetrisch mit Neßlers Reagens bestimmt. Wird eine stärkere Säure vorgelegt ( $n/10$  oder  $n/50$ ) und eine größere Menge durchgeleitet, so kommt auch nachfolgende Destillation mit Natronlauge in Frage.

4. Kohlenoxyd. Durchleiten durch Natronkalk zur Befreiung von  $\text{CO}^2$  und Überleiten über glühendes  $\text{CuO}$ . Bestimmung als  $\text{CO}^2$ . Für kleine Mengen kommt die Jodsäureanhydridmethode in Frage. (1 ccm  $\text{CO}$  macht 0.00227 g J frei, das kolorimetrisch oder titrimetrisch bestimmt wird.)

5. Schwefeldioxyd bzw. Schwefelwasserstoff. Eine bekannte Menge Luft wird durch  $n/10$  oder  $n/100$  Jodlösung durchgeleitet und der Verbrauch an J durch Titration mit Natriumthiosulfat ermittelt.

6. Staub. Durchleiten der Luft durch mit Watte oder Filtrierpapiermasse gefüllte Röhrchen von bekanntem Trockengewicht. Ermittlung durch Gewichts Differenz <sup>1)</sup>.

## B. Bodenluft.

Zur Ermittlung der Diffusionsvorgänge sowie zur Bestimmung des Sauerstoffdefizits bzw. Kohlensäureüberschusses im Boden (Bodenatmung) ist die Kohlensäurebestimmung in der Bodenluft unerlässlich. Das Prinzip der Methode beruht auf der Isolierung eines Bodenkomplexes von bestimmter Oberfläche und der analytischen Bestimmung der  $\text{CO}^2$ -Anhäufung<sup>2)</sup>.

## Pflanzen<sup>3)</sup>.

1. Veraschung. Zur Untersuchung gelangen 5—10 g zwecks Ermittlung der Aschenmenge, bis zu 50 g zur Bestimmung der Einzelbestandteile. Zur vollständigen Verbrennung ( $600^\circ\text{C}$ ) der kohligten Aschenrückstände eignet sich am besten ein schwacher Sauerstoffstrom. Bei schwer veraschbaren Pflanzen (Rüben usw.) ist es zweckmäßig, die kohlige Masse zu zerkleinern, mit Wasser auswaschen und dann von neuem nach vorheriger Trocknung glühen. Bei P-, Cl- oder S-Bestimmungen in der Pflanze ist es unerlässlich, unter Zusatz basischer Stoffe zu veraschen. Zu diesem Zwecke wird die zerkleinerte Pflanzenmasse mit  $\text{Na}^2\text{CO}^3$ -Lösung (50 g wasserfreies

<sup>1)</sup> Vgl. B. Heymann: Die Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Staubes in der Atemluft. Z. ges. Hyg. 24, 1—38; 1931.

<sup>2)</sup> Vgl. F. Lundegårdh: Der Kreislauf der Kohlensäure in der Natur. Jena 1924.

<sup>3)</sup> Vgl. J. König: Die Untersuchung landwirtschaftlicher und landwirtschaftlich gewerblicher wichtiger Stoffe, Bd. 1, S. 310f; Berlin 1923. — G. Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse. 3 Bände. Wien 1931.

$\text{Na}^+\text{CO}^3$  auf 1 l) durchfeuchtet, auf dem Wasserbade eingedampft und erst dann verascht. Bei S-Bestimmungen ist mit Spiritusflamme oder im elektrischen Ofen zu veraschen und nicht mit Leuchtgas. Um der Verflüchtigung von Schwermetallen (Pb, Zn, Sn, As u. a.) vorzubeugen, wird bei diesen Bestimmungen nicht verascht, sondern eine Verbrennung in der Art der Kjeldahl-Methode vorgenommen. (Auf 1 g Substanz 5 ccm konz.  $\text{H}^2\text{SO}^4$  bei Anwendung von 10–25 g Ausgangsmaterial.) Die überschüssige  $\text{H}^2\text{SO}^4$  wird verdampft, um dann die Metalle bestimmen zu können.

2. Reinasche. Die beim Verbrennen erhaltene Rohasche muß von sandigen und kohlehaltigen Bestandteilen wie auch von der Kieselsäure befreit werden. Entfernung der Kieselsäure durch Behandlung mit 5%iger  $\text{Na}^+\text{CO}^3$ -Lösung, darauf folgende Veraschung des Filters zur Beseitigung der Kohle, so daß nur noch sandige Bestandteile zurückbleiben. Die Rohasche wird vor dieser Behandlung mit Salzsäure und Salpetersäure von den löslichen Bestandteilen befreit. Die löslichen Bestandteile werden zur Untersuchung der Einzelbestandteile herangezogen.

3. Einzelbestandteile. Die Einzelbestandteile, insbesondere  $\text{Al}^2\text{O}^3$ ,  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}^2\text{O}$ ,  $\text{Na}^2\text{O}$ ,  $\text{SO}^3$ ,  $\text{P}^2\text{O}^5$  werden nach Entfernung der  $\text{SiO}^2$  wie üblich bestimmt.

4. Stickstoff. 2 g Ausgangsmaterial werden mit Phenol-Schwefelsäure nach Jodlbaur-Kjeldahl verbrannt.

---

## Keramik

s. Chem.-Kal. 1936 II, S. 556.

---

## Mörtelstoffe und Zemente

s. Chem.-Kal. 1936 II, S. 576.

---

## Fabrikation des Glases

s. Chem.-Kal. 1936 II, S. 583.

## Neue keramische Erzeugnisse für besondere Beanspruchungen.

(Dr. Eugen Ryschkewitsch, Frankfurt a. M.)

### I. Silikathaltige Massen.

#### a) Mullit.

Nach neueren Untersuchungen enthalten alle keramischen Massen, die auf der Grundlage Tonerde—Kieselsäure aufgebaut sind, nach genügendem Brennen den sog. „Mullit“,  $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$  in Form von nadelförmigen Krystallen. Der Mullit stellt eine bei hohen Temperaturen stabile Verbindung dar. Sein Smp. liegt über  $1800^\circ \text{ C}$ . Der mittlere Ausdehnungskoeffizient  $0\text{—}1000^\circ$  beträgt  $5 \cdot 10^{-6}$  pro Grad.

Die Herstellung erfolgt aus reinem feuerfesten Ton (Anhydrid) ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ ) oder aus Sillimanit, bzw. Andalusit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) mit oder ohne Zuschlag von Tonerde. Die Erzeugnisse sind unter dem Namen „Mullital“ (Didier-Konzern), „P. B. Sillimanit“ (H. Koppers, Essen) usw. auf dem Markt. Daraus werden Steine von hoher Feuerfestigkeit hergestellt, die gegen alkalische Stoffe widerstandsfähig sind. Aus „Sillimanit“ werden u. a. gasdichte Rohre, Tiegel u. a. Geräte hergestellt.

#### b) Korund.

Hochtonerdhaltige Silikatmassen werden durch Zusatz von feuerfestem Bindeton zu feinkörniger gebrannter oder geschmolzener Tonerde oder zu größerem geschmolzenem Korund erhalten. Im ersten Falle entstehen mehr oder weniger poröse Massen, die zur Herstellung von Geräten, Tiegeln usw. dienen und unter dem Namen „Aloxite“ (Deutsche Carborundumwerke, Düsseldorf), „Alundum“ (Norton & Co., USA.) DEGUSSA<sup>1)</sup> — Korund usw. bekannt sind. Die Geräte sind verhältnismäßig unempfindlich gegen Temperaturwechsel. Infolge ihrer Porosität sind sie nur zum Schmelzen von Stoffen mit großer Oberflächenspannung geeignet (Metalle). Massen mit grobkörnigem geschmolzenem Korund als Hauptbestandteil dienen zur Herstellung von Steinen von hoher Härte, hoher Feuerfestigkeit und hoher chemischer Widerstandsfähigkeit. Sie sind unter dem Namen „Dynamidon“ (Engelhorn, Mannheim), „Korunit“ (Didier) usw. bekannt.

#### c) Siliziumkarbid.

Das grobkörnige Siliziumkarbid, mit feuerfestem Ton gebunden und gebrannt, wird zu Steinen, Platten, Muffeln usw. verarbeitet, die eine hohe Wärmeleitfähigkeit und infolgedessen hohe Temperaturwechselbeständigkeit besitzen. Die Steine sind insbesondere in reduzierender Atmosphäre bis zu den höchsten Temperaturen ausgezeichnet brauchbar. In oxydierender Atmosphäre erfolgt die Oxydation von SiC bereits oberhalb  $1200^\circ \text{ C}$  mit merklicher Geschwindigkeit.

<sup>1)</sup> Abkürzung für Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt a. M.

Das Material ist beständig gegen saure, unbeständig gegen basische Stoffe. Die Erzeugnisse sind unter dem Namen „Carsial“ (Didier), DEGUSSA — „Siliziumkarbid“ u. a. bekannt. Zu erwähnen sind noch die sog. „Silit“- (Siemens) und „Global“- (Brown-Boveri) Stäbe aus feinkörnigem SiC mit etwas Si, die als Heizwiderstände zum Bau von elektrischen Öfen dienen.

## II. Kieselsäurefreie Massen.

Die technische Herstellung der nachstehend beschriebenen keramischen Erzeugnisse aus  $\text{Al}^2\text{O}^3$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZrO}^2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ThO}^2$  sowie  $\text{ZrSiO}^4$  und  $\text{MgO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$  ist erst neueren Datums. Die Erzeugnisse werden von der DEGUSSA hergestellt.

### a) Tonerde.

Als Ausgangsmaterial dient reines  $\text{Al}^2\text{O}^3$ ; Smp.  $2050^\circ \text{C}$ . Geräte daraus können in verschiedenem Porositätsgrad hergestellt werden bis einschließlich hochvakuumdicht. Der dichte Scherben ist hochtransparent, hat Härte 9, besitzt eine bedeutend größere Wärmeleitfähigkeit als Porzellan, von sämtlichen Gasen und Dämpfen mit Ausnahme von  $\text{F}^2$  unangreifbar, gegen basische und saure Schmelzen widerstandsfähig. Es ist möglich, in dichten  $\text{Al}^2\text{O}^3$ -Tiegeln Soda und selbst  $\text{Na}^2\text{O}^2$ -Schmelzen, andererseits auch Pyrosulfataufschlüsse, unter einem nur geringen Angriff des Tiegelmateriale, durchzuführen. Große Beständigkeit gegen reduzierende Einflüsse von  $\text{H}^2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}$  und sämtliche Metalle mit Ausnahme von  $\text{Li}$  und  $\text{Be}$  sichert dem Material eine gute Verwendbarkeit für Pyrometerschutzrohre, Schmelzgefäße für Glas, Metalle, Mineralien, Salze usw. Hoher elektrischer Widerstand selbst bei hoher Temperatur befähigt es, als Träger für Heizwicklungen von elektrischen Hochtemperaturöfen erfolgreich zu dienen. Herstellbar sind Tiegel, Rohre (bis 1.5 m Länge), Kapillaren, Schiffchen, Schalen, Reibschalen usw.

### b) Beryllerde.

Smp. über  $2500^\circ \text{C}$ . Für keramische Zwecke verwendbar ist nur möglichst reines  $\text{Al}^2\text{O}^3$ -freies Material. Es lassen sich daraus ebenso wie aus  $\text{Al}^2\text{O}^3$ , vakuumdichte Geräte für den Gebrauch bis zu den höchsten Temperaturen herstellen.  $\text{BeO}$ -Geräte zeichnen sich infolge der überaus großen Wärmeleitfähigkeit des Materials durch eine besondere Unempfindlichkeit gegen Temperaturwechsel aus. Bemerkenswert ist der hohe elektrische Widerstand selbst bei hohen Temperaturen. Gegen alkalische Stoffe widerstandsfähiger als  $\text{Al}^2\text{O}^3$ . Gegen saure Lösungen und Schlacken unbeständig. Höchst beständig gegen reduzierende Einflüsse. Herstellbar sind Rohre, Kapillaren, Tiegel, Schiffchen usw. zum Teil bis zur hohen Genauigkeit. Beim Arbeiten mit Gefäßen aus  $\text{BeO}$  bei sehr hohen Temperaturen ist darauf zu achten, daß das Material nicht in Berührung mit anderen Fremdmaterialien, insbesondere Silikaten, kommt.

### c) Zirkonerde.

Smp. des reinen Materials bei etwa  $2700^\circ \text{C}$ . Für keramische Verarbeitung nur mit Zusätzen geringer Mengen von  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}^2\text{O}^3$ ,

BeO usw. verwendbar. Normalerweise ist der Scherben nicht dicht, kann jedoch durch besondere Zusätze dicht erhalten werden. Geräte aus  $ZrO^2$  sind gegen den Temperaturwechsel verhältnismäßig empfindlich, da der Ausdehnungskoeffizient des Materials hoch, die Wärmeleitfähigkeit dagegen gering ist. Besonders hervorzuheben ist die hohe chemische Widerstandsfähigkeit gegen alkalische und insbesondere saure Stoffe, Schlacken, Salze usw. Gegen reduzierende Einflüsse weniger beständig als  $Al^2O^3$  und BeO. In Berührung mit C wird bei hoher Temperatur oberflächlich Karbid gebildet. Unter den reinen Oxyden der beste Leiter der Elektrizität, daher als Träger für Heizwiderstände für hohe Temperaturen ungeeignet. Herstellbar sind Tiegel, offene und geschlossene Rohre, Schiffchen usw. Geräte aus  $ZrO^2$  vertragen Berührung mit verschiedensten anderen Materialien ohne Gefahr der Schlackenbildung. Bei sehr hoher Temperatur dürfen jedoch  $Al^2O^3$  und  $ZrO^2$  nicht in Berührung miteinander kommen.

#### *d) Magnesia.*

##### *a) Technisch, geschmolzen, etwa 95 % MgO.*

Smp. bei über  $2600^{\circ}C$ . Gekörntes Material dient zur Herstellung poröser Gegenstände, wie Platten, Tiegel, Steine usw. für Temperaturen bis über  $2400^{\circ}C$ . Die Erweichung von besonders hergestellten Steinen unter  $2\text{ kg/cm}^2$  Druck erfolgt erst bei etwa  $2000^{\circ}C$ . Die Gegenstände zeichnen sich aus durch ihre relativ gute Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel. In stark reduzierender und C-haltiger Atmosphäre, sowie bei Berührung mit Kohle bei hohen Temperaturen Rauchbildung infolge der intermediären Reduktion. In oxydierender und neutraler Atmosphäre auch über  $2000^{\circ}C$  im Gegensatz zur bisher verbreiteten Meinung nicht merklich flüchtig. Beständig gegen basische, unbeständig gegen saure Stoffe.

##### *b) Kalziniert, über 96 % rein.*

Daraus lassen sich Rohre, Tiegel usw. mit völlig dichtem durchscheinendem Scherben herstellen. Besonders hervorzuheben ist eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen PbO. Wegen des hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist das Material gegen schroffen Temperaturwechsel verhältnismäßig empfindlich.

#### *e) Thorerde.*

Smp. über  $3000^{\circ}C$ . Spezifisches Gewicht fast 10. Thermischer Ausdehnungskoeffizient recht hoch. Das Material ist gegen Temperaturwechsel empfindlich. Die daraus hergestellten Geräte besitzen einen dichten transparenten Scherben und lassen sich bis über  $2500^{\circ}C$  verwenden. Das Material ist als basisch anzusprechen und ist gegen basische Stoffe recht widerstandsfähig. Gegen reduzierende Einflüsse ist es etwa ebenso beständig wie  $ZrO^2$  und bildet in Berührung mit C oberflächlich Thoriumkarbid. Aus  $ThO^2$  können Tiegel, Rohre, Schiffchen usw. hergestellt werden.

#### *f) Spinell.*

$MgO \cdot Al^2O^3$ , Smp. bei  $2135^{\circ}C$ . Das Material wird synthetisch aus reinen  $MgO + Al^2O^3$  hergestellt. Es ist also als neutral (weder

basisch noch sauer) anzusprechen. Die Wärmeleitfähigkeit auffällig gering. Daher gegen Temperaturwechsel recht empfindlich. Der Scherben ist völlig dicht und durchscheinend. Gegen reduzierende Einflüsse sehr beständig. Besonders brauchbar z. B. für Pyrometer-schutzrohre, die eine möglichst geringe Wärmeableitung aufweisen sollen. Mechanisch recht fest und hart.

#### g) Zirkonsilikat.

$ZrSiO_4$ . Die Verbindung hat keinen kongruenten Schmelzpunkt und zerfällt bei hoher Temperatur in  $SiO_2$  und  $ZrO_2$ . Das Material ist bis etwa  $1750^\circ C$  brauchbar. Es ist ausgesprochen sauer und ist durch basische Stoffe angreifbar. Wegen des geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten recht beständig gegen schroffen Temperaturwechsel. Geräte daraus können nicht dicht hergestellt werden.

## Industrie der Sprengstoffe und Zündmittel<sup>1)</sup>.

Dr. phil. Ph. Naoum, Leverkusen-Schlebusch (1934).

**A. Begriffsbestimmung.** Explosion im chemischen Sinne ist ein sehr rasch verlaufender chemischer Vorgang, bei dem gleichzeitig erhebliche Gas- und Wärmemengen entwickelt werden; Explosivstoff (Sprengstoff) ist ein chemisches Gebilde oder System, das einer plötzlichen chemischen Umwandlung unter beträchtlicher Wärme- und Gasentwicklung fähig ist. Besonders charakteristisch hierbei ist die Größenordnung der Umsetzungsgeschwindigkeit, die zur Unterscheidung zwischen brisanten Sprengmitteln (Detonationsgeschwindigkeit etwa 1500 bis 8000 m/sec) und nichtbrisanten Sprengmitteln und Schießmitteln bzw. Treibmitteln für Geschosse, wie Schwarzpulver, Sprengpulver und rauchschwachen Pulvern (Explosionsgeschwindigkeit einige Hundert m/sec) führt. Die Auslösung der Detonation der ersteren erfolgt praktisch stets durch die Sprengkapsel (sog. Initialzündung durch den Explosionsdruck des Initialsprengstoffes), die Zündung der nichtbrisanten Sprengmittel und Treibmittel durch Flammenzündung mit Zündschnur oder Zündhütchen.

Hierbei ist die Unterscheidung der Kategorien nur teilweise chemisch, teilweise dagegen rein physikalisch begründet: Während die Gemische aus Kali- oder Natronsalpeter mit Kohle und Schwefel

<sup>1</sup> Braunschwig: Explosivstoffe, 2. Aufl. Leipzig: Joh. Ambrosius Barth 1923. Kast: Spreng- und Zündstoffe. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1921. — Naoum: Nitroglycerin und Nitroglycerinsprengstoffe. Berlin: Julius Springer 1924 (Engl. Ausgabe: 1928). — Escalles: Sammelwerk: Schießbaumwolle 1904, Nitroglycerin und Dynamit 1908, Ammonsalpetersprengstoffe 1909, Chloratsprengstoffe 1910, Schwarzpulver und Sprengsalpeter 1914, Nitrosprengstoffe 1915. Escalles-Stettbacher: Initialexplosivstoffe. Leipzig: Veit & Co. 1917. — Naoum: Schieß- und Sprengstoffe, Technische Fortschrittsberichte Bd. 16. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1927. — Berl-Lunge: Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. 3. Bd. Berlin: Julius Springer 1932. Kast-Metz: Chemische Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe. Braunschweig: Vieweg & Sohn 1931. — Berthelot: „Sur la force des matières explosives“ (Paris 1883); Engl. Ausgabe: „Explosives and their power“ (London 1892).

stets nur zu nichtbrisanten Sprengmitteln oder zu Treibmitteln (Sprengpulver, Sprengsalpeter und Schwarzpulver) führen können, bestehen die rauchschwachen Pulver aus an sich hochbrisanten Explosivstoffen (Nitrocellulose und Nitroglycerin) und werden erst durch die Gelatinierung, d. h. den kolloiden Zustand und die Formgebung (Korngröße) zu relativ langsam sich umsetzenden Treibmitteln.

**B. Chemische Grundlagen.** Von der Unzahl chemischer Individuen, die vermöge ihres endothermen chemischen Charakters explosiv zerfallen können (rein endothermen Atomkomplexen, wie Acetyleniden, Aziden, Fulminaten, Ozoniden, Wasserstoffsperoxyd, Ozon und Derivaten der Sauerstoffsäuren, wie Salpetersäureester, organische Salze und Ester der Überchlorsäure sowie Nitrokörper, d. h. Substitutionsprodukte der Salpetersäure), kommen nur wenige praktisch als Sprengmittel in Betracht, wie Nitrocellulose (Schießbaumwolle), Nitroglycerin (nur gelatiniert als Sprenggelatine) Trinitrotoluol und Pikrinsäure als militärische Sprengmittel und Füllmittel und Fulminate und Azide (Knallquecksilber und Bleiazid) als Initialsprengstoffe in Sprengkapseln und Zündsätzen.

Die meisten praktischen Sprengmittel stellen Gemische dar, und zwar außer den bereits erwähnten nichtbrisanten Schwarzpulvermischungen auch alle brisanten gewerblichen Sprengstoffe. Diese Gemische bestehen entweder aus sog. Sauerstoffträgern einerseits und Kohlenstoffträgern andererseits, so daß der Explosionsvorgang auf einer durch die äußerst weitgetriebene homogene Vermischung bedingten, sehr raschen Verbrennung beruht. Hierher gehören alle Arten von Schwarzpulver und gewisse Chloratsprengstoffe. Oder Grundsubstanz und wesentlichen Träger der explosiven Reaktion bildet eine an sich explosive Komponente, wie Nitroglycerin oder Ammonsalpeter, während im übrigen auch hier Verbrennungsvorgänge zwischen Sauerstofflieferanten und Kohlenstoffträgern oder an sich explosiven aber sauerstoffarmen Stoffen, wie aromatischen Nitrokörpern, die explosive Reaktion ergänzen. Sauerstoffträger sind im wesentlichen die Nitrate, Chlorate und Perchlorate wie auch flüssiger Sauerstoff selbst. Als Kohlenstoffträger bzw. verbrennliche Stoffe kommen zahlreiche Rohstoffe in Betracht, vor allem Holzkohle Schwefel, Kohlehydrate, Holzmehl, Mineralöle, aber auch Metallpulver, wie Aluminium, und schließlich vielfach die teilweise an sich schon explosiven aromatischen Nitrokörper.

Man teilt die gewerblichen brisanten Sprengmittel nach den für Charakter und Wirkung bestimmenden Bestandteilen in folgende Gruppen ein:

1. *Plastische Nitroglycerinsprengstoffe* (Dynamite oder dynamitähnliche Sprengstoffe). Hauptkraftträger: Nitroglycerin, für ungefrierbare oder handhabungssichere Typen, in Deutschland, vorzüglich Nitroglykol oder Dinitrochlorhydrin, beides im Gemisch mit Nitroglycerin.

2. *Pulverförmige Ammonsalpetersprengstoffe* (Ammonite). Grundsubstanz Ammonsalpeter, der zugleich als Sauerstofflieferant wirkt.

3. *Pulverförmige Chlorat- oder Perchloratsprengstoffe.* (Chloratite bzw. Perchloratite.) Grundsubstanzen bzw. Sauerstoffträger: Kaliumchlorat, Natriumchlorat, Kaliumperchlorat und Ammonperchlorat.

4. *Sog. Flüssigluft-Sprengstoffe.* Grundsubstanz bzw. Sauerstoffträger: Flüssiger Sauerstoff im Gemisch mit Ruß, Holzmehl, Korkpulver, Petroleum, auch Metallpulvern (nur für spezielle Verwendungszwecke).

Die sog. *Wettersprengstoffe*, die wegen ihrer besonderen Eigenschaft, entzündliche Gasgemische oder entzündlichen Kohlenstaub bei der Schießarbeit nicht zu entzünden, einen Sondertyp für den Kohlenbergbau darstellen, gehören ausschließlich den beiden ersten der obigen Gruppen an, ohne hinsichtlich chemischer Grundlagen oder sprengtechnischer Bewertung eine besondere Kategorie zu bilden.

C. *Die Rohstoffe der Sprengstoffindustrie.* (Qualitätsanforderungen und chemische Prüfung.)

(Genauere Angaben s. *Berl-Lunge*: Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., III. Band, S. 1159—1203.)

*Kalialpeter* (s. S. 536). Abwesenheit von Chlorat gefordert; wasserunlösliches und Chloride nur in Spuren. Bestimmung nach *Lunge*.

*Natronalpeter* (s. S. 520). Chlorid bis 0·5%, Soda bis 0·3%, Nitrit bis 0·1%.

*Ammonsalpeter*. Feuchtigkeit nicht über 0·1%, Reingehalt mindestens 99·5%.

*Kaliumchlorat* und *Natriumchlorat*. Feingemahlen, mehlig, etwa 90% sollen ein Sieb von 2000 Maschen/cm<sup>2</sup> passieren. Bromat bis 0·15%.

*Kaliumperchlorat* und *Ammonperchlorat*. Feinheitegrad wie bei Chloraten. Gehalt an Chloraten nicht über 0·2%. Bestimmung des Chlorates colorimetrisch mit 10%iger Jodkalilösung, konz. Salzsäure und Farbskala (s. *Berl-Lunge*). Chlorate und Perchlorate müssen frei sein von sandigen Verunreinigungen.

*Schwefel*. Freiheit von Säure und Arsen. Asche bis 0·1%. Asche darf keine scharfkantigen Teile enthalten.

*Holzkohle*. Asche höchstens 3—4%, sonst wie bei Schwefel. Beurteilung nach Bruch, Farbe und Glanz, evtl. Elementaranalyse.

*Salpetersäure* (s. S. 522), *Oleum* (s. S. 508), *Nitrier-* und *Abfallsäuren* (s. S. 523). Analyse der letzteren im Nitrometer und durch Titration oder nach der sog. Abbrauchmethode. Nitriersäuren sollen möglichst klar und frei von Mineralsalzen sein. N<sup>2</sup>O<sup>4</sup> mit n/10-Permanganat nicht über 0·5%. Konzentration je nach Verwendungszweck, für Nitroglyzerin wasserfrei, d. h. nur Monohydrate, z. B. 50% HNO<sup>3</sup> und 50% H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.

*Cellulose*. Feuchtigkeit nicht mehr als höchstens 10% zulässig, bestimmt im Luftbad bei 100°. Fettgehalt 0·3 bis höchstens 1%, bestimmt mit Äther im Extraktionsapparat, in verd. Lauge lösliche Bestandteile (Holzgummi) höchstens 2%, gute Tauchfähigkeit verlangt, Untersinken in Nitriersäure in wenigen Minuten. Prüfung auf

Verunreinigungen mikro- und makroskopisch. Reinweiße Farbe für Lackzwecke, keine Fäden und Knoten.

*Holzzellstoff*. Asche bis 1%, Fett bis 0·5%, Holzgummi bis 1%. Krepppapier soll gute Saug- und Tauchfähigkeit besitzen. Prüfung auf freies Chlor wie bei Baumwolle in bekannter Weise mit Jodkaliumstärke unter Ansäuern.

*Glycerin* (Dynamitglycerin). Spez. Gewicht mindestens 1·262 bei 15°. Wassergehalt bis 1%, mindestens 99% Glycerol. *Probenitrierung* in sog. Nitrierbirne nach Schlegel mit 100 g und 500 g Mischsäure mit 50% HNO<sup>3</sup> und 50% H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>. Ausbeute bei bestem Dynamitglycerin 233 g Nitroglycerin (s. *Berl-Lunge*); *Wasserbestimmung* nach Tausz und Rumm mit Tetrachloräthan.

*Monochlorhydrin* und *Glykol*. Anforderungen und Prüfung analog wie bei Glycerin.

*Aromatische Kohlenwasserstoffe* und *Phenole*. Aus Gründen der Betriebssicherheit und Wirtschaftlichkeit, sowie der Qualität der erzeugten Produkte werden diese Stoffe nur im Zustande höchster Reinheit verwendet.

*Toluol*. Ausgangsstoff für das militärisch wichtige Trinitrotoluol; darf bis zu 1—1·5% nicht nitrierbare Stoffe enthalten, ungesättigte nicht mehr als einem Bromverbrauch von 0·25 g auf 100 ccm Toluol entsprechen, engste Siedegrenzen.

*Phenol*. Ausgangsstoff für Pikrinsäure, soll einen Schmelzpunkt von mindestens 39·5° haben und sich in 10%iger Natronlauge oder in 15 Teilen Wasser klar lösen.

#### *Sonstige Rohstoffe der Sprengstofffabrikation.*

*Kieselgur* muß geschlämmt und gebrannt und frei von Säure und Sand sein.

*Holzmehl* für Dynamite soll nicht mehr als 1% Asche haben. Bestimmt wird Feuchtigkeit und kubische Dichte. Raumerfüllung.

Die Anforderungen an sonstige Rohstoffe, wie *Abfallmehle*, *Stärke*, *Paraffin*, *Harze* und *Mineralöle* richten sich je nach Verwendungszweck. Immer wird Freiheit von Mineralsäuren und mechanischen Verunreinigungen verlangt, die Reibungen hervorrufen könnten.

*Aluminiumpulver*. Wichtiger Bestandteil in Ammonal und gewissen Ammoniten zur Erhöhung der Verbrennungswärme, soll ein sehr feines silberglänzendes Pulver ohne mechanische Verunreinigungen sein, mit nur Spuren von Fremdmetallen. Ausschlaggebend für Güte meist Herstellung und Prüfung einer Sprengstoffprobe.

### **D. Die chemisch-physikalische und analytische Prüfung der Erzeugnisse.**

#### **1. Schwarzpulver, Sprengpulver und Sprengsalpeter.**

Die Prüfung erstreckt sich auf Kornform, kubische Dichte, spez. Gewicht, chemische Beständigkeit beim Erhitzen und chemische Analyse.

Das *kubische Gewicht* wird durch langsames Einlaufenlassen der Körner in das Normallitermaß bestimmt. (Schwarzpulver 900

bis 980 g/l je nach Sorte, Sprengpulver 1030 bis 1080 g.) Das *spez. Gewicht* wird im Pyknometer mit Alkohol oder Quecksilber, meist im Dichtigkeitsmesser von *Bianchi* (Zeiß-Ikonwerke, Dresden) mit Quecksilber bestimmt. (Spez. Gewicht: zwischen 1.7—1.9.)

*Chemische Beständigkeit.* Beim Erhitzen von Proben im Wägegglas auf 75° darf in 48 Stunden nur unwesentlicher Gewichtsverlust und dürfen keine Anzeichen von chemischer Zersetzung eintreten. (Auszug mit Wasser höchstens ganz schwach sauer.)

*Chemische Analyse.* Feuchtigkeitsgehalt (2 Std. bei 90° trocknen) darf 1% nicht überschreiten. 5 g Pulver werden auf Filter wiederholt mit kleinen Mengen heißen Wassers behandelt bis zur völligen Auslaugung. Im Rückstand der Lösung Salpeteranalyse nach *Schulze-Tiemann* oder *Lunge* (S. 392, 520). Nach Trocknung des Filters wird der Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausgelaut. Rückstand: Kohle. Schwefelbestimmung auch durch Oxydation des Pulvers mit Salpetersäure und Kaliumchlorat und Fällung als Baryumsulfat oder Schmelzen von 5 g fein zerriebenem Pulver mit 5 g Natriumcarbonat, 5 g Kaliumnitrat und 20 g Natriumchlorat und Fällung wie vorher. (Salpeter 65—75%, Schwefel 9 bis 19%, Kohle 15—22%.)

## 2. Nitrocellulose (*Schießbaumwolle und Kollodiumwolle*).

Man erhält je nach Nitrierdauer, Nitriertemperatur und Konzentration der Nitriersäure Nitrocellulosen von verschiedenem Stickstoffgehalt und verschiedenem Viscositätsgrad der aus ihnen hergestellten Lösungen. Nitrocellulosen, die sich fast vollständig in einem Gemisch von 2 Teilen Äther und 1 Teil Alkohol lösen, nennt man Kollodiumwollen. (Stickstoffgehalt: 11—12.4%) Schießbaumwolle löst sich in Aceton (Stickstoffgehalt: 12.8—13.2%.)

*Stickstoffbestimmung.* Man bestimmt den Stickstoffgehalt in dem sorgfältig bei 60—70° getrockneten Material nach *Lunge* (vorherige Auflösung in konz. Schwefelsäure im Wägegglas) oder nach *Schulze-Tiemann* (s. S. 392, 520).

*Feuchtigkeitsbestimmung.* In flachen Glasschalen bei 50°.

*Aschebestimmung.* In der Platinschale durch Eintragen in geschmolzenes, aschefreies Paraffin und gemeinsame Veraschung. Nitrocellulose aus Baumwolle enthält in der Regel weniger, die aus Holzzellstoff etwas mehr als 0.5% Asche. Man kann auch im Porzellantiegel mit aschefreiem Schwefelammon reduzieren, auf dem Wasserbad trocknen und veraschen.

*Calciumcarbonat* mit Salzsäure (0.5 n) 24 Std. digerieren, filtrieren und Gewichts Differenz bestimmen oder 5 g mit 100 cm<sup>3</sup> dest. H<sup>2</sup>O und 25 cm<sup>3</sup> 1/5-n-HCl kochen und zurücktitrieren.

*Wasserlösliche Beimengungen (Salpeterarten).* Erschöpfende Behandlung auf Filter mit heißem Wasser und Bestimmung aus Differenz.

*Löslichkeit.* Unter Löslichkeit versteht man den Gehalt an in Ätheralkohol löslichen Bestandteilen. In einem Meßzylinder von 500 cm<sup>3</sup> schüttelt man 2 g Nitrocellulose mit 200 cm<sup>3</sup> Alkohol, fügt

300 cm<sup>3</sup> wasserfreien Äther zu und schüttelt innerhalb von einigen Stunden mehrfach um. Nach Absitzen über Nacht trennt man von der überstehenden klaren Lösung 250 cm<sup>3</sup> ab, destilliert nach Zusatz von 10 cm<sup>3</sup> Wasser die Hauptmenge ab, spült in eine kleine Glasschale, verdampft zur Trockne und trocknet zuletzt eine halbe Stunde bei 80°. Der Rückstand mal 100 gibt die Löslichkeit in Prozenten an.

*Gelatinierfähigkeit und Viscosität* s. Berl-Lunge und Fachliteratur.

*Chemische Beständigkeit* (s. Beschreibung der Methoden der Stabilitätsprüfungen S. 578).

Bei der qualitativen Prüfung bei 132° soll Nitrocellulose das Lackmuspapier nicht vor Ablauf von 30 Minuten röten und nicht vor Ablauf einer Stunde gelbe Dämpfe abspalten. Bei der quantitativen Prüfung soll 1 g Schießbaumwolle in einer Stunde bei 132° nicht mehr als 2·5 cm<sup>3</sup>, Kollodiumwolle nicht mehr als 2·0 cm<sup>3</sup> NO abspalten.

### 3. Nitroglycerin und verwandte Salpetersäureester.

*Feuchtigkeit.* Fabrikationsfrisches Material soll höchstens 0·5% Wasser enthalten. Bestimmung in flacher Schale im Chlorcalciumexsiccator oder bei 40°.

*Neutralität.* Das Nitroglycerin soll mit Wasser digeriert auf Lackmus neutral reagieren.

*Stickstoffgehalt* (Prüfung auf chemische Reinheit). Bestimmung im Nitrometer nach Lunge. Theorie 18·5%. Technisches Nitroglycerin ergibt 18·3—18·35% N. Die Differenz gegen die Theorie erklärt sich durch einen geringen Gehalt an nitriertem Diglycerin oder Polyglycerinen, bzw. Glycerindinitrat.

*Chemische Stabilität.* Gut ausgewaschenes Nitroglycerin soll getrocknet den sog. Abeltest mit Jodkaliumstärkepapier bei 72° mindestens 10 Min. aushalten, bevor ein braunvioletter Streifen sichtbar wird.

*Nitroglykol* (Äthylenglykoldinitrat) und *Dinitrochlorhydrin* (Monochlorhydrindinitrat) werden ebenso wie Nitroglycerin geprüft. Das letztere wird meist aus einer Mischung von Glycerin und Monochlorhydrin erzeugt und stellt dann ein Gemisch von 80—85% Dinitrochlorhydrin und 20—15% Nitroglycerin dar (Stickstoffgehalt 14·4—14·5%, technisches Nitrochlorin).

*Analyse von Sprengölgemischen.* Kommen obige Sprengöle gemischt vor, so wird ihre Zusammensetzung aus dem spez. Gewicht ermittelt. Die spez. Gewichte der Gemische, in ein Koordinatensystem eingetragen, bilden eine gerade Linie, gestatten also ohne weiteres die Berechnung des Mischungsverhältnisses:

D 20°/4°: Nitroglycerin . . . . .	1·5907
Dinitrochlorhydrin . . . . .	1·5278
Nitroglykol . . . . .	1·4900

Die Zahlen gelten für technisch reine Produkte. Die Pyknometerbestimmung gestattet eine Genauigkeit von weniger als einem Prozent.

#### 4. *Aromatische Nitrokörper.*

Die Trennung der einzelnen Nitrokörper durch Lösemittel ist bei der Ähnlichkeit der Lösungsverhältnisse meist nicht möglich. (Über Erkennung durch Farbreaktionen s. *Berl.-Lunge*.) Man bestimmt meist den Schmelzpunkt bzw. Erstarrungspunkt und den Stickstoffgehalt.

*Stickstoffbestimmung.* Die Kjeldahlmethode (S. 401) gibt bei hochnitrierten Produkten meist keine ganz genauen Werte. Man reduziert nach *Flamand* und *Prager* (*Ber. D. Chem. Ges.* 38, 559) mit Zinkstaub und bestimmt nach dem Prinzip von *Kjeldahl*. Am zuverlässigsten ist eine Bestimmung durch Verbrennung nach *Dumas*.

*Bestimmung freier Säure* in Nitrokörpern durch Digestion mit kochendem Wasser, Abkühlen, Filtrieren und Titration mit Phenolphthalein.

*Pikrinsäure.* Der Erstarrungspunkt soll nicht unter 120° liegen. Erkennung durch starke Färbekraft, intensive und reine Gelbfärbung von Seide und Wolle. Benzolunlösliches bis 0·09%, Schwefelsäure bis 0·05%, Salpetersäure bis 0·004%.

*Dinitrotoluol und Trinitrotoluol.* *Dinitrotoluol* wird in verschiedenen Reinheitsgraden und in Form verschiedener Isomerenmische in der Sprengstoffindustrie verwendet. Es dient auch als Ausgangsprodukt zur Erzeugung des militärisch wichtigen Trinitrotoluols, z. B. als reines 2·4-Dinitrotoluol (Ep. 66/68°). In Sprengstoffgemischen findet man häufig ein Isomerenmisch vom Schmelzpunkt 30—35°.

*Trinitrotoluol.* Für gewerbliche Sprengmittel verwendet man meist ein weniger reines, etwas Dinitrotoluol enthaltendes Trinitrotoluol (Ep. 72—76°). Für militärische Zwecke als Füllmittel benutzt man ein fast chemisch reines 2·4·6-Trinitrotoluol vom Ep. 80·0 bis 80·6°.

*Bestimmung des Erstarrungspunktes.* Man schmilzt eine größere Menge (50—100 g) in einem weiten Reagenzglas oder einer Schale in einem Bad, ohne die Temperatur über 90° steigen zu lassen, entfernt die Wärmequelle und rührt mit Thermometer um. Während des Erstarrungsprozesses steigt die anfangs fallende Temperatur wieder an. Der höchste erreichte Grad ist der Erstarrungspunkt. (Wegen der scharfen Reinheitsanforderungen s. *Berl.-Lunge*, 8. Aufl. Bd. III, S. 1238—1239.)

*Tetranitromethylanilin* (technisch „Tetryl“ bzw. Trinitrophenylmethylnitramin) dient als Sekundärladung in Sprengkapseln und artilleristisch als Initialladung. Schmelzpunkt: 131·5°. Das technisch reine Produkt schmilzt bei 124—128°.

#### 5. *Initialsprengstoffe* (für Zündsätze und Primärladungen in Sprengkapseln).

a) *Knallquecksilber.* Nachweis und Bestimmung durch Auflösen in schwachverdünnter Salzsäure und Fällung mit H<sub>2</sub>S als Quecksilbersulfid.

**b) Bleiazid.** Bestimmung durch Auflösung in verd. Salpetersäure und Bleibestimmung in bekannter Weise. Bestimmung der Stickstoffwasserstoffsäure durch Auflösen wie zuvor und Ausfällen als Silberazid mit gemessener n/10-Silbernitratlösung und Zurücktitrieren der unverbrauchten Normallösung.

### 6. Gewerbliche Sprengmittel.

*Chemische Analyse.* Nach Ermittlung der Feuchtigkeit in flacher Schale im Exsiccator extrahiert man den Sprengstoff (etwa 50—60 g) in einer Hülse im Soxhletapparat mit Äther, evtl. unter Zusatz von etwas Chloroform oder Aceton. Der bei gelinder Wärme in einem Schälchen vom Lösemittel befreite Extrakt enthält das Nitroglycerin (identifiziert durch Explosion eines kleinen Tropfens durch Hammerschlag auf einem Amboß oder durch die Diphenylaminreaktion), evtl. neben Nitrokörpern, oder Nitrokörper, Paraffin, Mineralöl. Der Rückstand enthält die Sauerstoffsalze, Salpeterarten bzw. Chlorate und wird mit warmem Wasser behandelt. In der Lösung werden die Salze nach bekannten Methoden bestimmt. Wettersprengstoffe enthalten neben Ammonsalpeter Alkalichloride. Der wasserunlösliche Rückstand enthält Holzmehl und sonstige verbrennliche Bestandteile, sowie bei gelatinösen Sprengstoffen (Dynamiten und Ammongelatinen) die Kollodiumwolle, die mit Aceton in Lösung gebracht und abgetrennt werden kann. Die Dynamite enthalten Natron- oder Kalisalpeter, die Ammongelatinen Dinitrochlorhydrin neben Nitroglycerin oder Nitroglykol und Nitroglycerin (über Bestimmung s. Nitroglycerin) sowie Ammonsalpeter und Natronsalpeter. Nitroglycerin, welches in den Ammoniten und pulverförmigen Wettersprengstoffen neben Tri- und Dinitrotoluol meist in geringer Menge vorkommt, kann im Extrakt im Lunge-schen Nitrometer bestimmt werden.

*Prüfung auf Verkehrssicherheit* (die Prüfungsart ist dieselbe für Gemische wie auch für chemisch einheitliche Explosivstoffe).

Die Prüfung nach den Vorschriften der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung erstreckt sich auf die Feststellung:

1. der Entzündlichkeit durch Flammenwirkung und Neigung zur Explosion oder Verpuffung beim Abbrennen.
2. der Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkung (Schlag und Reibung).
3. der chemischen Stabilität.

(Näheres Berl-Lunge und Reichsministerialblatt 57. Jg. Nr. 2, S. 7.) Die Anlage C der Eisenbahnverkehrsordnung teilt die Sprengmittel in 2 Gruppen ein: 1. Gruppe (Stückgutklasse) hochhandhabungssichere Sprengmittel, zu denen die meisten aromatischen Nitrokörper und die Ammonsalpetersprengstoffe, auch Ammongelatinen und Wettersprengstoffe gehören, und 2. Gruppe (Waggonklasse), zu der die Dynamitarten und die meisten Chloratsprengstoffe gehören.

Die Sprengstoffe werden auf Grund einer Vergleichsprüfung mit dem zugehörigen Vergleichssprengstoff beurteilt.

Sämtliche Sprengmittel müssen eine Lagerung bei 75° 48 Stunden lang aushalten, ohne in Zersetzung überzugehen, und dürfen bei abwechselnder Feucht- und Trockenlagerung nicht empfindlicher gegen Zündung und mechanische Einflüsse werden.

Die Sprengmittel der ersten Gruppe dürfen außerdem nicht durch die Stichflamme der Zündschnur entzündbar sein, dürfen nicht reibungsempfindlich sein (Knistern oder Knallen beim Reiben sehr kleiner Mengen (0.05 g) im unglasierten Porzellanmörser), müssen beim Einwerfen in eine glühende Eisenschale langsam ohne Verpuffung abbrennen und dürfen beim Brandversuch unter Einschluß in einem Eisenkästchen nicht explodieren.

(Über Ausführung der Proben s. angegebene Literatur.)

Die *Wärmeprobe* auf chemische Stabilität nimmt man mit kleinen Proben von 10 g in lose bedeckten und offenen Wägegläschen vor. Zur Prüfung auf Schlagempfindlichkeit dient der *Fallhammerapparat* in der Einrichtung nach *Kast*. Man prüft mit Gewichten von 2 kg und 10 kg. Unter dem 2-kg-Gewicht detonieren Nitroglycerin bereits bei 4 cm, Dynamite bei 5—10 cm, Chloratsprengstoffe bei 25—30 cm, Ammonite bei 40—50 cm, Pikrinsäure bei 40 cm.

*Verpuffungstemperatur.* Die Verpuffungstemperatur gilt in der Sprengstofftechnik als charakteristisches, leicht bestimmbares Merkmal für die Handhabungssicherheit der Sprengmittel. Zur Feststellung gibt man ganz kleine Proben von 0.1—0.5 g in sturwandige Reagenzgläser, die bei 100° in ein Öl- oder Metallbad (Wood'sche Legierung) eingesetzt werden, dessen Temperatur nunmehr um 20° je Minute gesteigert wird (Schutzscheibe). Folgende Tafel gibt die Verpuffungs- bzw. Zersetzungstemperaturen der wichtigsten Sprengstoffe an:

Sprengstoff	Verpuffungs- temperatur	
Schießbaumwolle . . .	bei 185°	} Detonation
Nitroglycerin . . .	bei 200—205°	
Sprenggelatine . . .	bei 180—185°	
Gelatinedynamit . . .	bei 180—185°	
Pikrinsäure. . . . .	bei 290—300°	} Verpuffung bzw. heftiges Ausbrennen
Trinitrotoluol . . .	bei 285—290°	
Knallquecksilber . . .	bei 160—165°	} Detonation
Bleiazid . . . . .	bei 327°	
Ammonite . . . . .	oberhalb 220°	} Zersetzung unter Aufschäumen, keine Verpuffung
Chloratite . . . . .	bei 220—240°	

*Stabilitäts- bzw. Wärmeproben.* Zu den wichtigsten chemisch-technischen Prüfungen diejenigen, die Aufschluß darüber geben, ob und in welchem Maße ein Sprengstoff Neigung zur Selbstzersetzung bei der Lagerung zeigt. Zu den ältesten heute noch in Gebrauch befindlichen gehört die Wärmeprobe nach *Abel*, der sog. *Abeltest*, der darauf beruht, die ersten Spuren sich abspaltender

Stickoxyde beim Erhitzen durch Verfärbung eines Jodkalium- oder Jodzinkstärkepapieres anzuzeigen. Er wird hauptsächlich angewendet auf Salpetersäureester oder Sprengstoffe, die solche enthalten, also Nitroglycerin, rauchschwache Pulver, Dynamite bzw. Nitroglycerinsprengstoffe, während er für aromatische Nitrokörper im allgemeinen ohne Bedeutung ist. Man erwärmt die Probe (2—2.5 g) in einem Reagenzglas im Wasserbad mit gleichtief eintauchendem Thermometer auf 72° oder 80°, wobei ein an einer Platindrahtöse hängender mit feuchtem Strich von Glycerinlösung überzogener Jodkaliumstärkepapierstreifen im verschlossenen Gläschen 2 cm über dem Rand des Bades endet. Man vermerkt die Zeit, nach der am Rande der feuchten Zone des Streifens eine leichte braunviolette Verfärbung eintritt.

Eine sehr zuverlässige Beurteilung der chemischen Stabilität eines Explosivstoffes oder Sprengstoffes gewährt im allgemeinen die von der Deutschen Eisenbahnverkehrsordnung (Prüfungsbestimmungen für die nach Anlage C der E.V.O. zu befördernden Gegenstände) geforderte W ä r m e p r o b e bei 75° C, wonach Proben von jeweils 10 g in teils offenen, teils lose verschlossenen Wäggläschen ununterbrochen 48 Stunden auf 75° erwärmt werden, wobei keine wesentliche Gewichtsverminderung, keine Anzeichen einer chemischen Zersetzung und vor allem keine sauren Dämpfe auftreten dürfen, abgesehen von schwach saurer Reaktion. Die Erfahrung und entsprechende Parallelversuche mit geeigneten Sprengstoffen bei gelinderen Temperaturen (z. B. 50° oder 35°) über entsprechend längere Zeitabschnitte (Wochen und Monate) haben gelehrt, daß Sprengstoffe, die obigen Bedingungen bei 75° nicht genügen, auch bei Temperaturen, wie sie praktisch bei der Lagerung vorkommen können, keine genügende chemische Haltbarkeit aufweisen.

P r o b e b e i 132° u n d n a c h B e r g m a n n - J u n k. Von besonderer Wichtigkeit für Nitrocellulosen und rauchschwache Pulver ist die Erhitzungsprobe in langen Glasrohren im Xylobad bei 132°, bei deren qualitativer Ausführung (mit 2.5 g) innerhalb einer Stunde keine sichtbaren nitrosen Gase (gelbe Dämpfe) sich abspalten dürfen. Bei der quantitativen Ausführung nach B e r g m a n n - J u n k erhält das Glasrohr einen mit dest. Wasser gefüllten Aufsatz, der so eingerichtet ist, daß die entweichenden Gase das Wasser passieren, wobei saure Dämpfe absorbiert werden. Nach Beendigung der 2stündigen Erhitzung wird das Rohr mit Wasser ausgespült und nach Filtration in einem aliquoten Teil der vereinigten Flüssigkeiten nach Oxydation mit Permanganat eine Bestimmung der abgespaltenen Stickoxyde nach S c h u l z e - T i e m a n n vorgenommen. Stabile Schießbaumwolle soll stündlich nicht mehr als 2.5 cm<sup>3</sup> NO per 1 g abspalten.

### E. Sprengtechnische Bewertung der Sprengmittel (Sprengkraft und Brisanz).

Die sprengtechnische Bewertung der Sprengmittel, d. h. die Vorausbestimmung ihrer Arbeitsleistung und Wirkungsweise beruht teils auf theoretischer Grundlage, teilweise erfolgt sie durch Versuche.

Das Produkt aus der bei der explosiven Umsetzung erzeugten Gas- und Wärmemenge (Berthelots charakteristisches Produkt) liefert allein noch keinen Maßstab für die maximale Arbeitsfähigkeit und Wirkungsweise eines Sprengmittels. Nur gleichartige, chemisch und physikalisch sehr ähnliche Sprengstoffe sind auf Grund dieses Produktes vergleichbar. Die chemische Umsetzungsgleichung vermittelt zunächst die Kenntnis der entbundenen Gas- und Wärmemenge und gestattet alsdann mit Hilfe der mittleren spez. Wärme der Explosionsprodukte die theoretisch erreichbare Höchsttemperatur (Explosionstemperatur) zu berechnen, und somit den Druck, den die Explosionsgase bei dieser Temperatur in einem gegebenen Raume ausüben. Den Druck, den die Explosionsprodukte der Gewichtseinheit des Sprengstoffes bei der Explosionstemperatur in der Raumeinheit ausüben, nennt man den spez. Druck bzw. die spez. Energie ( $f$ ). Für den bei der Anwendung des Sprengmittels tatsächlich entstehenden Höchstdruck<sup>1)</sup> und somit für die praktische Auswirkung der verfügbaren Energiemenge sind zwei weitere wichtige Faktoren maßgebend, der Raum, den der Sprengstoff einnimmt, sein Volum bzw. seine Dichte ( $d$ ) und ferner die Geschwindigkeit der explosiven Umsetzung, die Detonationsgeschwindigkeit ( $v$ ). (Von dem für die Gase verfügbaren Raum geht für eine exakte Berechnung des möglichen Höchstdruckes noch das sog. Covolum ab, d. h. der Raum, über den hinaus die Gase nicht zusammendrückbar sind. Mangels genauer Kenntnis wird bei schematischen Vergleichsberechnungen diese Größe gewöhnlich vernachlässigt.) Das Produkt aus obigen drei Faktoren, spez. Energie, Dichte und Detonationsgeschwindigkeit, pflegt man nach Kast den Brisanzwert ( $B = f \cdot d \cdot v$ ) zu nennen. Soweit die verfügbaren empirischen Methoden, die brisante, d. h. zertrümmernde Wirkung eines Sprengstoffes darzustellen vermögen, hat die Praxis die Richtigkeit obiger Brisanzformel vielfach bestätigt.

Der rein theoretischen Vorausberechnung ist von obigen charakteristischen Größen für die meisten Sprengmittel nur der Energieinhalt, d. h. die spez. Energie, zugänglich, während die kubische Dichte in einfacher Weise empirisch bestimmt und die Detonationsgeschwindigkeit unter Bedingungen, die denen der praktischen Anwendung möglichst angenähert sind, nach bewährten Methoden gemessen wird.

Die Stufen dieser Berechnung sind folgende:

1. Berechnung der Explosionsprodukte auf Grund der chemischen Zusammensetzung und der Umsetzungsgleichung, z. B. für Nitroglycerin:  $4 \text{C}^3\text{H}^5\text{N}^3\text{O}^9 = 12 \text{CO}^2 + 10 \text{H}^2\text{O} + 6 \text{N}^2 + \text{O}^3$ . Sprengstoffgemische zerlegt man nach Hundertteilen in die Elemente und errechnet die Umsetzungsprodukte ebenfalls nach Hundertteilen für 1 kg.

2. Berechnung der Explosionswärme aus der Summe der Bildungswärmen der Endprodukte der Explosion, vermindert um die Summe der Bildungswärmen des oder der Ausgangsprodukte. Die aus den bekannten Bildungswärmen für konstanten Druck erhaltene

<sup>1)</sup> bzw. die Intensität des Druckstoßes oder der Stoßwelle.

Zahl ist auf konstantes Volum umzurechnen, da der Sprengstoff im eigenen Volum detoniert. ( $Q_v = Q_p + 0.57 n$ ;  $n$  = Zahl der gasförmigen Moleküle.)

3. Berechnung des sog. normalen Gasvolums für 0° und 760 mm Druck, unter Einschluß von Wasserdampf.

4. Berechnung der Explosionstemperatur:  $t = Q/c$ , wobei  $Q$  die Explosionswärme und  $c$  die mittlere spez. Wärme der Explosionsprodukte ist. Der Wert für  $c$  ist stets mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet, da die Dissoziation der Gase bei den betreffenden sehr hohen Temperaturen und Drucken unbekannt ist, und auch die spez. Wärmen sich mit der Temperatur erheblich ändern und nur durch Interpolation oder bei sehr hohen Temperaturen Extrapolation ermittelt werden können.

5. Der spez. Druck ergibt sich nunmehr aus Temperatur und normalem Gasvolumen nach den Gasgesetzen.

#### *Praktische Methoden zur Bestimmung der Leistung und des allgemeinen sprengtechnischen Verhaltens der Sprengmittel.*

Zur Charakterisierung der Leistung und des allgemeinen sprengtechnischen Verhaltens eines Sprengstoffes dienen folgende Prüfungen:

1. Ermittlung der Detonationsfähigkeit (Detonationssensibilität);
2. Bestimmung der Detonationsübertragung;
3. Bestimmung der Bleibblockausbauchung nach Trauzl (Energieinhalt);
4. Bestimmung des Stauchwertes nach Kast oder Heß (sog. Brisanzprobe);
5. Ermittlung der kubischen Dichte (bei gewerblichen Sprengmitteln Patronendichte);
6. Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit.

Zu 1. Die ausreichende Detonationsfähigkeit und der Grad der Detonationsempfindlichkeit wird durch die Feststellung ermittelt, mit welcher der handelsüblichen Sprengkapselnummern eine Patrone des Sprengstoffes freiliegend ohne Einschluß zur vollen Detonation gelangt.

Zu 2. Charakteristisch für die praktische Brauchbarkeit ist ferner die Feststellung, auf welche Entfernung eine mit Sprengkapsel gezündete Patrone die Detonation auf eine zweite, in der Längsachse zur ersten liegende Patrone überträgt. Diese Entfernung ist vom Patronendurchmesser abhängig. Bei 30 mm Durchmesser gilt ein Abstand von mindestens 20 mm als ausreichend.

Zu 3. Zur Ausführung der sog. Bleibblockprobe nach Trauzl (s. Fig. 1) bedient man sich eines Zylinders aus reinem Weichblei von 20 cm Höhe und 20 cm Durchmesser, der mit einer zentralen Bohrung von 25 mm Weite und 125 mm Tiefe (Inhalt: 61 cm<sup>3</sup>) versehen ist, die beim Guß durch einen entsprechenden Dorn in der Gießform ausgespart wird. Man formt aus 10 g Sprengstoff eine kleine zylindrische Patrone mit Hilfe einer kleinen Hülse aus Zinnfolie von 24 mm Durchmesser, drückt zentral eine mit elektrischem

Zünder und Zünddraht versehene Sprengkapsel Nr. 8 in die Patrone, die man mit einem halbzyylinderförmigen Holzstäbchen von gleichem Durchmesser mit Aussparung für die Leitung behutsam auf den Boden der Bohrung des Bleizylinders hinabdrückt, worauf man die Bohrung völlig mit feingesiebttem trockenem Seesand unter Rütteln des Blockes ausfüllt. Nach Abtun des Schusses mißt man die entstandene birnenförmige Ausbauchung mit Wasser aus und bezeichnet die erhaltene Zahl in Kubikzentimetern nach Abzug von  $61 \text{ cm}^3$  für den anfänglichen Hohlraum und evtl.  $20 \text{ cm}^3$  für die Wirkung der Sprengkapsel als Nettoausbauchung des Sprengstoffes. Das Blei soll eine Temperatur von  $15\text{--}20^\circ \text{C}$  haben. Kältere Blöcke geben niedrigere Werte, wärmere zu hohe Werte. Zu beachten ist ferner, daß die Werte nicht proportional mit der angewandten Gewichtsmenge des Sprengstoffes ansteigen, sondern in steilerer Kurve, weshalb man Sprengstoffe mit weit auseinanderliegenden Werten nicht auf Grund der Ausbauchung von  $10 \text{ g}$  hinsichtlich ihrer Sprengleistung miteinander vergleichen darf. Zu diesem Zwecke ist es notwendig, die Leistung verschiedener Sprengstofftypen auf die gleiche Beanspruchung des Bleiblockes zu beziehen und diejenige Gewichtsmenge eines jeden Sprengstoffes zu ermitteln, die eine bestimmte mittlere Ausbauchung, z. B.  $300 \text{ cm}^3$  netto ergibt. Rechnet man alsdann auf  $10 \text{ g}$  um, so erhält man die sog. „korrigierte Bleiblockausbauchung“. Diese korrigierten Bleiblockausbauchungen der verschiedenen Sprengstoffe sind weitgehend ihren spezifischen Drucken proportional, da die Dichte fast ohne Einfluß ist und sich nur insoweit geltend macht, als durch etwaige Kompression die Detonationsempfindlichkeit und damit Anfangsgeschwindigkeit vermindert wird, während die Detonationsgeschwindigkeit zwar an sich nicht ohne Einfluß auf das Resultat ist, die für die wahre Brisanz

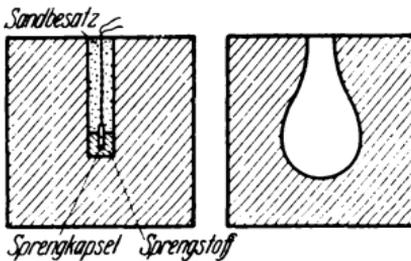


Fig. 1.

maßgebende maximale Geschwindigkeit aber bei dieser Probe nicht zum Ausdruck gelangt, vielmehr die bei der kleinen Sprengstoffmenge erzielten Anfangsgeschwindigkeiten weitgehend einander angeglichen sind. Die Bleiblockausbauchung nach Trauzl ist also nicht, wie früher vielfach angenommen und behauptet wurde, ein Maßstab für die Brisanz des Spreng-

stoffes, sondern lediglich ein **E n e r g i e a u s d r u c k**, als solcher aber sehr wertvoll für die Beurteilung der Sprengleistung der meisten Sprengstoffe.

**Zu 4. Beim Kastschen Stauchapparat**, dem sog. Brisanzmesser (s. Fig. 2) sitzt auf dem konischen Metallklotz a ein hohler Stahlzylinder b, in den der schwere Stahltempel c saugend eingepaßt ist. Der Stempel trägt eine  $320 \text{ g}$  schwere,  $20 \text{ mm}$  dicke Nickelstahlplatte d, die noch von 2 runden  $4 \text{ mm}$  dicken Bleiplatten

geschützt wird. *e* ist ein genau zentrierter weicher Kupferzylinder von 10 mm Durchmesser und 15 mm Höhe, wie er zum Messen des Gasdruckes in Geschützen dient. Auf die Mitte der Bleiplatten wird die Patrone von 80 mm Höhe und 30 mm Durchmesser aufgesetzt, die, um die verschieden große Sensibilität der verschiedenen, ohne starken Einschluß, meist nur in einer dünnen Blechhülse, abgeschossenen Sprengstoffe auszugleichen, mit 10 g gepreßter Pikrinsäure kräftig initiiert wird. Die Pikrinsäurepatrone ihrerseits wird mit Kapsel 8 elektrisch oder mit Zündschnur gezündet.

Die Höhendifferenz des Kupferzylinders vor und nach dem Schuß, auf Hundertstel Millimeter genau ausgemessen, nennt man *Stauchung*.

Der Apparat von *K a s t* bedingt einen relativ erheblichen Verschleiß an Material, weshalb die Sprengstoffabriken vielfach die hinsichtlich Genauigkeit gleichwertige Methode von *H e ß* bevorzugen, wonach auf einen Bleizylinder von 40 mm Durchmesser und 65 mm Höhe unter Zwischenschaltung von ein oder zwei Stahlplatten gleichen Durchmessers und von 4 mm Dicke, die den Bleiblock vor Zerreißen schützen, eine Patrone von ebenfalls 40 mm Durchmesser und 100 mm Höhe bzw. auch 100 g Gewicht aufgesetzt wird, die mit Kapsel 8, evtl. auch wie oben gezündet wird. Der Bleiblock wird pilzförmig zusammengestaucht und die Höhendifferenz wie oben mit Stauchwert bezeichnet.

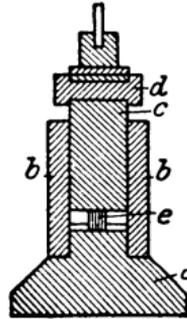


Fig. 2.

Auch diese Methode zeigt den Charakter eines Sprengstoffes nur von einer Seite und gestattet nur, Sprengstoffe ähnlicher Dichte und ähnlicher Energie miteinander zu vergleichen, und zwar weil die vorhandene Energiemenge nur sehr unvollkommen zum Ausdruck gelangt, und die Wirkung der über der zu stauchenden Fläche detonierenden Sprengstoffteile mit dem Quadrate der Entfernung von ihr abnimmt, die Dichte mithin in quadratischer Funktion wirksam ist. Da für die praktische Brisanz eines Sprengstoffes, der unter allseitigem Einschluß detonierte, alle Faktoren in gleicher Funktion wirksam sind, kann auch diese Methode nicht als vollgültige Brisanzmessung angesehen werden, vielmehr ist das von ihr vermittelte Bild der Brisanz nur für sog. Auflegeschüsse gültig.

**Zu 5.** Die kubische Dichte, die die Ladedichte im Bohrloch entscheidend beeinflußt, wird in einfachster Weise aus dem ausgemessenen Volum und dem Gewicht einer Patrone berechnet.

**Zu 6.** Die maximale Detonationsgeschwindigkeit ist für jeden Sprengstoff eine charakteristische Größe, wobei jedem Verdichtungsgrad verdichtbarer, z. B. pulverförmiger Sprengstoffe eine besondere Maximalgeschwindigkeit zukommt, die mit höherer Dichte zunimmt. Der Detonationsvorgang kann aber auch mit geringerer Geschwindigkeit ablaufen, und es ist eine Frage der Sensibilität des einzelnen Sprengstoffes, unter welchen Bedingungen die maximale Geschwindigkeit erreicht wird. Maßgebend hierfür sind folgende Faktoren der Versuchsanordnung:

Stärke der Initialzündung,  
Stärke des Einschlusses,  
Durchmesser der Sprengstoffsäule.

Zur Bestimmung stehen direkte Methoden, die auf dem Prinzip des Chronographen beruhen und verhältnismäßig umfangreiche Apparaturen erfordern, zur Verfügung neben der sehr einfachen und genauen indirekten Methode von *Da utriche*, die zur Ausführung einer sog. detonierenden Zündschnur von bekannter nach einer direkten Methode gemessener Geschwindigkeit bedarf. Zur Verwendung gelangt heute nur noch die sog. Niperythpräzisionszündschnur (enthaltend eine gepreßte Füllung von Nitropenterythrit in Guttaperchahülle mit 7200 m Geschwindigkeit per Sek., geliefert von der Zündhütchenfabrik Troisdorf der Dynamit A.G.).

Der Sprengstoff wird mit seiner praktisch angewendeten Dichte in ein Stahlrohr von 32 oder 40 mm lichter Weite und 40—60 cm Länge gestopft, das an einem Ende zugeschweißt ist und am anderen Ende eine Schraubkappe trägt, die eine Bohrung zur Aufnahme der Sprengkapsel enthält. An zwei Stellen führt man durch Bohrungen mit oder ohne Vermittlung von weiteren Sprengkapseln die Enden einer detonierenden Zündschnur von 1 m bis 1·50 m Länge in die Sprengstoffsäule hinein. Die Zündschnur wird schleifenförmig mit ihrem mittleren Teil über eine Bleiplatte von 3—4 mm Dicke, 6 cm Breite und etwa 30 cm Länge geheftet und die Mitte der Zündschnur genau markiert (s. Fig. 3). Die detonierende Sprengstoffsäule bringt nun die beiden Zündschnurenden zu zwei kurz aufeinanderfolgenden Zeitpunkten zur Detonation, wodurch eine Rinne in die Bleiplatte gegraben wird. An der Stelle hinter der Zündschnurmitte, wo die von beiden Seiten kommenden Detonationswellen zusammentreffen, entsteht eine kumulierte Wirkung bzw. eine Vertiefung in der Rinne mit deutlicher Markenbildung. Die Entfernung der Marke von der Zündschnurmitte ( $n$ ) wird auf 0·1 mm genau gemessen.

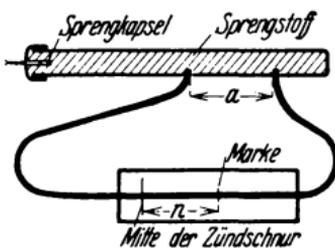


Fig. 3.

Ist  $a$  der Abstand der Zündschnurenden (z. B. 10 oder 20 cm),  $v^0$  die gesuchte Geschwindigkeit des Sprengstoffes und  $v^z$  die bekannte Geschwindigkeit der Schnur, so findet man nach einer einfachen Überlegung die gesuchte Geschwindigkeit nach der Formel:

$$v^0 = v^z \cdot a/2n.$$

(Die Bestimmung kann nur in einer Sprenggrube, die die Umgebung

gegen Splitterwirkung sicher schützt, ausgeführt werden. Stahlrohr, Zündschnur und Bleiplatten werden gut mit feinem Sand abgedeckt.)

Zum Schluß mag eine Zusammenstellung der wesentlichen sprengtechnischen Daten einiger wichtiger Sprengstoffe gemäß obigen Erläuterungen zur besseren Anschaulichkeit dienen:

Übersicht.

Sprengstoff	Explosions- wärme Kal/kg	Explosions- temperatur °C	Normales Gas- volumen l/kg	Spez. Energie kg/cm <sup>2</sup>	Bleibblock- ausbauchung, per 10 K korrigiert	Quotient 4/5	Prakt. Dichte	Detonations- geschwindigkeit m/sec	Brisanzwert
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pikrinsäure. . .	1000	3230	675	8950	298	30·0	1·69	7100	107400
Trinitrotoluol.	950	2820	690	8080	280	29·0	1·57	6700	85000
Schießbaum- wolle . . .	1025	3100	765	9765	342	28·8	1·30	6300	79975
Nitroglycerin .	1485	4280	715	13160	465	28·3	1·60	7700	162150
Sprenggelatine	1545	4710	712	13420	480	28·0	1·55	7700	160000
Gelatine- Dynamit . .	1281	3940	603	9616	350	27·5	1·53	6350	93400
Ammonit 1 . .	918	2710	898	10135	360	28·1	1·01	4850	49650
Chloratit 3 . .	960	4220	483	6580	225	29·2	1·30	3350	28650
Wetter-Deto- nit B . . .	546	1860	763	6160	229	27·0	1·05	3100	20000

## IV. Industrien organischer Stoffe.

### Fette, Wachse, Harze, Bitumina.

Von Dr. Lüdecke.

Die Analyse der in dieser Gruppe zusammengefaßten Rohstoffe und der hieraus erzeugten Produkte erstreckt sich lediglich auf Identifizierung und Feststellung der Reinheit bzw. Mischungsverhältnisse der Fette usw. Die nachstehenden Angaben dienen der Erzielung einer möglichst hohen Genauigkeit der Arbeitsmethoden, soweit dies auf gedrängtem Raum durchführbar. Bezüglich eingehendere Ausführungen sei auf die von der „Wizöff“ herausgegebenen „Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachs-Industrie“ verwiesen.

Zur Beurteilung Durchschnittsprobe besonders wichtig. Systematisch gezogene Proben vermischen oder verschmelzen.

Zur näheren Untersuchung der Rohwaren nur die von Wasser und sonstigen Fremdkörpern befreite Substanz heranziehen. Reinigung geschieht durch Trocknen und Klären oder Filtrieren des flüssigen oder durch geeignete flüchtige Lösungsmittel in filtrierbaren Zustand überführten und vom Lösungsmittel wieder befreiten festen Körpers. Bei Vorreinigung gleichzeitig Wassergehalt und Verunreinigung quantitativ ermitteln.

### Allgemeine Prüfungsmethoden.

**Wassergehalt.** Qualitativ durch Auftreten von Schaum und kondensierten Wassertröpfchen bei Erhitzen im Reagensglase. Blaue Färbung zugesetzten entwässerten Kupfersulfats. Durch Wassergehalt hervorgerufene Trübung durch schwaches Erwärmen klären. Bei leichten Ölen trennt sich Wasser scharf von darüber befindlichem Öl. Ätherische Öle enthaltende Fettgemische und Wachse mit entwässertem Glaubersalz verschmelzen und durch Warmwassertrichter filtrieren.

Quantitativ bei nicht flüchtigen Fetten usw. Trocknen von 2 bis 10 g Substanz unter Umrühren bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, evtl. unter Zusatz eines Saugkörpers. Bei Anwesenheit leicht flüchtiger Fettsäuren, ätherischer Öle o. dgl. durch Destillation mit Toluol, Xylol und Bestimmung des übergelassenen Wassers. Indirekt aus der Differenz nach Feststellung aller übrigen Bestandteile (Gesamtfett usw. und Verunreinigungen). Abtreiben der flüchtigen Fettsäuren, ätherischen Öle usw. durch Wasserdampfdestillation.

**Fremde Bestandteile.** Mechanische Verunreinigungen (Trüb-  
stoffe, Pflanzenteile, Schmutz) durch Auflösen des Fettes usw. in geeigneten Lösungsmitteln (unter 80° restlos destillierbarem Petroläther, Chloroform, Benzol) und Filtrieren. Rückstand bei 105° trocknen. Bei festen Wachskörpern, Harzen und Pechen das feingepulverte, in Patrone eingeschlagene Material mit niedrig siedendem Benzol oder Alkohol im Extraktionsapparat bis zur Farblosigkeit des Extraktionsmittels ausziehen, Extraktionshülse trocken und zurückwägen. Auf von der Raffination herrührende Mineralsäuren oder Seifengehalt nach Ausschütteln mit warmem Wasser durch Indikator oder Fällungsreaktion prüfen. Freies Alkali nach Ausziehen mit Alkohol und quantitativ durch Titration ermitteln, ätherische Öle durch Destillation mit Wasserdampf. Schleim- und Eiweißstoffe bei flüssigen Fetten durch Erhitzen bis 250°, wodurch sich diese flockig ausscheiden, quantitativ durch Abfiltrieren der Ausscheidungen und Nachwaschen des Rückstandes mit Petroläther.

Mineralische Verunreinigungen (Kalk- und Metallseifen, Alkalien, Metalle, Silikate u. a. m.) und Beschwerungsmittel durch Veraschen der Originalsubstanz, anfangs durch Abbrennen unter Glasrichter zum Auffangen hochgerissener Kohleteilchen, später durch Glühen über starker Flamme oder Veraschen des Ätherunlöslichen. Bei schwer brennbarer Kohle befeuchten mit Wasserstoffsuperoxyd oder kurzes Glühen vor dem Gebläse unter Zufuhr von Sauerstoff. Bei größerer Veraschungsprobe Hauptfettmenge durch eingetauchten aschefreien Docht (Filterpapier) abbrennen. Wasserlösliche Bestandteile durch Analyse des wässrigen Auszuges, hergestellt durch Ausschütteln der Originalsubstanz mit warmem destilliertem Wasser und Ätherzusatz zwecks besserer Trennung der Emulsion im Scheidetrichter und Filtrieren der wässrigen Schicht durch angefeuchtetes Filter. Nachweis von Chlor, Schwefel, Brom, Jod, Stickstoff, Phosphor, Mineralsäuren, Metalloxyden usw. durch Elementaranalyse.

Ungebundene Alkalisalze durch Abdampfen des wässerigen Auszuges oder titrimetrische Bestimmung. Seifen durch Zersetzen des Ätherunlöslichen mit verdünnter Salzsäure. Abgeschiedene Fettsäuren dem Gesamtfett- usw. Gehalt zurechnen. Seifenbasis im salzsauren Auszuge bestimmen.

Organische Zusätze aus Differenz nach Veraschen der Fremdstoffe. Stärkehaltige Substanz, Zucker, usw. im wässerigen Auszug des Ätherrückstandes.

Gesamtfett- usw. Gehalt durch Vermischen (evtl. nach Aufschmelzen) mit der 5fachen Menge eines trockenen Lockerungsmittels (ausgeglühter Sand, Asbest, extrahierte Zellulose, bei stark wasserhaltiger Substanz mit gebranntem Gips) und Ausziehen im Extraktionsapparat mit Petrol-, Äthyläther oder sonst geeigneten Lösungsmittel. Bestimmung der hierin löslichen Nichtfettstoffe. Flüssige Fette nur in Äther lösen und filtrieren, eventuell nach Vorbehandlung mit verdünnter HCl und Ausäthern des Sauerwassers. Filtrückstand mit heißem Äther bis zur Erschöpfung nachwaschen.

Unverseifbare Fett- usw. Substanz. Überführung der Fett- usw. Säuren in ätherunlösliche Verbindungen durch Verseifen der Gesamtfett- usw. Substanz mit alkoholischer KOH (bei Hartwachsen vorherige Auflösung in Benzol oder Xylol) auf dem Wasserbade oder über direkter Flamme am Rückflußkühler, Abdunsten des Alkohols (Benzols, Xylols), Verdünnen der Seife mit Wasser (Menge wie angewandte Lauge), mehrmaliges Ausschütteln mit Petroläther im Scheidetrichter. Nachwaschen der vereinigten Auszüge mit 50%igem Alkohol zur Entfernung mitgerissener Seife oder Alkalireste bis zur Neutralisation, eventuell unter Zusatz von etwas 10%iger Kochsalzlösung zwecks besserer Trennung und Abdunsten des isolierten Petrolätherauszuges in gewogener Schale. An Stelle der Ätherausschüttlung Extraktion des getrockneten und durch Füllmittel gelockerten Seifengemisches im Soxhletapparat. Bei Wachsen mit schwer löslichen Alkoholen Seifenlösung mit Essigsäure neutralisieren und mit BaCl<sup>2</sup> oder Bariumacetat ausfällen. Niederschlag mit Sand verreiben, trocknen und mit Petroläther extrahieren. Bei Gegenwart flüchtiger Stoffe vorherige Entfernung durch Wasserdampfdestillation oder Abdunsten (Trockenverlustbestimmung) bei Abwesenheit von Wasser und flüchtigen Fettsäuren.

Gesamtfettsäuren (Gs.). Nach Abscheiden des Unverseifbaren, Waschwässer und Seifenlösungen vereinigen und zur Entfernung des Alkohols eindampfen, Fettsäuren mit verdünnter HCl ausscheiden, mit Äthyläther bis zur Erschöpfung ausschütteln, Ätherextrakt eindunsten und abblasen und bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Abscheidung der petrolätherunlöslichen Oxysäuren durch Aufnahme des Ätherextraktes mit Petroläther und Filtration. Differenz zwischen Gesamtfett und der Summe von unverseifbarer Fettsubstanz und Gesamtfettsäuren ergibt Neutralfettgehalt.

Ermittlung der Natur des verseifbaren Fett- usw. Gemisches in den aus der Seife abgeschiedenen und gründlich gewaschenen Fett- usw. Säuren. In diesen, bzw. bei völliger Ver-

selfbarkeit der Probe in der Originalsubstanz, Ermittlung der Kennzahlen und sonstigen Werte entsprechend der in den besonderen Abschnitten aufgeführten Analysengänge und Vergleich mit den Angaben der angehängten Tabellen. Feststellung charakteristischer Merkmale durch qualitative Reaktionen sowie Prüfung im Zeißschen Stufenphotometer.

1. Äußere Beschaffenheit. Aggregatzustand, Struktur, Aussehen, Färbung, Fluoreszenz, Geruch, Geschmack, Härte, Verhalten beim Erhitzen.

2. Spezifisches Gewicht. Bei flüssigen Fetten, Wachsen und Bitumina mit Aräometer, Pyknometer oder statischer Waage bei 15°, festen Fetten usw. bei 100°. Bei festen Wachsen und spezielchen Bitumina durch Schwimm-Methode luftfreier, getrockneter Wachs- usw. Kugeln in wässrigem Alkohol, bei Harzen und Pechen in Salzlösungen.

3. Schmelz-, Erstarrungs-, Erweichungs- oder Tropfpunkt: Fette, Wachse und feste Kohlenwasserstoffe durch Kapillarrohrmethode oder besondere Erstarrungspunkt-Bestimmungsapparate (Dalikan, Shukoff, Finkener) bzw. Verfahren (Titerest) durch Bestimmung der Schmelzwärme beim Erstarren sowie am rotierenden Thermometer, Harze, und Bitumina nach Methode Kraemer-Sarnow oder Klinger (Fließ- und Eindringungstest), Tropfpunkt mit Ubbelohde-Thermometer.

4. Konsistenzzahl. Bestimmung der Einsinkungszeit eines beschwerten Stabes nach Methode Kissling. (Für Maschinenfette.)

5. Zähigkeit. Bestimmung der Auslaufzeit im Englerschen Viskosimeter. (Für Ölprüfungen.)

6. Kältepunkt. Feststellung des Übergangs des flüssigen in den salbenförmigen Zustand mit Hilfe von Kältemischungen.

7. Flamm- und Brennpunkt. Bei Mineralölen und Destillaten durch Abelschen Petroleumprober oder Pensky-Martens-Apparat, bzw. offenen Tiegel nach Marcusson.

8. Brechungsvermögen. Ermittlung der Identität und Reinheit von Ölen und festen Fetten mit hoher Refraktometerzahl im Abbéschen Refraktometer, für Butter- und Schmalzprüfungen im Zeißschen Butter-Refraktometer.

9. Optisches Drehungsvermögen. Zur Reinheitsbestimmung von Terpentinöl und Harzölen im Polarimeter.

10. Löslichkeit. Bestimmung des Lösungsvermögens in flüchtigen Verdünnungsmitteln (Alkohol, Äthyläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigsäureanhydrid, Aceton, Benzol, Benzin, chlorierten und hydrierten Kohlenwasserstoffen, Chlorderivaten des Benzols, Äthans, Äthylens und Glycerins, Anilin, alkoholischer und wässriger Kalilauge).

#### Chemische Prüfungsmethoden.

Zur Ermittlung der Mengenverhältnisse der in einem Fett usw. enthaltenen Säuren u. a. m. sowie zur allgemeinen Identifizierung und Qualitätsbestimmung dienen nachfolgende Kennzahlen, die

an der vorgereinigten Probe zu bestimmen sind. Bei Beschaffenheits- und Gehaltsprüfung Umrechnung auf Originalsubstanz.

11. Säurezahl. Zur Bestimmung der freien Fettsäuren in 1 g Fett- usw. Substanz durch Ermittlung der zur Sättigung benötigten mg KOH. Etwa 2—5 g (bei Fetten usw. mit geringem Gehalt an freien Säuren 5—10 g, bei dunkelfarbigem Wachs körnern 1—2 g) je nach Färbung in 50—100 ccm neutralisiertem Benzolalkohol 2 : 1 (bei Wachsen Xylol allein) durch Erwärmen im Erlenmeyerkolben lösen und nach Zusatz von einigen Tropfen 2%iger Phenolphthaleinlösung (bei dunkler Lösung 2 ccm einer 2%igen alkoholischen Lösung von Alkaliblauf 6 B oder Thymolphthalein in großem Erlenmeyerkolben bzw. mit Ansatzrohr oder verengter Ausbuchtung versehenem Titriergefäß) mit n/2 alkoholischer KOH bis zum auch nach nochmaligem Erwärmen (bei Wachsen kurzem Aufkochen) bleibenden schwachen Farbenumschlag titrieren (bei Harzen Zusatz gesättigter NaCl-Lösung und Titration mit wässriger n/2 NaOH). Anzahl der für 1 g Substanz verbrauchten mg KOH = S.-Z.

$$\text{S.-Z.} = \frac{0.028 \cdot \text{ccm } n/2 \text{ KOH} \cdot 1000}{\text{g Substanz}}$$

Frische Öle und Fette sind säurefrei, daher meist nur direkte Bestimmung der Verseifungszahl. Säurezahl steigt durch Alter und Ranzidität (tierische Fette) sowie durch Zusatz freier Fettsäuren oder von Harz. Bei reinen Fettsäuren S.-Z. = Neutralisationszahl.

12. Äther-Zahl (Ester-Zahl, E.-Z.). Zur Bestimmung des Gehaltes an Triglyceriden und Fettsäureestern durch Ermittlung der zur völligen Verseifung der neutralen Ester in 1 g Fett- usw. Substanz benötigten mg KOH. Von Bestimmung der Säure-Zahl herrührende neutralisierte Lösung mit 25—50 ccm n/2 alkoholischer KOH versetzen und  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade (bei Wachs mehrere Stunden über direkter Flamme auf dem Drahtnetz) unter Zusatz von Tonsplittern oder Stäbchen zur Verhütung des Siedeverzuges am Rückflußkühler (bei schwer verseifbarer Substanz Aufsatz eines kleinen Soxhletextraktionsapparates!) kochen. Hierauf unverbrauchte Lauge mit n/2 HCl zurücktitrieren. Bei auftretender Trübung Alkohol zugeben. Nach beendeter Titration noch einige Minuten zur Aufnahme der von den Wandungen des Kolbens absorbierten Lauge oder Seife aufkochen. Bei schwer verseifbaren Wachsen und in heißem Alkohol nicht löslichen Mischungen von Fetten und Kohlenwasserstoffen Prüfungssubstanz in 5—10facher Menge neutralisiertem Benzol oder Xylol (zwecks Ermöglichung hoher Siede-Temperaturen) lösen und dann mit möglichst wasserfreier n/2 alkoholischer KOH titrieren. Zur Ermittlung der Ätherzahl Differenz der n/2 KOH und HCl durch angewandte Gewichtsmenge dividieren und mit Titerzahl (28) multiplizieren. Laktone bzw. Fettsäureanhydride können E.-Z. erhöhen.

13. Verseifungszahl = Summe von Säure-Zahl und Äther-Zahl. Direkte Bestimmung wie bei der Äther-Zahl unter gleich-

zeitiger Vornahme eines blinden Versuches mit der gleichen Menge KOH zwecks Feststellung des Titerwertes der Lauge. Die Differenz der zu beiden Versuchen verbrauchten ccm n/2 HCl ergibt die zur Verseifung der verwendeten Substanz erforderliche Menge mg KOH.

$$V.-Z. = \frac{(\text{ccm } n/2 \text{ KOH} - \text{ccm } n/2 \text{ HCl}) \cdot 28}{g}$$

14. Jodzahl. Zur Bestimmung des Gehaltes an ungesättigter (freier oder gebundener) Fett- usw. Säure, deren Additionsvermögen durch die von ihnen absorbierte Jodmenge in % der angewandten Fettmenge ausgedrückt wird. 0.2 g Substanz (bei voraussichtlicher J.-Z. unter 120 bis 0.4 g, bei unter 60 bis 0.8 g Substanz) in  $\frac{1}{4}$  l-Kolben in 10 ccm Chloroform lösen, mit 25 ccm Jodmonobromidlösung (2%ige Lösung käuflichen Jodmonobromids in Eisessig) versetzen und nach Umschütteln  $\frac{3}{4}$  Stunde stehen lassen. Nach Zusatz von 15 ccm 10%iger Jodkaliumlösung und 50 ccm Aq. Jodüberschuß unter Umschwenken mit n/10-Thiosulfatlösung zunächst bis zur schwachen Gelbfärbung, dann nach Zusatz von Stärkelösung (Blaufärbung) bis zur Farblosigkeit zu Ende titrieren. Nebenhergehend blinder Versuch. Berechnung nach Formel  $J.-Z. = \frac{1.269 \cdot (a-b)}{g \text{ Subst.}}$ , wobei a der Verbrauch an Thiosulfatlösung für die Blindprobe, b der Verbrauch hieran für die Hauptprobe. (Methode Hanus.)

Höhe der J.-Z. dient zur Identifizierung eines Fettes oder Öles und zur Einteilung in nicht trocknende (J.-Z. bis 95), schwach trocknende (J.-Z. bis 120) und trocknende (J.-Z. bis 200) Öle. Durch Oxydation und Polymerisation wird J.-Z. erniedrigt. Zur Bestimmung der Aufnahmefähigkeit von Halogen berechnet als Jod noch gebräuchlich die Methoden von Hübl, Wijs und Margosches. Bei Fettsäuregemischen (mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. deren Glyceriden) Bestimmung der rhodanometrischen Jodzahl (Rhodanzahl) neben der gewöhnlichen Jodzahl. Die Hexabromidzahl dient zur Bewertung von linolensäurehaltigen Ölen.

Weniger häufig Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren (Reichert-Meißelsche Zahl), flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren (Polenske-Zahl), wasserunlöslichen Fettsäuren und Unverseifbarem (Hehner-Zahl), Oxy-säuren, Alkoholen und Laktone (Acetyl-Zahl).

#### Bestimmung einzelner Bestandteile.

Bei quantitativer Analyse von Fetten usw. bzw. Gemischen, welche frei von fremden Zusätzen, lediglich nachfolgende Gehaltsbestimmungen.

15. Neutralfett. Wenn Fett- usw. Körper bekannt, annähernd aus der Ätherzahl. Ist Ätherzahl gleich Verseifungszahl, so liegt reines Neutralfett vor. Quantitative Bestimmung: 5—10 g Fettsubstanz in 10facher Menge Petroläther lösen, mit Alkohol versetzen, und mit n/10 alkoholischer Lauge neutralisieren (Phenolphthalein).

Mit Wasser verdünnen, bis Alkohol 50%ig, und hierauf unverseifte Bestandteile durch Extrahieren mit Petroläther, wie unter allgemeine Prüfungsmethoden angegeben, gewinnen.

16. Fettsäuren. Durch Zersetzen der bei vorstehender Behandlung gewonnenen alkoholischen Seifenlösung durch Schwefelsäure nach Abdunsten des Alkohols und Verdünnen mit Wasser flüchtige Fettsäuren, wie unter 16. und 17. beschrieben, feste und flüssige Fettsäuren durch Jodzahlbestimmung, wenn Natur der ungesättigten Säuren bekannt. Zur Trennung der flüssigen (ungesättigten) Fettsäuren von den festen (gesättigten) 3 g Fettsubstanz mit 50 ccm alkoholischer Lauge verseifen, mit Essigsäure schwach ansäuern und mit 50 ccm Aq. verdünnen. Aus dieser Lösung durch 30 ccm einer kochend heißen Mischung von 10%iger Bleizuckerlösung und 150 ccm Wasser Bleiseifen ausfällen, mit 100 ccm heißem Aq. verdünnen, filtrieren und nachwaschen. Gesammelte Bleiseifen unter Erwärmen mit Äther ausschütteln, bis sich die hierin unlöslichen Bleiseifen der festen Säuren zu Boden gesetzt, mit Äther nachwaschen und Ätherlösung zwecks Ausfällung der hierin gelöst gebliebenen Bleiseifen der flüssigen Fettsäuren mit verdünnter HCl versetzen. Abgeschiedene Fettsäuren durch Waschen von Blei- und Säuregehalt befreien. Mittleres Molekulargewicht (Neutralisationszahl) der Fettsäuren aus Verseifungszahl der Fettsäuren

nach der Gleichung  $x = \frac{56160}{\text{gef. V.-Z.}}$

Zur Seifenfabrikation für Kernfette rund 190, für Leimfette 250.

17. Oxysäuren. Bei Kenntnis der Natur der Oxysäuren durch Acetylzahl, quantitativ nach Methode Fahrion durch Ausschütteln der nach Zersetzung der Seife erhaltenen Fettsäuren mit Petroläther und Absitzenlassen, wodurch sich die in Petroläther unlöslichen Oxysäuren unter der Ätherschicht sammeln.

18. Natürlicher Gehalt an Unverseifbarem. (Alkohole und Kohlenwasserstoffe.) Quantitative Bestimmung wie unter „Allgemeine Prüfungsmethoden“ angegeben. Bei festen Fetten und Wachsen Verseifung mit alkoholischer KOH, Neutralisieren mit Essigsäure (Phenolphthalein) und Ausfällen in der Wärme mit verdünnter Chlorcalciumlösung im Überschuß, mit der 5fachen Menge Aq. verdünnen und erkalten lassen. Die ausgefallene Kalkseife auswaschen, trocknen und nach Vermengen mit einem Lockerungsmittel im Soxhlet mit Petroläther extrahieren.

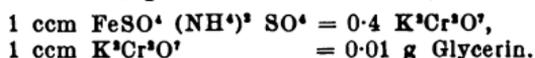
Zur Unterscheidung von pflanzlichen und tierischen Fetten Bestimmung des Phytosterin- bzw. Cholesteringehaltes. Die Abscheidung der beiden Alkohole erfolgt durch Ausziehen des Phytosterin bzw. Cholesterin enthaltenden Unverseifbaren des Fettkörpers mit Äther und Reinigung durch mehrfaches Umkrystallisieren, durch Ausfällen der alkoholischen Lösung des Unverseifbaren oder direkt des Fettes mit 1%iger Lösung von Digitonin in 96%igem Alkohol (Digitonincholesterid). Mikroskopische Untersuchung der Krystallformen. Schärfere Phytosterin-Acetatprobe.

19. Fremde unverseifbare Bestandteile. Ermittlung der Natur durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid wie unter Wachs beschrieben. Nachweis von Mineralöl durch Fluoreszenz, spez. Gew., geringe Löslichkeit in Alkohol, Unangreifbarkeit gegenüber konz.  $H^2SO^4$ . Harzöl erhöht spez. Gew. und Brechungs exponent. Nachweis wie unter 24. Steinkohlenteeröle durch Alkohollöslichkeit und dunkle Färbung der Lösung erkennbar, quantitativ nach Methode Valenta durch Vermischen mit dem  $1\frac{1}{2}$ -fachen Volumen Dimethylsulfat, das Steinkohlenteeröle völlig löst. Braunkohlenteeröle durch hohe J.-Z. und Phenolgehalt. Nachweis durch Behandlung mit NaOH und Graefesche Diazobenzolreaktion (vgl. S. 598).

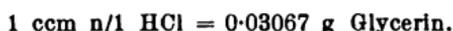
20. Harzgehalt. Nachweis durch höheres spezifisches Gewicht und erhöhte Säure-Zahl, optische Aktivität der Gesamtfettsäuren, Ausziehen mit heißem 70%igem Alkohol und Morawskische Reaktion. (Vgl. Harzgehalt bei Seifen.) Quantitativer Nachweis nach Methode Twitchell: 3–5 g der durch Verseifen mit alkoholischer Lauge und Zersetzen mit Säure abgeschiedenen und gereinigten Fett- usw. Säuren in der 10fachen Menge Alkohol lösen und durch 1- bis 2stündiges Einleiten von trockenem HCl in Gasform bei unter  $10^\circ$  liegender Temperatur bis zur Sättigung verestern. Nach längerem Stehen schwimmen nicht veresterte Harzsäuren auf der Oberfläche. Mit 5facher Menge Aq. verdünnen und Alkohol sowie überschüssige HCl durch Kochen vertreiben. Nach Erkalten gründlich im Scheidetrichter mit Äther bis zur Erschöpfung ausschütteln. Harzsäuren durch Verseifen mit 75 ccm je 10% KOH und Alkohol enthaltender Lauge entfernen. Harzseifenlösung und Zwischenschicht unter dem Äther ablassen, zurückbleibende Ätherlösung mehrmals mit Aq. nachwaschen, bis dieses völlig farblos. Aus den vereinigten wässrig-alkalischen Auszügen nach Ausschütteln mit Äther zwecks Entfernung mitgerissener Ester mit verdünnter HCl Harzsäuren ausfällen, diese mit Äther ausziehen und entweder nach Zusatz von Alkohol mit  $n/2$  alkoholischer KOH titrieren (1 ccm  $n/2$  KOH = 0.175 g Harzsäure) oder nach Abdestillieren des Äthers Rückstand nach kurzem Erhitzen auf  $110^\circ$  als Harz wiegen. Zur Entfernung etwa in dem Harz enthaltener, unveresteter Fettsäuren diese nach Methode Gladding als Silberverbindung durch Äther ausfällen. (Vgl. auch Bestimmung des Harzgehaltes im Abschnitt über Seifen.)

21. Glycerin. Qualitativ durch Auftreten von Akroleingeruch beim schnellen Erhitzen mit etwas Kaliumbisulfat. Quantitative Gehaltsbestimmung durch Bichromatverfahren: 20 g Fettsubstanz mit alkoholischer KOH verseifen, Seife mit Wasser verdünnen, Fettsäuren nach Abdunsten des Alkohols mit Essigsäure abcheiden, filtrieren, nachwaschen und im 200 ccm-Kolben schwach mit Lauge neutralisieren oder 20 g Unterlauge mit verdünnter Essigsäure neutralisieren und mit 50 ccm Wasser versetzen. Zum neutralisierten Fettsäurefiltrat bzw. Unterlauge vorsichtig Bleessig zugeben, bis hierdurch kein Niederschlag mehr erfolgt, und dann auf 200 ccm auffüllen. Hiervon nach Umschütteln durch ein

trocknes Filter 20 ccm (= 2 g Fettsubstanz oder 2 g Unterlauge) abfiltrieren und nacheinander mit 30 ccm Aq., 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:1), 25 ccm n/1 Kaliumbichromatlösung (In 1 Liter 74.86 g  $K^2Cr^2O^7$  und 150 ccm konz.  $H^2SO^4$ ) versetzen. Gemisch 2 Stunden lang auf siedendem Wasserbad erhitzen und nach Erkalten mit einer gegen die n/1 Kaliumbichromatlösung eingestellten Eisenoxydulammonsulfatlösung (240 g  $FeSO^4(NH^4)^2SO^4$  6 aq und 100 ccm conc.  $H^2SO^4$  in 1 Liter Aq.) unter Zusatz von 0.1%iger Ferricyankalium-Lösung als Indikator titrieren.



Nach dem Acetinverfahren (falls durch Bleessig nicht fällbare Stoffe zugegen): 15 g des 200 ccm Filtrates auf dem Wasserbade konzentrieren, mit 10 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 3 g geschmolzenem und gepulvertem Natriumacetat am Rückflußkühler auf dem Drahtnetz erhitzen, bis vollkommene Lösung eingetreten und Kolbeninhalt gleichmäßig siedet. Nach einstündigem Kochen abkühlen lassen, mit 50 ccm Aq. auffüllen, nochmals schwach bis zur Lösung des gebildeten Triacetins erwärmen, filtrieren, nachwaschen, unter Zusatz von Phenolphthalein mit n/1 NaOH freie Essigsäure schwach rosa-gelb neutralisieren, 25 ccm n/1 NaOH im Überschuß zusetzen,  $\frac{1}{2}$  Stunde lang zur Verseifung des Triacetins schwach sieden, hierauf schnell abkühlen und den Alkali-Überschuß mit n/1 HCl bis zur gewählten Endfarbe zurücktitrieren. Aus der zur Verseifung des Triacetins verbrauchten Menge n/1 NaOH den Glyceringehalt berechnen.



Bei Rohglycerin Bestimmung des spez. Gewichtes, Asche-, Wasser- und Fremdkörpergehalts nach den bekannten Methoden.

Über qualitative Reaktionen zur Erkennung einzelner Pflanzenfette sowie zur Untersuchung von Speisefetten u. a. m. vergl. „Einheitsmethoden“.

### Wachse.

Prüfung von tierischen, pflanzlichen und synthetischen Wachsen analog dem allgemeinen Prüfungsgang für Fette. Da letztere leichter verseifbar und nur geringe Mengen unverseifbarer Bestandteile enthalten, im Gegensatz zu Wachsen mit ihrem hohen Gehalt an höheren Alkoholen, schon hierdurch Unterscheidungsmerkmal gegeben. Umschmelzen der Probe unter Auskochen mit Aq. vornehmen.

Verhältniszahl = Äther-Zahl dividiert durch Säure-Zahl. Dient insbesondere zum Nachweis der Reinheit von Wachsen, da das Verhältnis der Säure-Zahl zur Äther-Zahl bei reinen Wachsen ziemlich konstant ist und daher vorliegende Verfälschungen durch zu hohe oder zu niedrige Verhältniszahlen leicht erkannt werden können.

Für Bienenwachs besonders wichtig, obschon diese bei verschiedenen ausländischen Wachssorten (z. B. indischem Bienenwachs und Trigonewachs) nicht durchweg normal. Es besteht Verdacht auf

Zusatz von: festen Kohlenwasserstoffen (Paraffin und Ceresin), wenn Verhältniszahl normal, Säure- und Ätherzahl aber unter den Normalzahlen, Carnaubawachs, Neutralfett (Talg) oder Japanwachs (Japanwachs nicht anzunehmen, wenn Säurezahl unter normal), wenn Verhältniszahl > als 3·8. Wenn Verhältniszahl unter 3·6 und Säurezahl über normal: Montanwachs, Stearinsäure oder Harz. Zur Feststellung der Reinheit weiterhin besonders wichtig Jodzahl, Acetyl-Zahl und Unverseifbares.

**Gesamtsäurezahl:** Bestimmung an Stelle der Verseifungszahl bei schwer verseifbaren Wachsen durch Verseifung des Wachs-körpers und Bestimmung der Säurezahl in dem hieraus durch Säure-zusatz abgeschiedenen und mehrmals mit Aq. bis zur Neutralität ausgekochten Wackskuchen. Auch zur Kontrolle angebracht, da Gesamtsäurezahl durchschnittlich 2—4 unter V.-Z.

**Nachweis von flüssigen Wachsen durch spez. Gewicht (fette Öle), Verseifungszahl sowie Behandlung des Unverseifbaren mit Essigsäureanhydrid (Mineralöle), wie nachstehend angegeben.**

**Gehaltsbestimmung an Unverseifbarem.** Unverseifbares annähernd

$$= 100 - \frac{100 \text{ mal ermittelter Verseifungszahl bzw. Gesamtsäurezahl}}{\text{mittlere Verseifungszahl bzw. Gesamtsäurezahl.}}$$

Quantitativ wie beim allgemeinen Prüfungsgang angegeben [19]. Quantitative Paraffin- oder Ceresinbestimmung durch Über-führung der Fett- usw. Alkohole in die entsprechenden Säuren durch Erhitzen mit Natronkalk auf 260° C, wodurch Kohlenwasser-stoffe nicht angegriffen werden, und Extrahieren mit Äthyläther (Methode Buisine, Ahrens und Hett).

Zur Identifizierung der unverseifbaren Bestandteile diese nach Reinigung durch mehrmaliges Umschmelzen auf heißem Wasser mit Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflußkühler kochen, wobei sich die Alkohole lösen. Tritt beim Abkühlen keine Ausschei-dung ein, so besteht das Unverseifbare aus ungesättigten oder niedrig schmelzenden, gesättigten Alkoholen (flüssige Wachse). Scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, so liegen aromatische oder hoch schmelzende aliphatische Alkohole, sowie die als natür-licher Bestandteil in festen Wackskörpern vorhandenen Kohlen-wasserstoffe vor (bei Bienenwachs im Mittel 15%). Erstarren die bereits in heißem Essigsäureanhydrid löslichen unverseifbaren Anteile zu einer festen, auf dem Krystallbrei schwimmenden Scheibe, so besteht diese aus Paraffin oder Ceresin. Unterscheidung von ungesättigten Alkoholen aus flüssigen und gesättigten aliphati-schen Alkoholen aus festen Wachsen durch Bestimmung des Schmelz-punktes (25—27° gegen 50°) und der Jodzahl (65 gegen 0) sowie Acetyl-Zahl der acetylierten Alkohole. Schärfere Trennung der Bestandteile des Unverseifbaren (nach Methode Leys) durch Er-hitzen mit der zehnfachen Menge eines Gemisches von gleichen Teilen Amylalkohol und konz. HCl, wodurch Wacksalcohole in Lösung gehen. Diese fallen beim Erkalten flockig aus, während

die Kohlenwasserstoffe sich an der Oberfläche abscheiden. Letztere nach Erstarrung abheben, durch Erwärmen mit dem Amylalkohol-Salzsäuregemisch von anhaftenden Wachsalkoholresten befreien, erstarrten Wackskuchen durch Umschmelzen über heißem Wasser gründlich waschen, trocknen, wägen. Wachsalkohole in Abdampfschale bis zur Vertreibung der Salzsäure und des Amylalkohols erwärmen und bei 100° trocknen.

Nachweis aromatischer Alkohole (Cholesterine) durch Liebermannsche Farbenreaktion. Nachweis von Paraffin in Ceresin bzw. Ozokerittraffinaten, Petrolatum: Erniedrigung des Schmelzpunktes (unter 60) und des spez. Gewichtes (unter 0.900), durch Bestimmung der Refraktometeranzeige bei 90° (Paraffin 0—6, Ceresin 12—18) und Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff (nach Cherceffsky von Ozokerit 2%, von Paraffin 19% löslich). Bei 10% übersteigendem Paraffingehalt durch Auflösen von 3 g des durch Umschmelzen mit Essigsäureanhydrid von den acetylierten Alkoholen befreiten Unverseifbaren in der 10fachen Menge Schwefelkohlenstoff durch Erhitzen am Rückflußkühler, Abkühlen der Lösung bis auf 25° und Versetzen mit 30 ccm Ätheralkohol, wodurch rund 55% Ozokerit ausgefällt werden, während Paraffin in Lösung bleibt. Schnelles Abfiltrieren des Niederschlages, Nachwaschen mit auf 25° erwärmten Ätheralkohol, Auflösen des Filtrerrückstandes mit heißem Benzol, Abdunsten und Wägen. Paraffin

$$= 100 - \frac{100 \text{ mal Niederschlagsmenge}}{55}$$

Bestimmung der flüssigen unverseifbaren Stoffe durch spez Gewicht, Unlöslichkeit in Alkohol und Unangreifbarkeit durch konz. Schwefelsäure und Salpetersäure.

Stearin und Harzsäure: 5 g Wachs substanz mit 50 ccm 80 vol.-%igen Alkohol erwärmen, bis Wachs geschmolzen. Unter ständigem Umschütteln in kaltem Wasser abkühlen, wodurch unlösliche Wachsmasse ausfällt. Unter gelegentlichem Umschütteln in geschlossenem Kolben 12 Stunden stehen lassen, dann filtrieren, mit 80-%igem Alkohol kalt nachwaschen und zum Filtrat die dreifache Menge dest. Wassers geben. Bei Anwesenheit von Stearin fällt dieses dann flockig aus. Harzgehalt ergibt milchige Trübung. Weitere Bestimmung der abfiltrierten Ausscheidung durch S.-P. und S.-Z (B u c h n e r - Zahl). Bei Abwesenheit von Harz, Montanwachs, Talg oder sonstigen verseifbaren Stoffen Stearinsäuregehalt annähernd

$$= \frac{100 \cdot (\text{gef. S.-Z.} - \text{mittl. Wachs-S.-Z.})}{200}$$

Harzgehalt: In wollethaltigen Körpern erst nach Abscheldung der unverseifbaren, die Cholesterinester enthaltenden Anteile durch Prüfung der aus der Seifenlösung abgeschiedenen Fettsäuren durch Morawski'sche Reaktion bzw. quantitativ nach Ziffer 20.

**Neutralfettgehalt:** Aus Ätherzahl, wenn Wachskörper bekannt oder durch Bestimmung des Glycerins mit Kaliumpermanganat nachweisbar. Die Multiplikation des ermittelten Glyceringehaltes mit 10 ergibt annähernd den Prozentgehalt des Wachses an Neutralfett.

**Carnaubawachsgehalt:** Durch Erhöhung des spez. Gewichtes des Schmelzpunktes und der Refraktometeranzeige (letztere ebenfalls bei Insektenwachs), Erniedrigung der Säurezahl und Bestimmung der Anwesenheit hoch schmelzender Cerotinsäure. Zu diesem Zwecke Neutralisation der in Alkohol gelösten Wachsprobe mit alkoholischer KOH, Fällung der Seifenlösung mit Bleiacetat, Extrahieren des Niederschlages mit Petroläther und Zersetzung des Ätherunlöslichen mit heißer HCl. Schmelzpunkt der hierdurch gewonnenen Palmitinsäure bei Bienenwachs 62°, der Cerotinsäure des Carnaubawachses 79°.

Ähnliche Bestimmungen für raffiniertes Montanwachs, I.G.-Wachse, Fibre-, Candeilla- und Zuckerrohrwachs. Zusatz von Schellackwachs, rohem Montanwachs und Pechkörpern, außerdem durch dunklere Färbung, Bruch und Geruch beim Erhitzen erkennbar.

#### Harze.

Zur Prüfung und Kennzeichnung Bestimmung des Wassergehaltes, Asche, spez. Gewichtes, S.-Z., E.-Z., V. Z. und A. Z. wie beim allgemeinen Prüfungsgang, außerdem Bestimmung des Alkoholunlöslichen durch Extraktion oder durch Osmose-Verfahren (nach Dieterich), sowie Löslichkeit in anderen Fettlösungsmitteln (Äther, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol, Xylol, Aceton und Essigsäureanhydrid). Anforderungen und Grenzwerte in Tabelle D. Kunstharz gibt in alkalischer Lösung (hergestellt durch Erhitzen mit der 5fachen Menge Natronkalk auf 250° und Ausziehen mit heißem Wasser) mit Diazobenzolchlorid einen roten Niederschlag, Cumaronharz nur schwach rötliche Färbungen. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung werden bei Harzen die Harzsäuren, bei Kunstharzen Phenole ausgefällt. Phenolharz lösl. in Alkohol, unlösl. in fetten Ölen, schwer lösl. in Kohlenwasserstoffen, schwer schmelzbar. Cumaronharz kaum lösl. in Alkohol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, leicht lösl. in Benzol und im Gegensatz zu Pech in Aceton. Die öllöslichen Albertol-Typen (z. B. 111 L, 209 L und 116 Q) sind u. a. löslich in Aceton, Azetaten, Äther, Benzol Benzin und Terpentinöl. S.-P. 105—130°, S.-Z. 15—20.

#### Bitumina.

Von natürlich vorkommenden Bitumenen nicht verseifbar: Mineralöl, Paraffin, Ozokerit, Naturasphalt. Verseifbar: Braunkohlenbitumen (Montanwachs). Durch Destillation oder Schwelung organischer Natur- oder Abfallstoffe des Rohbitumens gewonnen: Braunkohlenteer, Schiefernteer, Steinkohlenteer, Holzteer, Torfteer, Ölgasteer, Wassergasteer, Melasseteer, Knochenteer und die betr. Teeröle und Fettpeche.

**Mineralöle**<sup>1)</sup>: Bestimmung des Wassergehaltes und der mechanischen Verunreinigungen. Ermittlung der Zusammensetzung durch fraktionierte Destillation. Bestimmung des spez. Gewichtes der einzelnen Fraktionen, Flammpunktes, Brennpunktes, Viskosität, Farbe, Durchsicht, Gehalt an freier Säure und Alkali (Titration einer Alkoholbenzollösung mit  $n/10$  NaOH bzw. HCl). Gehalt an verseifbaren Fetten durch Bestimmung der Verseifungszahl. Harz- und Harzölgehalt durch Ausziehen mit absolutem Alkohol und Bestimmung der Jodzahl im Extrakt. Bei Gegenwart von flüssigen Fetten nach Methode Twitchell. Teerölgehalt durch Bestimmung des spez. Gewichtes und Graefesche Diazobenzolreaktion. Fette Öle durch Verseifen. Seifengehalt: Auswaschen mit heißem Wasser oder Aschenbestimmung. Asphaltgehalt: Bei Mineralölen durch Lösen von 5 g Öl in 200 ccm Normalbenzin. Entstehenden Niederschlag nach 24stündigem Stehen auf gewogenem Filter sammeln. Filterrückstand mit Benzol aufnehmen. Nach Abdunsten des Filtrates verbleibt Asphalt, auf dem Filter mechanische Verunreinigungen. Paraffingehalt: 5—10 g unter Erwärmen mit Äthyläther vermischen. nach Zugabe der gleichen Menge absoluten Alkohols bis auf  $-15^{\circ}$  C, abkühlen lassen, wobei Paraffin flockig ausfällt. Dieses durch mit Kältemischung gekühlten Trichter unter Absaugen schnell abfiltrieren und Paraffingehalt auf dem Filter mit heißem Benzin oder Benzol in tarierte Abdampfschale überspülen, Lösungsmittel abdunsten, Rückstand nach Erstarren wägen. Entfernung etwa mitausgefallener harzartiger Stoffe (Braunfärbung des Paraffins) durch Erhitzen mit einigen Prozent konz.  $H^2SO^4$ . Schwefelgehalt: 1 g Substanz mit je 4 g Soda und Salpeter vermischen, verbrennen und abkühlen. In dem Reaktionsprodukt die Schwefelsäure nach Auflösen des Tiegelinhaltes in Wasser (evtl. nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure) lösen, filtrieren und im Filtrat nach Zugabe von Bariumchlorid die Schwefelsäure als Bariumsulfat fällen, dieses filtrieren, trocknen und wägen. Entscheidungsmittel: Durch kurzes Kochen mit konz. alkoholischer KOH rot-violette Färbung (Nitronaphthalin).

**Vaselin und Paraffin**: Prüfung wie bei Mineralöl. Feststellung des Erstarrungspunktes. Unterschied von Erdöl- und Schwelparaffin durch Jodzahl, der nach Marcusson-Mayerheim aus den Paraffinen abgeschiedenen öligen Anteile, die bei Erdölparaffin = 0.

**Montanwachs**: Bestimmung von Schmelzpunkt, Viskosität, Wasser- und Aschegehalt, Benzolunlöslichem, Ätherlöslichem, Säurezahl, Ätherzahl. Zerlegung durch fraktionierte Extraktion mit Alkohol und darauf mit Benzol in die 3 Komponenten: Harz-, Wachs- und Asphaltkörper. Chemisch ist rohes Montanwachs als reiner Wachsester den Wachsen zuzurechnen. Gebleichtes Montanwachs besteht hauptsächlich aus Montansäure. Ebenso sind auch synthetische Wachse, sofern sie nicht lediglich aus Alkoholen bestehen,

<sup>1)</sup> Vergl. auch Teil II, S. 456.

sondern durch Vereinigung der Alkohol- mit den Fettsäure- bzw. Wachssäure-Komponenten gebildet sind, als zur Gattung der Wachse gehörig zu betrachten. Der Gehalt an Unverseifbarem ist in rohem Montanwachs 35—40%, in gebleichtem Montanwachs 42—46%.

**Teeröle:** Prüfung wie bei Mineralölen, außerdem Bestimmung der Färbung, Reaktion, Refraktometer- und Drakorubinprobe, Verhalten bei der Nitrierung. Prüfung der teerpechartigen Destillationsrückstände auf spez. Gewicht, Zähigkeit und Erweichungspunkt wie bei allgemeinem Prüfungsgang angegeben. Paraffin-gehalt wie unter Mineralölen und Braunkohlenteerpechen. Zur Wertbestimmung pechartiger Destillationsrückstände: Spez. Gewicht, Benzollöslichkeit, Verseifungszahl, Destillationsprobe, Schmelzpunkt.

**Besondere Merkmale der wichtigeren Teer- und Pechsorten.**

**Holzteer:** Schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, spez. Gewicht über 1.0. Hoher Gehalt an Harzsäuren, Unlöslichkeit der öligen Destillate in Benzin.

**Kienteer:** Hohe Säurezahl (Gehalt an Harzsäuren über 30%) Siedebeginn 110° (Kienpech 140°). Die ersten Destillate sind wässrig und sauer reagierend.

**Steinkohlenteer (Kreosotgeruch):** Hoher Gehalt an Benzolunlöslichem (über 20%, rußartige Stoffe). Graefe'sche Diazobenzolreaktion: 2 g Bitumen 5 Minuten mit 20 ccm n/1 NaOH kochen, nach dem Erkalten filtrieren (Filtrat evtl. durch Ausschütteln mit gepulvertem Kochsalz aufhellen), unter Eiskühlung mit einigen Tropfen frisch aus Anilin, Salzsäure und Natriumnitrit unter Kühlung hergestellter Diazobenzolchloridlösung versetzen. Steinkohlen- und Braunkohlenteerpech ergeben rote Färbung oder roten Niederschlag.

**Erdölpech:** In Benzol fast völlig löslich. Niedrige Verseifungszahl (<10). Diazobenzolreaktion negativ. Durch Quecksilberbromidverfahren nachweisbar. Vorprüfung evtl. durch Behandlung des Bitumens mit Aceton. Dieses bei Braunkohlenteer- und Steinkohlenteerpech braun, bei Erdölen und Naturasphalt farblos bis schwach gelb gefärbt.

**Braunkohlenteer:** Graefesche Reaktion wie vorstehend. Zum Unterschied von Steinkohlenteerpech arm an Benzolunlöslichem. In Benzin unlöslich bis 35%.

**Fettpech:** Hohe Verseifungszahl. Schwefelverbindungen des Fettpeches durch Quecksilberbromidlösung nicht fällbar. Nachweis von Wollpech durch Abscheidung der Oxysäuren in krystallinischer Form nach Verseifen mit alkoholischer KOH.

**Nachweis von Erdölpech in Naturasphalt durch Auflösen von 20 g Bitumen in 30 ccm Benzol am Rückflußkühler und Eingießen der Lösung unter Umschütteln in 400 ccm Petroläther. Ausgefallene asphaltartige Stoffe abfiltrieren, mit Petrol-**

äther nachwaschen und Filtrat zur völligen Entfernung mitgerissener Asphaltstoffe mehrmals mit je 20 ccm konz. Schwefelsäure im Scheidetrichter schütteln. Die mit alkoholischer KOH und Wasser ausgewaschene Petrolätherlösung auf dem Wasserbade eindampfen, bei niedriger Temperatur bis zur Gewichtskonstanz erwärmen. Zum Nachweis von Erdölpech neben Fettpech Marcusson'sche Quecksilberbromid-Probe: 10 g Pech in 25 ccm Benzol lösen, nach Erkalten mit 30 ccm alkoholischer  $n/2$  KOH versetzen und mit 200 ccm Alkohol verdünnen. Alkoholische Lösung, welche die verseiften Fettsäuren enthält, abgießen, Pechrückstand mit Alkohol nachwaschen und trocknen. Den auf diese Weise von den freien Säuren befreiten Pechrückstand in 100 ccm Äther nach Zusatz von etwas  $\text{CaCl}_2$  zwecks Bindung des Wassergehaltes unter Erwärmen am Rückflußkühler auflösen, absitzen lassen und nach Erkalten von den ungelösten Pechkörpern abfiltrieren. Diese Lösung mit 20 ccm Quecksilberbromidlösung (5 g  $\text{HgBr}_2$  in 250 ccm Äther), versetzen, nach längerem Stehenlassen vom Bodensatz abfiltrieren. Filtrerrückstand mit Äther nachwaschen und in heißem Benzol lösen. Nach Abdampfen des Benzols verbleibt  $\text{HgBr}_2$ -Erdölpech-Verbindung als schwarzbrauner Rückstand. Unterscheidung von Naturasphalt und Erdölpechen durch Aschengehalt.

Harzgehalt: Durch Auskochen am Rückflußkühler von 10 g mit Äther. Abfiltrieren der ungelösten Bestandteile, Nachwaschen mit Äther. Filtrat mehrmals mit verdünnter, wässriger NaOH durchschütteln, bis wässrige Schicht farblos. Die gereinigten Harzseifenauszüge mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure zersetzen. Abgeschiedene Harzsäuren mit Äther ausziehen, Ätherauszug abdampfen, trocknen und nach Erkalten wägen.

Schwefelgehalt: Wie unter Mineralöl.

Prüfung von Ozokerit (Ceresin) und Montanwachs wie unter Wachs" angegeben.

Bestimmung des Gehaltes an anorganischen Zusätzen (Calciumcarbonat, Gips, Aluminium, Eisenoxyd usw.) durch Zersetzen mit konz. HCl in ätherischer Lösung oder Abfiltrieren des in Äther oder Benzol Unlöslichen.

### Flüchtige Öle, Lösungs- und Verdünnungsmittel.

Bestimmung des spez. Gewichtes, der Verdampfungsprobe, Siedegrenzen (im Engler kolben), des Flammpunktes, Brennpunktes, optischen Drehungsvermögens, des Raffinationsgrades und des Lösungsvermögens. Mischung von Terpentinöl und Kienöl mit Benzin durch Einführen von Bromdampf erkennbar: Benzin rotgelbe Färbung, Terpentinöl oder Kienöl ungefärbt. Zur Reinheitsprüfung von Terpentinöl Bestimmung der Bromzahl, Berlinerblaureaktion, sowie Salpetersäureverfahren. Kienöl gibt beim Behandeln mit Acetanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure braunrote bis violette Färbung, reines Terpentinöl gelbe bis schwach rötliche Färbung; Benzine bleiben farblos. Mit schwefliger Säure geschüttelt

gibt Kienöl grüngelbe Färbung (Herzfeldsche Reaktion). Schwerbenzine in 3fachem Volumen absoluten Alkohols löslich, bei zunehmenden Siedetemperaturen Löslichkeit verringert, Petroleum nur wenig und trüb löslich. Bestimmung des Aromategehaltes durch Sulfurierungsmethode. Prüfung auf aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Drakorubin und Indanthrenblau B. T. (löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, wenig löslich in Äther, Aceton und Alkohol, unlöslich in Benzin, Petroleum und Terpentinöl). Bei allen Farbreaktionen Gegenprobe mit reinen sowie verschnittenen Ölen usw. angebracht.

## **Prüfung der aus Fetten usw. hergestellten Produkte.**

### **A. Seifen.**

**Wassergehalt.** Indirekt oder durch Bestimmung des Gewichtsverlustes einer mit ausgeglühtem Sand oder dgl. aufgelockerten 5 g Durchschnittsprobe nach langsamem Trocknen bis 105°. Oder: 10–20 g Seife mit 40–80 ccm mit entwässertem Natriumsulfat vorgetrockneten Benzols erhitzen und destillieren. Nach klarer Schichtentrennung in der Vorlage oder besonderem graduieren Destillieraufsatz Wassermenge prozentual umrechnen.

**Gesamtfettgehalt:** 5–10 g in Wasser durch Erwärmen lösen und Fettsubstanz mit verdünnter Schwefelsäure ausfällen. Säure im Überschuß zugeben, bis Methylorange bleibend rot gefärbt. Abgeschiedene Fett- usw. Säuren durch weiteres Erwärmen klären und mit einer der angewandten Substanzmenge annähernd gleichen Menge Paraffin versetzen, falls Fettsäuren nach Erkalten nicht fest. Abgeschiedenen Fett- usw. Kuchen abheben, durch mehrmaliges Umschmelzen über heißem Wasser nachwaschen, erkalten lassen und nach dem Abtupfen anhaftender Wassertröpfchen bzw. Trocknung wägen. Zur Gewinnung der reinen Fettsäuren diese anstatt mit Paraffin mit Trichloräthylen, Petrol- oder Äthyläther aufnehmen und im Scheidetrichter nach gründlichem Durchschütteln trennen und untere wässrige Lösung in zweiten Scheidetrichter ablassen. Hier erneut mit Petroläther nachwaschen. Ätherauszüge vereinen und bei niedriger Temperatur oder bei Anwesenheit ungesättigter Fettsäuren im Kohlensäurestrom eindunsten. Eventuell vorherige Trocknung mit entwässertem Natriumsulfat, das dann später mit Äther fettfrei auszuwaschen ist. Ermittlung der Fettsubstanz unter gleichzeitiger Bestimmung des Alkaligehaltes und Füllmittels in besonderen Apparaten (Huggenbergsche Scheidetrichter, Stiepel'scher Seifenanalysator, Lüring'sche Bürette, Apparat von Röhrig, volumetrische Bestimmungsmethode Stüwe).

Bei Seifenpulvern abgeschiedene Fettsäuren nicht mit Paraffin aufnehmen, da sonst sich unter Fettschicht ansammelnde und im Paraffinkuchen verbleibende Trübstoffe mitgewogen werden. Längeres und starkes Durchschütteln im Scheidetrichter mit dem flüchtigen Lösungsmittel gerade bei Seifenpulver zwecks scharfer Tren-

nung eventuell unter Salzzusatz unbedingt erforderlich. Mischungsverhältnis der Kern- und Leimfette im Seifenansatz bei Abwesenheit oder noch vorher. Entfernung etwaigen Harzgehaltes und unverseifbarer Zusätze aus V.-Z. der Gesamtfettsäuren annähernd:

$$\frac{(250 - \text{V.-Z. Gs.}) \cdot 100}{250 - 200} = \text{Fettsäuren der Kernfette}$$

$$\frac{(\text{V.-Z. Gs.} - 200) \cdot 100}{250 - 200} = \text{Fettsäuren der Leimfette}$$

In diesen Formeln bedeutet 250 die mittlere V.-Z. der Leimfett-Fettsäuren, 200 die der Kernfett-Fettsäuren.

**Gesamtalkaligehalt:** Durch Verwendung überschüssiger n/1 oder n/2 H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> bei vorstehender Gesamtfettbestimmung und Zurücktitrieren der zur Neutralisation nicht verbrauchten Menge in dem von den Fettsäuren befreiten wässrigen Anteil mit Lauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator.

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm n/1 Säure} &= 0.04006 \text{ g NaOH} = 0.0311 \text{ g Na}^2\text{O} \\ &= 0.05611 \text{ g KOH} = 0.0473 \text{ g K}^2\text{O} \end{aligned}$$

Gesamtalkaligehalt in Prozent bei Natronseifen = 1.55, bei Kaliseifen = 2.35mal verbrauchte Säure geteilt durch Substanzeinwaage, berechnet als Na<sup>2</sup>O bzw. K<sup>2</sup>O.

**Ätzalkaligehalt:** Seife in 5–10facher Menge durch Destillation über NaOH entwässerten und kurz vor Verwendung neutralisierten Alkohol lösen und nach Abfiltrieren des Unlöslichen (Alkalkarbonat, Füllmittel) nach Zugabe von Phenolphthalein (Rotfärbung zeigt freies Alkali, Farblosigkeit, Neutralität oder Säuregehalt der Seife an!) mit n/10 HCl titrieren. Freies Alkali bei Natronseifen = 0.4 · Säureverbrauch

ber. als NaOH, bei Kaliseifen 0,56 als Faktor.

Einwaage

Oder Bestimmung des freien Alkaligehaltes durch Lösen der Seife in 20–50facher Menge Wasser und Fällung mit heißer konz. BaCl<sup>2</sup>-Lösung (30 : 100). Barytseife abfiltrieren und Filtrat nach Zusatz von Phenolphthalein mit n/10 HCl titrieren. Bei Schmierseifen 5 g in 50 ccm neutralisiertem Alkohol am Rückflußkühler lösen. In erkaltete Lösung 5 g entwässertes Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> in P. einrühren, mit n/10 alkohol. HCl titrieren.

**Ammoniakgehalt:** NH<sup>3</sup> nach Zersetzen der Seife mit Säure durch 40%ige NaOH, in Vorlage mit überschüss. n/10-H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> überdestillieren und Menge des von der Säure aufgenommenen HN<sup>3</sup> durch Titration der unverbrauchten Säure unter Zusatz von Methylorange ermitteln.

$$1 \text{ ccm n/1 Säure} = 0.01703 \text{ g NH}^3 = 0.05349 \text{ g NH}^4\text{Cl.}$$

**Alkalicarbonatgehalt:** Direkt im Geißlerschen Apparat durch Differenzermittlung des Substanzgewichtes vor und nach Abtreiben der Kohlensäure. Carbonatgehalt, berechnet als Na<sub>2</sub>CO<sup>3</sup> = 2.41 · Gewichtsabnahme (CO<sup>2</sup>)

g Substanz. Bei Berechnung als K<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> ist 3.14

als Faktor einzusetzen. Rechnerisch bei Abwesenheit von Wasserglas durch Subtraktion der Summe des an Fettsäure gebundenen Alkaligehaltes (festgestellt durch Verseifungszahl) und des freien Ätzalkalis vom Gesamtalkaligehalt und Umrechnung der Differenzwerte auf  $\text{Na}^2\text{O}$  bzw.  $\text{K}^2\text{O}$  oder auf  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  bzw.  $\text{K}^2\text{CO}^3$ . Zur titrimetrischen Bestimmung alkoholunlöslichen Filtrerrückstand der Bestimmung des freien Ätzalkaligehaltes kalt mit destilliertem Wasser aufnehmen und titrieren (Methylorange).

$$1 \text{ ccm } n/1 \text{ Säure} = 0.05305 \text{ g } \text{Na}^2\text{CO}^3 = 0.06915 \text{ g } \text{K}^2\text{CO}^3.$$

Oder 10 g Seife in Alkohol lösen und freies Alkali durch Einleiten von Kohlensäure als Carbonat ausfällen, filtrieren, Filtrerrückstand mit heißem Alkohol nachwaschen, hierauf in heißem Wasser lösen und dann mit  $n/10$  HCl titrieren.

Von gefundener Alkalicarbonatmenge das besonders ermittelte freie Ätzalkali abziehen. Falls Kieselsäure oder Borsäure zugegen, vom Gesamtalkaligehalt noch berechneten Alkalisilikat- oder Alkaliboratgehalt in Abzug bringen.

$$1 \text{ SiO}^2 = 1.257 \text{ Na}^2\text{Si}^2\text{O}^6 = 1.890 \text{ K}^2\text{Si}^2\text{O}^6.$$

Gehalt an freier Fettsäure: 20 g Seife in neutralem Alkohol lösen und mit  $n/10$  KOH titrieren (Phenolphthalein).

$$1 \text{ ccm } n/10 \text{ KOH} = 0.282 \text{ g } \text{Ölsäure}.$$

Prüfung der Fettsubstanz: Wie beim allgemeinen Prüfungsgang für Fette usw. angegeben. Unverseiftes Neutralfett, Überfettungsmittel und unverseifbare Fettstoffe durch Ausschütteln der Seifenlösung bzw. der mit  $n/2$  alkoholischer KOH neutralisierten Fettsäuren der Gesamtfettbestimmung mit Petroläther oder Extrahieren der getrockneten Seife im Soxhlet gewinnen. Durch Verseifung des in dem Rückstand enthaltenen Neutralfettes mit alkoholischer KOH und nochmaligem Extrahieren mit Petroläther, Isolierung des Unverseifbaren möglich.

Harzgehalt: Qualitative Prüfung durch Auflösen einer geringen Menge des abgeschiedenen Gesamtfettes in Essigsäureanhydrid und Zusatz von einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure (62%) zur erkalteten Lösung. Bei Anwesenheit von Harzsäuren (in geringem Maße auch bei einigen Fettsäuren) schnell in braun übergehende rot-violette Färbung. (Morawskische Reaktion; gleiche, in grün übergehende Farbenreaktion bei Cholesterin.) Bestätigung des Harzgehaltes durch Jodzahl und Refraktion. Quantitativ wie unter Nr. 20 angegeben oder 2–3 g Gesamtfettsäure in 10–20 ccm Methanol lösen und mit 5–10 ccm Mischung aus 1 Vol. konz.  $\text{H}^2\text{SO}^4$  und 4 Vol. Methanol 2 Min. mit Rückflußkühler kochen. Nach Zusatz der 5fachen Menge 10%iger NaCl-Lösung ausäthern, wässrige Schicht abziehen und diese noch mehrmals ausäthern. Ätherische Lösungen mit 10%iger NaCl-Lösung mineralsäurefrei waschen (Methylorange) und mit  $n/2$ -alkohol. KOH neutralisieren (Phenolphthalein). Nach Zugabe von 1–2 ccm alkohol. Lauge ätherische Lösung mit Aq. nach-

waschen und Seifenlösung mit Waschwasser zusammen eindampfen. Durch Ansäuern mit verdünnter Mineralsäure unter Zusatz des gleichen Vol. konz. NaCl-Lösung Harzsäuren einschließlich unveresterter Fettsäuren abscheiden und ausäthern. Ätherische Lösung mit entwässertem Neutralfett trocknen, filtrieren und eindampfen. Rückstand in 10 ccm Methanol lösen und mit 5 ccm der Schwefelsäure-Methanol-Mischung (1 : 4) nochmals verestern. 10fache Menge 10%iger NaCl-Lösung zumischen, mehrmals ausäthern, Ätherauszüge mit alkohol. KOH neutralisieren und mit schwach alkalischem Wasser nachwaschen. Aus gereinigten wässerig-alkohol. Extrakten Harzsäure ausäthern und Rückstand der ätherischen Lösung bis zur Gleichgewichtskonstanz trocknen. Harzsäuregehalt:  $\frac{100 \cdot \text{Harzsäuremenge}}{\text{g Gs.}}$   $\%$ . Der Harzgehalt (Colophonium) ergibt

sich durch Anwendung des Faktors 107 (statt 100) in vorstehender Formel.

**Glycerin:** Nach Ansäuern der Seifenlösung und Abscheiden der Fettsäuren im neutralisierten Filtrat nach dem unter 26. beschriebenen Bichromat- oder Acetinverfahren.

**Alkohol:** Durch Destillation des auf vorstehend beschriebene Art erhaltenen Säurewassers und pyknometrische Bestimmung.

**Ätherische Öle und flüchtige Kohlenwasserstoffe:** Volumetrische Bestimmung des Destillates der in der 5fachen Menge Wasser gelöst und mit überschüssiger H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> versetzten Seife.

**Füllmittel:** Bestimmung durch Auskochen getrockneter, wasserfreier Seife mit absolutem Alkohol, Abfiltrieren vom Unlöslichen, Nachwaschen des Filtrerrückstandes, Trocknen und Wägen, oder durch Extraktion getrockneter, fein geraspelter und mit der 10fachen Menge Sand verriebener Seifenspäne im Soxhlet mit Methylalkohol. Der alkoholunlösliche Rückstand kann enthalten: 1. Wasserlösliche Salze, z. B. Carbonate, Chloride, Sulfate, Phosphate, Wasserglas, Borate. 2. In Wasser unlösliche mineralische Füllmittel (Kreide, Ton, Sand, Bimsstein, Kieselgur, Talkum, Asbest, Erdfarben u. dgl.). Sonderprüfung auf Trinatriumphosphat. Anorganische Nebenbestandteile auch durch Veraschung. Aschenmenge um die auf Karbonate umgerechnete Menge des gebundenen Alkalis vermindern. Bei Berechnung Krystallwassergehalt (z. B. Kochsalz, Glaubersalz, Wasserglas) berücksichtigen. 3. Organische Füllmittel (Kartoffelmehl, Stärke, Dextrin, Kasein, Leimschubstanz, Eiweiß, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe). Bestimmung nach bekannten Regeln der quantitativen Analyse.

**Sauerstoffentwickler:** Nachweis von aktivem Sauerstoff durch Übersichten von 10 ccm des fettsäurefreien Sauerwassers der Seife mit 3 ccm Äther und Versetzen mit einigen Tropfen einer dünnen Kaliumbichromatlösung oder mit konz. Schwefelsäure versetzter Titansäure. Im ersteren Falle bei Gegenwart von aktivem Sauerstoff Blaufärbung der Ätherschicht, im 2. Falle orangerote

Färbung des Sauerwassers. Quantitativ durch Auflösen von genau 2 g Seife oder Seifenpulver in 100 ccm Wasser und Abscheiden der Fett- usw. Säuren mit verdünnter  $H^2SO^4$ , Aufnehmen mit 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff im Scheidetrichter, leichtes Umschütteln, Klären, Ablassen des Tetraauszuges (Tetraausschüttelung wiederholen!), Inhalt des Scheidetrichters mit frisch eingestellter  $n/10$   $KMnO^4$ -Lösung bis zur bleibenden Rosafärbung titrieren. Blindversuch. Verbrauchte Menge  $n/10$   $KMnO^4$ -Lösung mit 0.04 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt an aktivem Sauerstoff.

Bei persulfatfreiem Seifenpulver abgeschiedenes Sauerwasser mit 2 g Jodkalium versetzen, nach  $\frac{1}{2}$  Stunde das freigewordene Jod mit  $n/10$  Thiosulfatlösung zurücktitrieren.

1 ccm  $n/10$   $KMnO^4$  oder  $Na^2S^2O^3 = 0.0008$  g aktiver Sauerstoff.  
 1 g aktiver Sauerstoff = 3.9 mg  $Na^2O^2$  bzw. 7.704 mg  $NaBO^2 + 4$  Aq.

### B. Konsistente Fette und Schmierer<sup>1)</sup>.

Bestimmung des Gehaltes an Wasser, freiem Alkali, Mineralsäure, freier organischer Säure, Gesamtfett, Öl, Seife und Beschwerungsmitteln wie beim allgemeinen Prüfungsgang, Feststellung des Zähigkeitsgrades, der kapillaren Steighöhe und insbesondere des Tropfpunktes (Wärmegrad, bei dem ein Tropfen unter eigenem Gewicht vom Thermometer des Ubbelohdeschen Tropfpunktapparates abfällt). Temperatur im Reagensglas durch mit Wasser gefülltes Becherglas um  $1^\circ$  pro Minute steigern.

Zwecks genauer Analyse 6–8 g in heißem Benzolalkohol 9:1 lösen, durch Heißwassertrichter filtrieren, Filter mit heißem Benzol nachwaschen und trocknen. Filtrückstand besteht aus Füllmitteln, Körperfarbe oder dergleichen. Anorganische Bestandteile durch Veraschen. Aus Filtrat Benzol abdestillieren, Rückstand mit heißem Benzin aufnehmen und Lösung abkühlen lassen, wodurch Bitumina ausfallen. Auf Filter sammeln, mit Benzin nachwaschen, Rückstand in heißem Benzol lösen, Benzol abdampfen und Rückstand wägen. Vom Bitumengehalt befreites Filtrat eindampfen. Rückstand in heißem Aceton lösen. Nach Erkalten fallen Kalkseifen aus. Diese auf Filter mit kaltem Aceton nachwaschen, trocknen und wägen. Hierauf glühen, mit Salzsäure aufnehmen, verdünnen, ammoniakalisch machen und mit Ammoniumoxalat versetzen. Ausgefallenes Calciumoxalat auf Filter sammeln und als  $CaO$  wägen, Kalkseife = g  $CaO \times 10$ . Ist früher ermittelter acetunlöslicher Seifenrückstand größer, so besteht Differenz aus mitgerissenem leichtem Asphalt. Acetonfiltrat eindampfen, zurück bleiben Teeröl, Mineralöl, fettes Öl, Harzöl und Harz. Nach Ausschütteln mit dem dreifachen Volumen heißen Alkohols scheidet sich Mineralöl ab. Aus erkalteter Lösung fällt später noch Anthracen als krystallinischer Niederschlag aus. Alkoholisches Filtrat eindampfen, mit Petroläther aufnehmen und mit Dimethylsulfat ausschütteln, welches

<sup>1)</sup> Vgl. auch Teil II, S. 456, Schmiermittel.

Teeröl aufnimmt. Die tiefschwarze Teeröldimethylsulfatlösung ablassen und Petrolätherlösung so lange mit Dimethylsulfat ausschütteln, bis dieses höchstens noch rothbraun gefärbt ist. Vereinigte Dimethylsulfat-Auszüge eindampfen und Teerölrückstand wägen. Petrolätherlösung auf Wasserbad eindampfen, Rückstand trocknen und wiegen. Weitere Zerlegung des Rückstandes wie bei Ölgemischen angegeben.

### C. Wasserlösliche Öle.

Gehalt an freier Säure durch Titration mit  $n/10$  NaOH. Bei Gegenwart von Ammoniak Bestimmung des Ammoniakgehaltes im Destillat (nach Erhitzen des Öles mit konz. NaOH) durch  $n/10$   $H^2SO^4$ . Bei Abwesenheit von sonstigen Alkalien Bestimmung des Ammoniakgehaltes durch direkte Titration mit  $n/2$  HCl. (Methylorange.) Zerlegung wie bei Seifen.

Wassergehalt durch Destillation mit Xylol. Zur Bestimmung von Seife, Mineralöl und fetten Ölen, bzw. Ölsäure 5 g in kaltem Wasser lösen, Seife mit 20%iger Chlorcalciumlösung als Kalkseife ausfällen, filtrieren, Filter und an den Glaswandungen haften gebliebenen Niederschlag erst mit kaltem Wasser, dann mehrmals mit kaltem Aceton auswaschen, um Kalkseife von anhaftenden Ölen zu befreien. Filtrückstand in heißem Benzolalkohol lösen, einengen und zwecks Abscheldung der Fettsäure mit 10%iger Salzsäure kochen. Nach Erkalten wässrige Schicht mehrmals ansäthern. Vereinigte Ätherauszüge mit destilliertem Wasser salzsäurefrei waschen. Ätherlösung der Fettsäuren mit Alkohol verdünnen und mit  $n/2$  alkoh. KOH und Phenolphthalein als Indikator titrieren. Abdampfen, trocknen und zurückgebliebene Seife wiegen. Seifenfreies Acetonfiltrat mit Wasser verdünnen und mehrmals mit Äther ausschütteln. Die das Mineral- und fette Öl enthaltenden Ätherauszüge vereinigen und Äther abdestillieren. Zur Ermittlung des Gehaltes an Mineralöl Verseifungszahl bestimmen und Mineralöl aus Differenz errechnen oder Ölgemisch durch zweistündiges Kochen mit alkoh. KOH verseifen, Alkohol abdunsten und Seife nach Erkalten mit Chlorcalciumlösung, wie vorstehend beschrieben, ausfällen und bestimmen. Freies Alkali durch Veraschen von 10 g Substanz, Glührückstand mit Wasser aufnehmen und Lösung mit  $n/10$   $H^2SO^4$  und Phenolphthalein als Indikator titrieren. Alkalität des Öles in Prozenten KOH berechnen und hiervon die bei der Titration der Fettsäure bei der Seifenbestimmung verbrauchte Menge KOH in Abzug bringen. Harzölgehalt ergibt Rotfärbung bei tropfenweisem Zusatz von Dimethylsulfat zum Filtrat einer mit warmen 60%igem Alkohol geschüttelten Probe des aus dem wasserlöslichen Öl isolierten Ölgemenges.

### D. Kerzenmaterial und Wachsmischungen.

Prüfung auf Reinheit der Rohwaren (Bienenwachs, Stearin, Paraffin). Quantitative Feststellung verfälschender (Neutralfett, Harz, feste Kohlenwasserstoffe) oder den Schmelzpunkt erhöhender Zusätze (Carnaubawachs, Candelillawachs, Insektenwachs,

**raffiniertes Montanwachs, I. G.-Wachs „Z“, Stearinsäureanilid, Ceresin).** Bewertung nach Höhe des Schmelzpunktes und Reinheit der Rohmaterialien.

Identifizierung von Wachsgemischen durch Prüfung der in den Gemischen enthaltenen Säuren. Die in Alkohol gelöste Probe mit alkoholischer KOH neutralisieren, unverseift gebliebenen Anteil durch Abfiltrieren der Seifenlösung sammeln und mit alkoholischer KOH durch mehrstündiges Erhitzen über direkter Flamme verseifen, Lösung mit Bleizucker ausfällen, Niederschlag mit Petroläther extrahieren. Nach gründlichem Auswaschen durch Erhitzen mit verdünnter HCl zersetzen und nachgewaschene Wachs- usw. Säuren sammeln. Gehalt an Harz, festen Kohlenwasserstoffen und härtenden Wachs Zusätzen sowie Feststellung der Reinheit des Materials wie unter „Wachs“ angegeben.

### E. Technische Ölsäure.

Feststellung des Gehaltes an unverseifbaren Kohlenwasserstoffen wie unter allgemeine Prüfungsmethoden. Neutralfett durch Berechnung der Ätherzahl des Oleins durch Differenz von V.-Z. und S.-Z. Zur Ermittlung eines Lactongehaltes Feststellung der Ätherzahl in den abgeschiedenen Fettsäuren. Differenz zwischen erster und zweiter Ätherzahl gleich dem Gehalt an Neutralfett. Gehalt an ungesättigten flüssigen Fettsäuren durch Jodzählbestimmung. Zusatz von Wollfettoleinen durch Cholesterinprobe. Prüfung von Wollfettoleinen unter Wachs.

### F. Gehärtete Öle.

Feststellung der Anwesenheit einer Kontaksubstanz (Nickel) durch Ausschütteln mit gleichem Vol. konz. HCl bei Wasserbadwärme, durch feuchtes Filter geben. Filtrat eindampfen. Zur Kontrolle nebenhergehend Veraschungsprobe. Nachweis gehärteter Öle in Mischung mit anderen Fetten durch Isoölsäureprobe. Besondere Kennzeichen: Charakteristischer blumiger Geruch, Erhöhung des Schmelz- und Erstarrungspunktes, Erniedrigung des Brechungsindex und der Jodzähl. Verseifungszahl keine Veränderung.

### G. Firnisse.

Qualitative Prüfung durch Feststellung des Trockenvermögens, der Streichbarkeit und des spez. Gewichtes. (Mineralöl, Tran und andere fette Öle erniedrigen, Harzöle und Teerfettöle erhöhen das spez. Gewicht.) Jodzähl kleiner als bei den als Ausgangsmaterial dienenden trocknenden Ölen. Jodzähl um so niedriger und Farbe um so dunkler, je höher Öl erhitzt und je mehr Sauerstoff eingewirkt. Verseifungszahl unverändert. Nachweis von Harzöl und Harzsikkativen wie bei Sellen durch Morawski'sche Reaktion. Mineralölgehalt durch Rötung nach Vermischen mit einer 2%igen Lösung von Pikrinsäure in Benzol. Trennung durch Verseifung und Ausziehen der Mineralöle mit Benzin. Zusatz flüchtiger Verdünnungsmittel durch

Destillation. Trennung im Destillat durch Salpetersäure-Verfahren. Allgemeine Beurteilung wie unter „Flüchtige Öle“ angegeben. Gehalt an Trockenstoffen durch Ausschütteln einer ätherischen Lösung mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  oder durch Veraschung und Untersuchung des sauren Auszugs- bzw. der Asche oder Isolierung der Metall- oder Erdalkaliseifen durch Petrolätherextraktion. Harzgehalt durch Ausschütteln mit heißem 70%igem Alkohol, Abfiltrieren nach Erkalten und Eindunsten des harzhaltigen Filtrates.

#### H. Lacke und verdünnte Wachsgemische (Wachspollituren, Schuh-Cremes und Bohnermassen).

Entfernung der flüchtigen Lösungs- und Verdünnungsmittel durch Abdunsten oder zwecks Isolierung durch Destillation mit Kohlensäure oder Wasserdampf. Schichten durch Kochsalzzusatz scharf trennen. Durch Wasser getrübes Destillat mit Chlorcalciumkörnern klären. Bei Anwesenheit wasserlöslicher Lösungsmittel trockene Destillation im Ölbad, wasserunlösliche Anteile durch Aussalzen mit  $\text{NaCl}$  zur Abscheidung bringen. Nach Bestimmung des Brechungsindex und spez. Gewichts Destillat in Intervallen von  $5^\circ$  bis  $250^\circ$  bzw. zum Auftreten von weißen Dämpfen fraktionieren. Prüfung der Fraktionen wie unter „Flüchtige Öle“ und des gewonnenen Destillationsrückstandes nach Aufnahme mit Äther, Alkohol-Benzol oder Butylacetat, Abfiltrieren des Unlöslichen, Auswaschen und Abdunsten wie unter „Harz“ und „Wachs“ angegeben. Bei Öllackprodukten isolierten Lackkörper völlig verseifen und zur Trennung der Harz- und Fettsäuren die Veresterung mit alkoholischer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach Methode Wolff-Scholze anwenden. Bei gefärbten Wachspasten von flüchtigen Anteilen befreite Trockensubstanz, aus der bei verseiften Cremes durch verdünnte Säure der reine Wachskörpergehalt zu isolieren ist, Entfärbung durch Wiederaufnehmen der Wachsmasse mit Petroläther oder Leichtbenzin, Ausschütteln der heißen Lösung mit verdünnter  $\text{HCl}$  und endgültige Entfärbung durch Reduktion der Teerfarbstoffe (durchweg Azofarbstoffe) mit  $\text{Sn}$ - oder  $\text{Zn}$ -Staub. Eventuell auch Filtrieren der gründlich ausgewaschenen Benzinlösung nach Behandlung mit 10–20% Entfärbungspulver (ber. auf Wachskörper) durch Heißwassertrichter, Abdunsten des Lösungsmittels. Bei Gegenwart von Zelluloid (Kampfergeruch), Kollodiumwolle oder Nitrozellulose Entfernung der Weichmachungsmittel mit Äther und Abfiltrieren der mineralischen Bestandteile (Deckfarben usw.). Reduzierung der Nitrozellulose mit alkohol. Natriumsulfidhydratlösung. Bei wässrigen Emulsionen Untersuchungsgang wie bei „Seifen“. Bestimmung des Alkaligehaltes bei gefärbten Wachsemulsionen in der Asche.

#### I. Ölfarben.

Nach Abtreibung der flüchtigen Verdünnungsmittel durch Destillation Behandlung des Destillationsrückstandes mit Xylol-Alkohol-Gemisch zwecks Aufnahme des Farbenbindemittels und Isolierung des Farbkörpers unter Zugabe einliger Tropfen  $\text{HCl}$  (1:19)

zur Zersetzung mit basischen Farbkörpern gebildeter Seife und Erzielung klaren Filtrats, Farbkörper enthaltendes Filter dann im Extraktionsapparat zuerst mit Petroläther, hierauf zur Entfernung der Sikkative mit Äthyläther ausziehen. Extrakte evtl. zur Entfernung etwa gebildeter ätherlöslicher Salze mit 10%iger Kochsalzlösung waschen. Prüfung der anorganischen Bestandteile nach der Methode der Mineralanalyse, der ätherlöslichen wie unter G.

Da es sich bei den vorgenannten Rohstoffen um physiologische Produkte handelt, die in Zusammensetzung und Verhalten variabel sind und oft sehr starke Schwankungen zeigen, ist die praktische Auswertung einer Analyse der hieraus hergestellten Produkte meist erst durch eine auf Grund des Analysenbefundes aufgebaute Synthese und sonstige Vergleichsversuche möglich. Oft vermag daher nur der erfahrene Fachmann durch intuitives Einfühlen aus den erhaltenen Prüfungsergebnissen die wirkliche Zusammensetzung der untersuchten Produkte zu erkennen.

#### Fachzeitschriften.

Allgemeine Öl- und Fett-Zeitung (Berlin). Fettchemische Umschau (Stuttgart). Ölmarkt (Braunschweig). Ölorgan (Trier). Erdöl und Teer (Berlin). Teer (Halle). Petroleum (Berlin). Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie (Berlin). Seifensieder-Zeitung (Augsburg). Deutsche Parfümerie-Zeitung (Berlin). Farbe und Lack (Hannover). Farbenzeitung (Berlin). Der Farbenchemiker (Berlin). Die Seifenindustrie (Wien). Die Seife (Wien). Öle, Fette, Wachse, Seife, Kosmetik (Wien). Tschechoslowakische Seifensieder- und Parfümerie-Zeitung (Prag). Food Manufacture (London). Les Matières Grasses (Paris). Revue de la Parfumerie (Paris). Revue de la Savonnerie et de l'industrie des Matières Grasses (Paris). Olii Minerali, Olii e Grassi, Colori e Vernici (Mailand). L'Industria Saponiera (Mailand). Olien, Vetten en Oliezaden (Amsterdam). Journal of Oil and Fat Industries (Savannah). Oil, Paint and Drug Reporter (New York). Soap Gazette and Profumer (New York).

#### Fachliteratur.

Ascher: Die Schmiermittel (Berlin 1922). Bauer: Die trocknenden Öle (Stuttgart 1928). Better-Davidsohn-Lüdecke: Taschenbuch für die Wachsindustrie (Stuttgart 1932). Braun: Die Untersuchung der Rohstoffe, Fertigfabrikate und Nebenprodukte der Fett-, Öl- und Seifenindustrie (Leipzig 1925). Burstin: Untersuchungsmethoden der Erdölindustrie (Berlin 1930). Davidsohn: Untersuchungsmethoden der Öle, Fette und Seifen (Leipzig 1926). Davidsohn-Stadlinger: Hilfsbuch für das Gebiet der Fette und Fettprodukte (Leipzig 1930). Dietrich: Analyse der Harze (Berlin 1930). Engler-Höfer-Singer: Das Erdöl (Berlin 1911). Fischer: Wachse, wachsähnliche Stoffe und technische Wachsgeringe (Dresden 1934). Glikin: Chemie der Fette, Lipoiden und Wacharten (Leipzig 1913). Graefe: Die Braunkohlenteer-Industrie (Halle 1911). Grün: Analyse der Fette und Wachse (Berlin 1925). Hefter: Technologie der Fette und Öle (Berlin 1921). Holde: Kohlenwasserstofföle und Fette (Berlin 1933). Ivanovskij: Ozokerit und verwandte Stoffe (Wien 1935). Klimont: Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie (Leipzig 1922). Lewkowitzsch: Laboratoriumsbuch für die Fett- und Ölindustrie (Braunschweig)

**Grenzwerte der Kennzahlen einiger Fette, Wachse, Harze, Bitumina.**  
A. Pflanzliche Fette:

Name	Spez. Gew.	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl		Acetylzahl
				des Öles	der Fettsäuren	
<b>a) nichttrocknend:</b>						
Olivenöl .....	0-914—919	0 bis — 5	189—196	79—87	86—90	4—10
Erdnußöl (Arachisöl) .....	0-911—926	0 bis — 3	189—197	86—98	96—103	3-4-4
Mandelöl .....	0-916—920	—10 bis —22	190—199	93—105	93—96	5-7-6
Palmöl .....	0-921—948	27—43	196—207	34—61	53-3	1—1-8
Palmkernöl .....	0-941—952	23—28	241—250	10—18	12—13-6	1-9-4-8
Kokosnußöl .....	0-925—938	14—25	246—258	8-6-9-4	8-3—10	9-12-3
Japanwachs .....	0-970—995	46—52	202—238	4-9—15	42-1—43	27—31
<b>b) halbtrocknend:</b>						
Ricinusöl .....	0-960—974	—10 bis —18	176—191	81—86	86—93	146—154
Kotoniöl .....	0-922—928	3—4	191—198	103—110	110—115	16-5-17
Sesamöl .....	0-922—924	—3 bis —5	188—194	103—112	109—112	11-5-12
Maisöl .....	0-922—926	—10 bis —20	188—198	113—125	123—126	7-8-9
Bucheckernöl .....	0-921—923	—17	191—195	104—120	114—116	3-3-3-5
Rübböl .....	0-913—918	0*	171—180	97—105	99—106	6-3-6-5
Scjabohnenöl .....	0-922—934	—8 bis —10	191—194	114—137	118—134	7-2-7-6
<b>c) trocknend:</b>						
Perillaöl .....	0-929—934	—4 bis —5	187—197	188—206-1	200—210	5-5-6
Leinöl .....	0-930—935	—15° flüss.	190—195	171—204	179—190	4—8
Chin. Holzöl .....	0-941—944	+2 bis —18	190—196	159—171	160—170	6-8-7-4
Mohnöl .....	0-924—927	—18*	190—198	134—143	139—141	12-8-13-2
Sonnenblumenöl .....	0-920—926	—17*	188—194	119—135	133—134	3-4-3-7
Nußöl .....	0-925—927	—27*	186—197	142—150	148—150	7-6-7-8
Hanföl .....	0-925—928	—27*	190—194	143—166	160—170	7-5-20

## B. Tierische Fette:

Name	Spez. Gew.	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl		Acetylzahl
				des Öles	der Fettsäuren	
Knochenöl .....	0.914—0.919	28 bis —15	191—203	44—75	44—75	11—11.6
Rindertalg .....	0.943—0.952	27—45	193—200	35—44	41.3—43	3—8
Hammeltalg .....	0.937—0.961	33—50	193—196	31—46	34.8—35.2	2.7—6.2
Schweineschmalz .....	0.931—0.938	27—30	193—200	53—85	64—66	2.6—3
Robbentran .....	0.925—0.940	—3	189—196	127—162	146—160	16—16.5
Walffischtran .....	0.917—0.927	—2	188—220	110—136	130—132	11—12.3
Dorschlebertran .....	0.922—0.941	0 bis —10	171—193	150—175	165—170	4—8

## C. Wachse:

Name	Spez. Gew.	Schmelzpunkt	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Unverseifbar in %
Walrat .....	0.943—0.960	43—47	1—3.8	126—134	4.8—5.4	51—53
Wollwachs .....	0.937—0.970	31—42	3.8—6	78—186	25—29	46—49
Bienenwachs, norm. ....	0.959—0.970	63—65	16.8—21.5	88—99	8—12	52—56
Hummelwachs .....	0.960—0.969	68—72	18—19.4	93—98	5—7	52—63
Chines. Insektenwachs .....	0.932—0.970	80—86	0.2—0.5	70—93	1.4—2.2	46—49
Carnaubawachs .....	0.990—0.999	83—85	4—10	78—86	10—13.5	52—56
„ gebleicht .....	0.896—0.908	70—72	0.2—2.7	10—18	2—2.5	90—93
„ Rückstände .....	0.899—0.908	66—68	21—38	40—46	3.8—4.2	72—76
Schellackwachs .....	0.971—0.978	69—74	12.5—18	88—126	27—36	72—75
Candelillawachs .....	0.982—0.996	68—73	12.7—18	56.3—63	13—26	66—74
Zuckerrohrwachs .....	0.980—0.982	79—80	8—10	82.7—87	9.2—12	68—70
Fibrewachs .....	0.960—0.988	62—69	17—26	62—72	13.2—18.5	67—70
I.G.-Wachs „O“ u. „Op“ ..	1.030—1.040	102—108	10—20	105—135	0	7—15

**D. Harze:**

Name	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Löslichkeit in				
				Äthyl. Alkohol	Äthyläther	Aceton	Benzol	Petroläther
Kolophonium .....	140—180	145—198	110—168	lösli.	lösli.	lösli.	lösli.	86—97% 20%
Bernstein .....	15—35	80—142	50—75	8% lösli.	20% lösli.	18% lösli.	90% lösli.	20% 60—73% unlösli.
Rohes Fichtenharz .....	107—141	126—173	112—150	lösli.	lösli.	lösli.	fast unlösli.	unlösli.
Sandarak .....	95—155	136—188	55—90	lösli.	lösli.	lösli.	unlösli.	unlösli.
Welchkopale .....	127—142	174—188	60—136	90% lösli	trüb	80% lösli.	80% lösli.	fast unlösli.
Hartkopale .....	35—85	75—90	105—135	60—70% lösli.	40—55% lösli.	60—80% lösli.	80% lösli.	fast unlösli.
Dammar .....	20—35	40—44	127—129	83% lösli.	lösli.	lösli.	lösli.	90% lösli.
Elemi .....	5—35	26—70	67—80	lösli.	lösli.	lösli.	lösli.	90% lösli.
Mastix .....	50—75	70—106	175—178	70% lösli.	lösli.	80% lösli.	lösli.	fast unlösli.
Schellack .....	50—66	185—220	2—20	lösli.	10—15% lösli.	fast unlösli.	unlösli.	unlösli.

**E. Bitumina:**

Name	Schmelzpunkt	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Bitumengehalt	Benzol-unlösliches
Montanwachs, raffin. ....	75—81	78—85	80—88	15—18	100%	0%
Naturasphalt .....	53—83	0.2—2.6	9—29	9.8—12	94—99%	0.6—4.6
Ozokerit, raffin. ....	58—78	0	0	0—0.8	0	0
Paraffin raffin. ....	36—62	0	0	0—5	0	0
Braunkohlenteerpech .....	30—86	0.5—4	2.5—14	70—94	99%	1.8—2.6%
Steinkohlenteerpech .....	42—90	0.3—2.2	6—7	3—503	40—75%	20—35%
Erdölpech .....	36—41	0.1—3	1.8—10.4	49—10	96—99%	1.5—9%
Fettpech .....	42—74	3—22	34—38	40—45	91.3—99%	1—8.7%

1902). Lüdecke: Die Wachse und Wachskörper (Stuttgart 1926). Löffl: Technologie der Seifenindustrie (Stuttgart 1928). Lemmel: Gewinnung, Veredlung und Verarbeitung der Öle und Fette (Berlin 1932). Mallison: Teer, Pech, Bitumen und Asphalt (Halle 1926). Marcusson: Die Untersuchung der Öle und Fette (Stuttgart 1927). Marcusson: Die natürlichen und künstlichen Asphalte (Leipzig 1931). Naphtali: Chemie, Technologie und Analyse der Naphthensäure (Stuttgart 1927). Pollatschek: Die Raffination der Öle und Fette (Stuttgart 1927). Schultz: Die Chemie des Steinkohlenteers. (Braunschweig 1926). Schrauth: Handbuch der Seifenfabrikation (Berlin 1927). Seeligmann-Zieke: Handbuch der Lack- und Firnis-Industrie (Berlin 1930). Tschirch-Stock: Die Harze (Berlin 1933). Ubbelohde-Goldschmidt-Heller: Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette (Leipzig 1930). Walter: Schmiermittel (Dresden 1930). Wilson: Pyroxylin-Emallen und -Lacke (Berlin 1928). Wolff-Schlick: Taschenbuch für die Farben- und Lackindustrie (Berlin 1932).

---

### **Ätherische Öle und Riechstoffe**

s. Chem.-Kal. 1936 II, S. 593.

### **Papier, Zellstoff, Kunstseide**

s. Chem.-Kal. 1936 II, S. 616.

---

### **Färberei und Textilveredlung**

s. Chem.-Kal. 1935 II, S. 622.

## Zucker und zuckerhaltige Produkte<sup>1)</sup>.

Von Dr.-Ing. K. Zablinsky-Berlin, Institut für Zuckerindustrie.

### Rohzucker.

**Zuckergehalt (Polarisation).** 26,0 g Rohzucker werden in einer Nickel- oder Neusilberschale auf der chemischen Waage genau abgewogen, mit etwa 70 ccm destilliertem Wasser mit Hilfe eines Trichters in einen 100 ccm Kolben<sup>2)</sup> gespült und durch Umschütteln aufgelöst. Die Klärung (Ausfällung von Nichtzuckerstoffen) erfolgt durch tropfenweise Zugabe von Bleiessig<sup>3)</sup> bis kein Niederschlag mehr entsteht. Für Rohzucker I Produkt wird im allgemeinen hierfür 1 ccm Bleiessig ausreichend sein. Nach Zusatz einiger Kubikzentimeter dünnen Tonerdebreis<sup>4)</sup> wird etwa bis zur Marke aufgefüllt, vorhandene Schaumbläschen durch Ätherdampf entfernt und der Kolben eine halbe Stunde in einem Wasserbad von 20° C temperiert. Man füllt nunmehr bis zur Marke auf, trocknet den Kolbenhals mittels eines zusammengerollten Stückes Filtrierpapier, schüttelt gut durch und filtriert durch ein glattes trocknes Filter, welches den Kolbeninhalt mit einem Male aufnimmt, in einen Standzylinder. Während der Filtration ist der Trichter mit einem Uhrglas bedeckt zu halten. Die ersten in der Regel trüben Tropfen des Filtrates werden beseitigt und nur das völlig klar laufende Filtrat im Standzylinder aufgefangen. Nachdem möglichst die ganze Menge der Flüssigkeit filtriert ist, wird ein Polarisationsrohr von 200 mm Länge damit gefüllt. In einem Polarisationsapparat mit Ventzkescher Skala, die vorher durch eine Quarzplatte von bekanntem Drehungswert kontrolliert worden ist, liest man sodann direkte Zuckerprocente ab.

Der Raum, in welchem die Polarisation erfolgt, sowie alle Apparate und Glasgeräte müssen die Temperatur von 20° C angenommen haben. Für die Polarisationsröhren ist der Landoltsche Steckverschluß zu empfehlen, da Schraubverschlüsse durch zu scharfes Anziehen die Deckgläser optisch aktiv machen können. Als Lichtquelle für den Polarisationsapparat darf weißes Licht nur benutzt

<sup>1)</sup> Literatur: Zeitschrift des Vereins der deutschen Zuckerindustrie, Berlin (als „Zeitschrift“ zitiert); Zeitschrift für die Zuckerindustrie der Cechoslv. Republik, Prag; Methods of analysis and laboratory control of the Great Western Sugar Comp, Denver U.S.A. Facts about Sugar, New-York.

<sup>2)</sup> Die 100 ccm Kolben müssen für wahre Kubikzentimeter, bezogen auf Wasser von 20° C (= 20/4) geeicht sein. Ihr Wassergehalt muß bei 20° C an der Luft mit Messinggewichten gewogen 99,71 g ( $\pm 0,03$ ) wiegen.

<sup>3)</sup> Als Bleiessig ist zu verwenden Liquor Plumbi subacetici D. A. B. 6. Basisch essigsaures Blei. Bleiessig muß gegen Lackmus neutral reagieren, darf Phenolphthaleinlösung aber nicht röten. Sein spezifisches Gewicht soll 1,235—1,240 betragen.

<sup>4)</sup> Der Tonerdebrei wird folgendermaßen hergestellt: Aluminiumsulfat oder -chlorid wird in viel kaltem Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt. Das ausgefällte Aluminiumhydrat wäscht man mit Wasser durch Dekantieren bis zum Verschwinden der Schwefelsäure- bzw. Chlorreaktion, der erhaltene Brei wird mit Wasser aufgeschlämmt und so aufbewahrt.

werden, wenn es durch eine 1,5 cm dicke Schicht einer 6%igen wäßrigen Kaliumdichromatlösung gereinigt wird.

Die Zuckerbestimmung in Rohzucker II (Nach-)Produkt vollzieht sich genau in der vorherbeschriebenen Weise, nur ist für die Ausfällung der Nichtzuckerstoffe eine größere Bleiessigmenge nötig. In der Regel werden 2 ccm genügen.

**Asche.** 3 g des zu untersuchenden Rohzuckers werden in einem tariertem Platinschälchen (ca. 45 mm Durchmesser und 16 mm Höhe) abgewogen und mit reiner konzentrierter Schwefelsäure durchfeuchtet. Den Schaleninhalt erwärmt man sodann vorsichtig über einer Bunsenflamme und mischt durch leichtes Schwenken den Zucker mit der Schwefelsäure so innig als möglich. Sobald nach dem Aufschäumen eine völlige Verkohlung der Masse eingetreten ist, stellt man die Schale in einen Veraschungs-ofen (Muffelofen) bis der Inhalt nach etwa einer Stunde völlig weiß gebrannt ist. Die Temperatur des Veraschungs-ofens darf 750° nicht überschreiten. Die Asche, welche durchaus locker sein muß und nicht geschmolzen sein darf, wird nach dem Abkühlen gewogen. Das Gewicht ergibt durch Multiplikation mit 30 den Aschengehalt in Prozenten.

Da die durch Zusatz von Schwefelsäure hergestellte Asche fast genau um  $\frac{1}{10}$  höher ausfällt als die kohlen-saure, müßte bei Einwaage einer beliebigen Zuckermenge von dem ermittelten Aschengehalt  $\frac{1}{10}$  abgezogen werden. Um diese Rechnung zu vermeiden, verascht man 3 g und multipliziert den gewogenen Rückstand mit 30.

**Wasser.** Man ermittelt den Wassergehalt des Rohzuckers durch Austrocknen von 5 g Substanz. Die in einer flachen Nickelschale abgewogene Rohzuckermenge hat in etwa 2 Stunden in einem gewöhnlichen Luft-trockenschrank bei 105–110° C ihre Feuchtigkeit abgegeben. Im Vakuum-trockenschrank ist die Austrocknung bereits nach einer Stunde beendet. Die ermittelte Gewichts-differenz ergibt durch Multiplikation mit 20 den gesuchten Wassergehalt. Die Anwendung einer Temperatur von 105–110° C ist jedoch nur zulässig, wenn der Zucker keine nennenswerten Mengen Invertzucker enthält. Ist dieser in größeren Mengen vorhanden, darf wegen der sonst eintretenden Zersetzung des Invertzuckers die Trocknungstemperatur 75° C nicht überschreiten. Getrocknete Rohzucker sind sehr hygroskopisch. Es ist deshalb empfehlenswert die Schälchen mit den getrockneten Zuckern nur in gut schließenden Exsikkatoren abzukühlen und sie nur solange darin zu belassen, als zum Erkalten nötig ist. Die Wägung muß schnellstens erfolgen.

Die sich als Differenz aus der Summe der Werte für Zucker, Asche und Wasser zu 100 ergebende Zahl wird als organischer Nichtzucker bezeichnet.

Beispiel für eine Rohzuckeranalyse:

Polarisation . . . . .	95,40
Asche . . . . .	0,88
Wasser . . . . .	1,70
Differenz zu (100) Organischer Nichtzucker	2,02
	<hr/>
	100,00

**Ausbeutegrad (Rendement).** Die Bewertung des Rohzuckers erfolgt im Zuckerhandel nach dem Rendement. Man versteht hierunter die Polarisation abzüglich 5mal Asche. Aus vorstehendem Beispiel würde sich ein Rendement von  $95,40 - (5 \times 0,88) = 91,00$  errechnen.

**Alkallität.** Für die Ausführung von Alkalitätsbestimmungen in Rohzuckern wird auf die Fachliteratur verwiesen<sup>1)</sup>.

**Invertzucker.** Die Bestimmung des Invertzuckers erfolgt durch Kochen einer Zuckerlösung mit Fehlingscher Lösung<sup>2)</sup>, die durch ihn reduziert wird, wobei  $\text{Cu}_2\text{O}$  entsteht, das sich als roter Niederschlag abscheidet.

Da Reinheit und Zusammensetzung, Konzentration und Mengenverhältnis der verschiedenen Lösungen zueinander, die Zeitdauer, während welcher sie in Berührung bleiben, die Art der Erhitzung die Zersetzung der Fehlingschen Lösung und damit die Menge des sich ausscheidenden Kupferoxyduls beeinflussen, ist eine genaue Beachtung der folgenden Vorschriften erforderlich.

57,7 ccm der Polarisationsflüssigkeit werden durch Zusatz einer Lösung von kohlensaurem Natron entbleit, zu 75 ccm aufgefüllt und filtriert. Von Filtrat werden 50 ccm = 10 g Rohzucker in einen Erlenmeyerkolben von 250 ccm Inhalt gebracht, in welchem vorher 25 ccm der Fehlingschen Lösung I mit 25 ccm der Lösung II vermischt sind. Der Inhalt des Kolbens wird nach gründlichem Umschwenken auf einem Drahtnetz, auf welchem eine mit einem 6,5 cm Durchmesser haltenden kreisrunden Ausschnitt versehene Asbestplatte liegt, mittels eines kräftigen Dreibrenners erhitzt, so daß etwa nach 3 Minuten der Inhalt des Kolbens ins Sieden gerät. Von dem Zeitpunkt an, wo die Blasen von allen Teilen der Flüssigkeit aufsteigen und die Flüssigkeit so stark aufzuwallen beginnt, wie es der Hitze des Dreibrenners entspricht, kocht man noch genau 2 Minuten bei der Flamme eines Einbrenners weiter. Alsdann wird der Kolben von der Flamme entfernt und rasch 100 ccm kaltes, destilliertes luftfreies Wasser eingegossen. Die Flüssigkeit wird nun mit Hilfe einer Saugpumpe durch ein gewogenes sog. Allihnsches

---

<sup>1)</sup> Zeitschrift 1907 I, 247 u. Frühling-Spengler 1932, 276.

<sup>2)</sup> Herstellung der Fehlingschen Lösung. Lösung I. 34,639 g durch Umkrystallisieren gereinigtes Kupfersulfat werden mit Wasser zu 500 ccm gelöst.

Lösung II. 173 g reines krystallisiertes Seignettesalz werden zu 400 ccm mit Wasser gelöst und die Lösung mit 100 ccm reiner Natronlauge vermischt, welche 500 g Natronhydrat im Liter enthält.

Prüfung der Fehlingschen Lösung. Eine Ausfällung des in einer Mischung von je 25 ccm Fehlingscher Lösung I und II vorhandenen Kupfers durch 2 Minuten langes Kochen mit 50 ccm einer überschüssigen Invertzuckerlösung soll eine Kupfermenge von 438 mg ergeben.

Rohr<sup>1)</sup> filtriert, wobei jedes Schütteln der Lösung zu vermeiden und darauf zu achten ist, daß die Asbestschicht während der ganzen Filtration stets von Flüssigkeit bedeckt ist. Den Niederschlag von Kupferoxydul bringt man mit Hilfe einer Federfahne mittels kalten Wassers vollständig auf das Filter, wäscht mit 300—400 ccm heißem Wasser, zum Schluß mit etwas Alkohol und Äther aus. Nach vorhergehendem Trocknen wird das Kupferoxydul durch Glühen unter gleichzeitigem Durchsaugen von Luft in Kupferoxyd übergeführt. Bei geringen Mengen Kupfer wird das Kupferoxyd als solches gewogen und die entsprechende Menge Kupfer durch Multiplikation mit 0,8 daraus berechnet. Bei größeren Kupfermengen (100 mg und darüber) ist die Überführung des Kupferoxyds in metallisches Kupfer durch Reduktion im Wasserstoffstrom unerlässlich. Aus der gefundenen Kupfermenge wird in nachstehender Tabelle der Invertzuckergehalt abgelesen.

Die qualitative Prüfung auf Invertzucker erfolgt in gleicher Weise. Ist die ausgefallene Menge Kupferoxydul sehr gering, so kann unter Umständen von einer weiteren Behandlung und Wägung Abstand genommen werden. Bei allen gegen Phenolphthalein sauren Zuckern jedoch und bei solchen, die sich beim Trocknen im Vakuum dunkler färben oder bräunen, muß die Kupfermenge zur Wägung gebracht werden.

Tabelle zur Ermittlung des Invertzuckergehaltes aus der gefundenen Kupfermenge in Gegenwart von Rohrzucker bei Anwendung von 10 g Substanz und 2 Minuten Kochdauer<sup>2)</sup>.

Cu	Inv.-Z.	Cu	Inv.-Z.	Cu	Inv.-Z.	Cu	Inv.-Z.	Cu	Inv.-Z.
mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
50	0·05	90	0·24	130	0·45	170	0·68	210	0·90
55	0·07	95	0·27	135	0·48	175	0·71	215	0·93
60	0·09	100	0·30	140	0·51	180	0·74	220	0·96
65	0·11	105	0·32	145	0·53	185	0·76	225	0·99
70	0·14	110	0·35	150	0·56	190	0·79	230	1·02
75	0·16	115	0·38	155	0·59	195	0·82	235	1·05
80	0·19	120	0·40	160	0·62	200	0·85	240	1·07
85	0·21	125	0·43	165	0·65	205	0·88	245	1·10

<sup>1)</sup> Man benutzt dazu Röhre aus schwer schmelzbarem Glase von etwa 2 cm Weite und 12—14 cm Länge, welche mit einem halb so langen, schwach konischen Hals von 0,5—0,7 cm Weite versehen sind. An die Stelle, wo der verengte Hals ansetzt, bringt man einen durchlöchernten Platinkonus von 1 cm Durchmesser, dessen Löcher von außen noch innen gestochen sind. Darüber schichtet man eine 2 cm hohe Schicht Asbest, den man folgendermaßen präpariert hat: Langfaseriger Asbest wird in etwa 1 cm lange Stücke geschnitten und durch Abschlämmen mit Wasser von feineren Beimengungen befreit. Darauf wird abwechselnd 2—3mal mit verdünnter Natronlauge, verdünnter Salpetersäure und Wasser ausgekocht und alsdann ausgeglüht. — <sup>2)</sup> Herzfeld, Zeitschrift 1885, 967.

Invertzuckermengen, die unter 50 mg Cu reduzieren bleiben für die Bewertung des Rohzuckers unberücksichtigt.

Überschreitet der Invertzuckergehalt des zu untersuchenden Zuckers 1·1%, so kann man die Kochung mit der halben Substanzmenge durchführen. Diese sind dann in 25 ccm Flüssigkeit enthalten. Die fehlenden 25 ccm Flüssigkeit werden durch 25 ccm destillierten Wassers ersetzt, da die Kochung stets in 100 ccm Flüssigkeit erfolgen muß.

Stehen bisweilen zur Untersuchung nur kleine Mengen Zucker zur Verfügung, so ist ebenfalls die Anwendung von nur 5 g Substanz geboten. Man löst in diesen Fällen 10,42 g Zucker mit Wasser in einem 50 ccm Maßkölbchen, klärt mit Bleiessig, fällt zur Marke, mischt und filtriert durch ein kleines Filter. Vom Filtrat pipettiert man 40 ccm in einen 50 ccm Kolben, entbleit mit Natriumcarbonat, füllt bis zur Marke auf, mischt und filtriert wieder. Von diesem Filtrat kocht man 30 ccm (= 5 g ursprünglicher Substanz) mit 50 ccm Fehlingscher Lösung und 20 ccm Wasser und verfährt dann genau wie vorher beschrieben. Aus der nachstehenden Tabelle läßt sich ohne jede weitere Berechnung aus der ermittelten Kupfermenge der Prozentgehalt an Invertzucker ablesen.

Tabelle zur Ermittlung des Invertzuckergehaltes aus der gefundenen Kupfermenge in Gegenwart von Rohrzucker bei Anwendung von 5 g Substanz und 2 Minuten Kochdauer<sup>1)</sup>.

Cu	Inv.-Z.	Cu	Inv.-Z.	Cu	Inv.-Z.	Cu	Inv.-Z.	Cu	Inv.-Z.
mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
(35)	(0·04)	95	0·66	155	1·31	215	1·98	270	2·62
40	0·09	100	0·72	160	1·37	220	2·04	275	2·68
45	0·14	105	0·77	165	1·42	225	2·10	280	2·74
50	0·19	110	0·83	170	1·48	230	2·16	285	2·79
55	0·25	115	0·88	175	1·54	235	2·21	290	2·85
60	0·30	120	0·93	180	1·59	240	2·27	295	2·91
65	0·35	125	0·99	185	1·65	245	2·33	300	2·97
70	0·40	130	1·04	190	1·70	250	2·39	305	3·03
75	0·45	135	1·10	195	1·76	255	2·44	310	3·09
80	0·51	140	1·15	200	1·82	260	2·50	315	3·15
85	0·56	145	1·21	205	1·87	265	2·56	320	3·21
90	0·61	150	1·26	210	1·93				

Hat man eine Substanz mit höherem Invertzuckergehalt zu untersuchen, so muß die zur Kochung verwendete Zuckermenge entsprechend verringert werden, weil andernfalls die vorgeschriebenen 50 ccm Fehlingscher Kupferlösung nicht ausreichend sein würden, um die Reaktion quantitativ durchzuführen.

<sup>1)</sup> Baumann, Zeitschrift 1892, 824.

Zur Feststellung, wieviel Substanz man nehmen darf, löst man zunächst zu einer Vorprüfung 10 g Zucker in einem 100 ccm Kolben, klärt, wenn erforderlich mit Bleiessig, unter Vermeidung eines größeren Überschusses, füllt mit Wasser bis zur Marke, mischt und filtriert. Von dem Filtrat pipettiert man je 1, 2, 4, 6, 8 ccm (also je 0·1, 0·2, 0·4, 0·6, 0·8 g Zucker enthaltend) in Reagenzröhren, setzt zu jeder Probe je 5 ccm fertige Fehlingsche Lösung und erhitzt dieselben zum Kochen, indem man beobachtet, bei welchem Mischungsverhältnis nach dem Kochen noch Kupferlösung unzersetzt, die über dem roten Niederschlag stehende Flüssigkeit also noch deutlich blau bleibt.

Tritt dieses z. B. bei Anwendung von 2 ccm Zuckerlösung ein (0·2 g Zucker + 5·0 ccm Fehlingscher Lösung), so würde auch das Zehnfache also auf 50 ccm Fehlingscher Lösung 2 g Zucker zur Fällung kommen dürfen.

Zur Ausführung der Untersuchung löst man 27·5 g Zucker in einem 125 ccm Kolben und prüft mittels eines hineingeworfenen Stückchen Lackmuspapiers, ob die Lösung sauer oder alkalisch ist. Im letzterem Falle ist sie durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zu neutralisieren und dann mit neutralem<sup>1)</sup> Bleiacetat zu klären. Man füllt dann mit Wasser bis zur Marke, mischt und filtriert. Vom Filtrat verwendet man gemäß der Vorprüfung 20 ccm (2·2 g Substanz), die in einem 100/110 ccm Kolben mit Wasser verdünnt, mit Natriumcarbonatlösung entbleit und zu 110 ccm aufgefüllt werden. 50 ccm des Filtrates (entsprechend 2 g Substanz) kocht man mit 50 ccm Fehlingscher Lösung zwei Minuten lang, filtriert, reduziert und wägt das ausgefallene Kupfer. Es seien 300 mg Cu gefunden worden.

Es ist zunächst das gegenseitige Mengenverhältnis von Rohrzucker zu Invertzucker (R:J) auszumitteln, welches in dem zu untersuchenden Zucker besteht, denn es ist die Fällung von Kupferoxydul der Menge nach abhängig von der Menge des in der Lösung vorhandenen Rohrzuckers, der sich dementsprechend an der Reduktion beteiligt.

Die Berechnung erfolgt durch nachstehende Formeln, in welchen Cu die Menge des gewogenen Kupfers bedeutet, p, die des angewandten Zuckers, und Pol. den Betrag der Polarisation desselben. Z dient

---

<sup>1)</sup> Da basisches Bleiacetat eine Fällung von Fruktose und Glykose in Gegenwart von durch Blei fällbaren Stoffen verursacht, so ist es bei der Bestimmung reduzierender Zucker, also auch bei Gegenwart von Invertzucker, als Klärmittel nicht anwendbar. Zur Klärung der Lösungen solcher Zucker benutzt man besser neutrales Bleiacetat, welches jene Fällungen nicht hervorruft. Sind solche Zuckerlösungen alkalischer Reaktion, so müssen sie vor Zusatz dieses Klärungsmittels durch Essigsäure neutralisiert werden, da andernfalls das neutrale Acetat ganz oder teilweise in das basische Salz umgewandelt werden kann.

zum Hinweis auf die senkrechten Spalten, R: J zum Hinweis auf die waagerechten Spalten der nachstehenden Tabelle.

**Rechnungsfaktoren bei Bestimmung von mehr als 1% Invertzucker im Zucker.**

Verhältnis von: Rohrzucker zu Invertzucker (R: J)	Angenäherte absolute Menge Invertzucker (Z)						
	200 mg	175 mg	150 mg	125 mg	100 mg	75 mg	50 mg
0:100	56.4	55.4	54.5	53.8	53.2	53.0	53.0
10:90	56.3	55.3	54.4	53.8	53.2	52.9	52.9
20:80	56.2	55.2	54.3	53.7	53.2	52.7	52.7
30:70	56.1	55.1	54.2	53.7	53.2	52.6	52.6
40:60	55.9	55.0	54.1	53.6	53.1	52.5	52.4
50:50	55.7	54.9	54.0	53.5	53.1	52.3	52.2
60:40	55.6	54.7	53.8	53.2	52.8	52.1	51.9
70:30	55.5	54.5	53.5	52.9	52.5	51.9	51.6
80:20	55.4	54.3	53.3	52.7	52.2	51.7	51.3
90:10	54.6	53.6	53.1	52.6	52.1	51.6	51.2
91:9	54.1	53.6	52.6	52.1	51.6	51.2	50.7
92:8	53.6	53.1	52.1	51.6	51.2	50.7	50.3
93:7	53.6	53.1	52.1	51.2	50.7	50.3	49.8
94:6	53.1	52.6	51.6	50.7	50.3	49.8	48.9
95:5	52.6	52.1	51.2	50.3	49.4	48.9	48.5
96:4	52.1	51.2	50.7	49.3	48.9	47.7	46.9
97:3	50.7	50.3	49.8	48.9	47.7	46.2	45.1
98:2	49.9	48.9	48.5	47.3	45.8	43.3	40.0
99:1	47.7	47.3	46.5	45.1	43.3	41.2	38.1

1.  $\frac{Cu}{2} = Z$ , annähernde absolute Menge Invertzucker<sup>1)</sup>.
2.  $\frac{100 \cdot Z}{p} = Y$ , annähernde prozentische Menge Invertzucker.
3.  $\frac{100 \cdot Pol}{Pol + y} = R$ , Verhältniszahl für den Rohrzucker.
4.  $100 - R = J$ , Verhältniszahl für den Invertzucker,

<sup>1)</sup> Die Zersetzung der Fehlingschen Lösung durch reduzierende Zuckerarten läßt sich durch chemische Formeln nicht ausdrücken, da sich die Reaktion nicht mit stöchiometrischer Gesetzmäßigkeit vollzieht und die Zersetzungsprodukte je nach den begleitenden Umständen der Menge nach verschieden ausfallen. Dagegen ist durch zahlreiche Versuche festgestellt worden, daß die Menge des Invertzuckers annähernd gleich ist der Hälfte der Kupfermenge, welche beim Kochen mit Fehlingscher Lösung in Form von Kupferoxydul ausgeschieden wird. Daher der Ausdruck  $\frac{Cu}{2}$  in obiger Formel. (Hiller, Zeitschrift 1889, 736. Wein, Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten 1888.)

mithin R: J = Verhältnis von Rohrzucker zu Invertzucker. Die so gefundenen Werte lassen aus der Tafel einen Faktor F finden, welcher zur Schlußrechnung dient.

Beispiel. Der zu untersuchende Zucker polarisiere 85,0 und das Reduktionsvermögen von 2 g Zucker betrage bei der Schlußwägung 300 mg Cu. Dann errechnen sich nach vorstehenden Formeln folgende Werte:

$$1. \frac{0 \cdot 300}{2} = 0.150 = Z$$

$$3. \frac{100 \cdot 85}{85 + 7.5} = 91.9 = R$$

$$2. \frac{100 \cdot 0.150}{2} = 7.5 = Y$$

$$4. 100 - 91.9 = 8.1 = J.$$

Das dem Zahlenverhältnis 91.9:8.1 am nächsten kommende Verhältnis R: J ist nach der Tafel 92:8, dem in der dritten Spalte für 150 mg Cu ein Faktor 52,1 entspricht.

$$5. \frac{0.300}{2} \cdot 52.1 = 7.82\% \text{ Invertzucker.}$$

Das vorstehende Verfahren hat nur eine beschränkte Anwendungsmöglichkeit: das Verhältnis von Rohrzucker zu Invertzucker darf 10:1 nicht überschreiten. Sollen Zuckerprodukte, die sehr viel mehr Invertzucker enthalten, untersucht werden, ist das gewichtsanalytische Reduktionsverfahren vor und nach der Inversion anzuwenden (siehe Gesamtzucker, S. 625).

Nach den zur Zeit geltenden Handelsbedingungen bleibt bei der Bewertung des Rohrzuckers ein Invertzuckergehalt unter 0,05%, bei der Verrechnung unberücksichtigt. Bei einem Invertzuckergehalt von 0.05—0.20%, einschließlich ist dieser in voller Höhe siebenfach vom Ausbeutegrad zu kürzen.

Saure Reaktion (Indikator Phenolphthalein) berechtigt neben einem etwaigen Abzug für Invertzucker einen solchen von 0,25%, des Ausbeutegrades.

## Bestimmung des Rohrzuckers bei Gegenwart von Raffinose.

Ein Zucker des Handels ist verdächtig, Raffinose zu enthalten, wenn seine Lösung eine auffällig hohe, der sonstigen Beschaffenheit des Rohrzuckers nicht zukommende Rechtsdrehung zeigt. Man darf in solchem Falle auf Anwesenheit von Raffinose schließen, wenn der Zucker eine, wenn auch nur hier und da auftretende spießige oder nadelförmige Krystallform zeigt, wenn er nachweislich aus Fabriken stammt, die sich mit Melasseentzuckerung beschäftigen und wenn seine wäßrige Lösung Fehlingsche Lösung gar nicht oder nur ganz mäßig reduziert.

Für die Bestimmung des Rohrzuckers in Gegenwart von Raffinose und der Raffinose selbst ist die Kenntnis der direkten und der

Inversionspolarisation notwendig. Die Inversion erfolgt nach folgender Vorschrift<sup>1)</sup>. Man löst das halbe Normalgewicht (13 g) Zucker in einem 100 ccm Kolben mit 75 ccm Wasser auf, fügt 5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.19 hinzu und erwärmt, nachdem man ein geeignetes Thermometer in das Maßkölbchen eingeführt hat, den Kolbeninhalt in einem Wasserbad auf 67–70° C. Auf dieser Temperatur wird der Kolben genau 5 Minuten lang gehalten und sodann schnell im Wasserbade auf 20° abgekühlt. Nachdem die am Thermometer anhaftenden Zuckerteilchen sorgfältig ab gespült sind, wird aufgefüllt, durchgeschüttelt und polarisiert. Sollte die Zuckerlösung so dunkel sein, daß eine Beobachtung durch ein 200 mm Rohr nicht möglich ist, muß eine Klärung vorgenommen werden. Man gibt in solchen Fällen etwa 1 g gereinigte Knochenkohle in den aufgefüllten Kolben, schüttelt kräftig durch und hat bei Rohzuckern dann stets eine solche Aufhellung erreicht, daß eine Beobachtung möglich ist. Die Feststellung der Drehung invertierter Zuckerlösungen muß stets bei 20° C erfolgen. Man verwendet zu diesem Zwecke Polarisationsröhren, die von einem Mantel umgeben sind, durch den Wasser von 20° C hindurchfließt. Der gefundene Drehungswert ist zu verdoppeln.

Der Gehalt an Rohrzucker Z berechnet sich nach der Formel:

$$Z = \frac{(0.5124 P) - J}{0.8390} *$$

und danach der Gehalt an Raffinoseanhydrid R nach der Formel:

$$R = \frac{P - Z}{1.852}$$

wobei P den Betrag der direkten Polarisation und J den Drehungswert nach der Inversion, bezogen auf das ganze Normalgewicht bedeutet.

Liegt ein Anlaß vor, die Raffinose nicht als Anhydrid, sondern als Hydrat aufzuführen, so lautet die Formel:

$$R = \frac{P - Z}{1.572}$$

Die Zahl 1.852 ist der Betrag, um den das Drehungsvermögen, des Raffinoseanhydrids, die Zahl 1.572 diejenige, um welche der Drehungsbetrag des Raffinosehydrates stärker ist als der des Rohrzuckers.

Beispiel. Ein Nachprodukt polarisierte vor der Inversion + 94.5, nach der Inversion – 27.6. Danach berechnet sich nach vorstehender Formel ein Rohrzuckergehalt von 90.6%.

$$Z = \frac{(0.5124 \cdot 94.5) + 27.6}{0.8390} = 90.6$$

<sup>1)</sup> Herzfeld, Zeitschrift 1888, 699.

\*) Herzfeld, Zeitschrift 1890, 195.

$$R = \frac{94.5 - 90.6}{1.852} = 2,11\% \text{ Raffinoseanhydrid.}$$

Bei stark durch andere Nichtzuckerstoffe verunreinigten Zuckern namentlich bei Gegenwart größerer Mengen Invertzucker, wird die Bestimmung der Raffinose nach vorstehenden Methode sehr unsicher. In solchem Falle verfährt man nach S. 627.

### Bestimmung des Rohrzuckers bei Gegenwart von Glykose oder größeren Mengen Invertzucker.

(Optisches Verfahren, vgl. S. 629.)

Man bestimmt die direkte und die Inversionspolarisation und errechnet den Rohrzuckerwert nach der Formel:

$$Z = \frac{100 \cdot S}{142.66 - (0.5 \cdot T)}$$

Hierin bedeutet S die gesamte Drehungsverminderung (Clergetsche Summe) vor und nach der Inversion, T die Temperatur in Graden Celsius, die die invertierte Lösung bei der Untersuchung zeigte. Stellt man den Drehungswert bei 20° C fest, so vereinfacht sich die Formel:

$$Z = \frac{100 \cdot S}{132.66} \text{ *).$$

Beispiel. Ein Invertzuckersirup polarisierte vor der Inversion +14.8, nach der Inversion -25.4. Dann ist die gesamte Drehungsverminderung  $S = 14.8 + 25.4 = 40.2$ .

Beide Polarisationen seien bei der Temperatur von 20° C festgestellt worden. Dann berechnet sich der Gehalt an Rohrzucker Z:

$$Z = \frac{100 \cdot 40.2}{142.66 - (0.5 \cdot 20)} = 30,3\%.$$

### Melasse.

**Trockensubstanz.** Die Trockensubstanz in Melassen wird bestimmt mit dem Refraktometer, mit dem Pyknometer, mit dem Pyknometer oder der Spindel nach der Verdünnung mit Wasser im Verhältnis 1:1, und durch Austrocknen im Vakuum. Für die beiden ersten Methoden ist eine Vorbehandlung der Melasse, die häufig Luftblasen und Verunreinigungen enthält, nötig. Die Melasse wird im Melasseentlüfter, einem Kupfergefäß mit Wassermantel und luftdichtschließendem Deckel etwa 20 Minuten bei einer Temperatur von 70–80° belassen und nach dem Abkühlen auf etwa 30° C für die pyknometrische Bestimmung verwendet. Alle vorhandenen Luftblasen haben sich an der Oberfläche gesammelt und die durch einen am Boden des Gefäßes vorhandenen Ablaufhahn ausfließende Melasse ist völlig luftfrei.

\*) Herzfeld, Zeitschrift 1888, 699, 742.

Die zur Bestimmung der refraktometrischen Trockensubstanz verwendete Melasse muß 20° C haben. Ist dies nicht der Fall, so kann durch eine am Refraktometer angebrachte Temperiervorrichtung die Einstellung des Instrumentes mittels durchfließenden Wassers auf diese Temperatur erreicht werden. Die abgelesenen Refraktometergrade ergeben die Trockensubstanz.

Für die Bestimmung der Trockensubstanz mit der Spindel (Steuermethode) ist in den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz 1930 folgende Methode vorgeschrieben: Es werden in einem tarierten Erlenmeyerkolben von 700—800 ccm Raumgehalt 200—250 g Zuckerlösung gegeben und auf 0,1 g ausgewogen. Als dann wägt man unter zweckmäßiger Verwendung eines Meßzylinders oder einer Pipette die gleiche Gewichtsmenge Wasser hinzu, verschließt mit einem Stopfen und schüttelt so lange, bis eine völlig gleichartige Mischung entsteht. Die Lösung wird unter Vermeidung lästiger Schaumbildung in einen geeigneten Glaszylinder gegeben, indem man die Flüssigkeit die Wandung entlanglaufen läßt. Durch Einsenken der Brixspindel werden der scheinbare Gehalt an Trockenstoff und der Wärmegrad festgestellt, aus denen aus einer Tafel<sup>1)</sup> der wahre Gehalt an Trockenstoff ermittelt wird. Aus dem wahren Gehalt an Trockenstoff der Lösung 1:1 ergibt sich der Gehalt der Zuckerlösung an Trockenstoff durch Vervielfältigung mit 2.

Alle vorstehend genannten Methoden geben die sog. scheinbare Trockensubstanz an. Will man die wahre Trockensubstanz ermitteln, so ist Austrocknung der Melasse erforderlich. Man trocknet zu diesem Zweck in einer flachen Nickelschale eine angemessene Menge ausgeglühten groben Quarzsand, in welchen ein kleines Glasstäbchen gesteckt ist, eine halbe Stunde im Vakuumtrockenschrank, ermittelt nach dem Erkalten das Gewicht und gibt etwa 2 g Melasse auf den Sand. Nach Feststellung der genauen Gewichtszunahme wird die Schale kurze Zeit im Trockenschrank erwärmt bis die Melasse von dem Sand aufgesogen ist. Mit Hilfe des Glasstäbchens wird nunmehr unter Vermeidung jeglicher Verluste ein lockeres, unzusammenhängendes Gemisch von Melasse und Sand hergestellt und dieses, am besten im Vakuumtrockenschrank bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach 5—6 Stunden ist die Trocknung beendet. Der nach dem Erkalten festgestellte Gewichtsverlust ergibt, auf 100 Teile Melasse umgerechnet, die Wasserprocente. Die Differenz zu 100 ist der Trockensubstanzgehalt.

Ist die wahre Trockensubstanz einer Melasse, die stark invertzuckerhaltig ist, zu bestimmen, darf die Trocknungstemperatur 75° C nicht überschreiten.

**Zuckergehalt.** Bei Melassen, deren Invertzuckergehalt unter 2% liegt, bringt man für die Bestimmung des Zuckergehaltes 13 g Substanz mit Wasser in einen 100 ccm Kolben, klärt mit Bleiessig, wozu etwa 8 ccm erforderlich sind, füllt nach Zugabe von etwas Tonerdebrei und dem Temperieren auf 20° C bis zur Marke

<sup>1)</sup> Siehe Ausführungsbestimmungen zum Zuckergesetz 1930, 33.

auf, schüttelt gut durch und filtriert. Das Filtrat wird im 200 mm Rohr polarisiert und der abgelesene Betrag verdoppelt.

**Asche.** Die Bestimmung der Asche wird nach der bei Rohrzucker angegebenen Vorschrift ausgeführt, jedoch verwendet man wegen des starken Aufblähens nach dem Zusatz von Schwefelsäure nur 1 g Substanz. Von der gefundenen Aschenmenge ist  $\frac{1}{10}$  abzuziehen.

**Invertzucker.** 22 g Melasse werden mit Wasser verlustlos in einen 200 ccm Kolben gespült, wenn erforderlich mit Essigsäure neutralisiert und mit soviel neutralem Bleiacetat versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach Zusatz von etwas Tonerdebrei wird zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert. Vom Filtrat werden 100 ccm (= 11 g Substanz) in einen 100/110 ccm Kolben gefüllt, bis zur 110 Marke mit gesättigter Natriumkarbonatlösung zur Ausfällung des überschüssigen Bleisalzes versetzt, durchgeschüttelt und durch ein doppeltes Filter filtriert. Von diesem Filtrat werden 50 ccm (= 5 g Substanz) in einem Erlenmeyerkolben mit 50 ccm Fehlingscher Lösung 2 Minuten lang gekocht und das ausgefällte Kupferoxydul, wie bei Rohrzucker beschrieben, behandelt. Aus nachstehender Tabelle sind die der gefundenen Kupfermenge entsprechenden Invertzuckerprozentabzulesen.

Tabelle zur Ermittlung des Invertzuckergehaltes von Melassen aus der gefundenen Kupfermenge bei Anwendung von 5 g Melasse und 2 Min. Kochdauer<sup>1)</sup>.

Cu	Inv.-Z.	Cu	Inv.-Z.	Cu	Inv.-Z.	Cu	Inv.-Z.	Cu	Inv.-Z.
mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
27	0·05	85	0·66	145	1·31	205	1·99	265	2·69
30	0·08	90	0·71	150	1·37	210	2·05	270	2·75
35	0·13	95	0·76	155	1·42	215	2·10	275	2·81
40	0·18	100	0·82	160	1·48	220	2·16	280	2·87
45	0·24	105	0·87	165	1·53	225	2·22	285	2·94
50	0·29	110	0·93	170	1·59	230	2·28	290	3·00
55	0·34	115	0·98	175	1·65	235	2·34	295	3·06
60	0·39	120	1·03	180	1·70	240	2·40	300	3·12
65	0·44	125	1·09	185	1·76	245	2·46	305	3·18
70	0·50	130	1·14	190	1·82	250	2·52	310	3·24
75	0·55	135	1·20	195	1·87	255	2·57	315	3·30
80	0·60	140	1·25	200	1·93	260	2·63	320	3·36

Übersteigt bei sehr invertzuckerhaltigen Melassen der Invertzuckergehalt die in der Tabelle angegebenen Beträge, so muß die anzuwendende Substanzmenge, jedoch immer zu 50 ccm verdünnt, verringert werden. Man verfährt dann nach Seite 617.

<sup>1)</sup> Sohrelfeld, Zeitschrift 1911, 988.

### Bestimmung des Rohrzuckerghaltes bei Gegenwart von Raffinose.

Man ermittelt den Rohrzuckerghalt und die Raffinose in Melassen und Abläufen, sofern die zu untersuchende Substanz weniger als 2% Invertzucker enthält, nach der für Rohrzucker angegebenen Methode. Übersteigt jedoch der Invertzuckerghalt den Betrag von 2%, so ist der Zuckerghalt gewichtsanalytisch mittels Fehlingscher Lösung zu bestimmen. Für die Ermittlung des Raffinoseghaltes ist eine besondere Methode angegeben.

#### Prüfung auf Invertzuckerghalt.

10 g Ablauf werden in 50 cm Wasser gelöst, in einem Erlenmeyerkolben mit 50 ccm Fehlingscher Lösung 2 Minuten lang gekocht und mit 100 cm ausgekochtem destillierten Wasser versetzt. Erscheint der Kolbeninhalt nach dem Absetzen des Niederschlages noch deutlich blau, so ist weniger als 2% Invertzucker vorhanden. Bestehen in dieser Hinsicht Zweifel, so filtriert man von der Flüssigkeit 10 cm in ein Reagenzrohr, in dem 5 cm Essigsäure und 2–3 Tropfen Ferrocyankalium enthalten sind. Ein Niederschlag von Ferrocyan kupfer zeigt einen Überschuß von Kupferlösung an. In diesem Falle enthält der Ablauf weniger als 2% Invertzucker und die Untersuchung ist nach S. 624 auszuführen.

Ist eine Fällung von Ferrocyan kupfer nicht zu beobachten, so enthält der Ablauf mehr als 2% Invertzucker. Die Ermittlung des Zuckerghaltes erfolgt dann nach folgender Vorschrift:

**Gesamtzucker.** 13 g Substanz werden in einem 100 cm Kolben zu etwa 75 cm mit destilliertem Wasser gelöst, mit 5 cm Salzsäure (Dichte 1.19) versetzt und nach der S. 621 gegebenen Vorschrift nach Herzfeld invertiert. Nach dem Abkühlen auf 20° C verdünnt man 50 cm der Flüssigkeit, entsprechend 6,5 g ursprünglicher Substanz zu 1000 cm und kocht hiervon 25 cm = 0.1625 g Substanz und 25 cm Sodalösung, die 1.70 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Liter enthält, mit 50 cm Fehlingscher Lösung genau 2 Minuten lang. Nach Zugabe von 100 cm ausgekochtem destillierten Wasser wird das ausgeschiedene Kupferoxydul durch ein Allihn'sches Rohr filtriert und wie bereits vorher beschrieben als Kupferoxyd gewogen. Durch Multiplikation mit 0,8 erhält man die entsprechende Menge Kupfer. Übersteigt die gewogene Menge CuO 100 mg, so ist die Kupfermenge durch Reduzieren des CuO im Wasserstoffstrom zu bestimmen. In nachstehender Tabelle ist der einer gefundenen Kupfermenge entsprechende Rohrzuckerghalt in Prozenten angegeben.

**Bestimmung des Rohrzuckers und der Raffinose bei Gegenwart von 2% Invertzucker und darüber.** Bei einem Gehalt von 2% Invertzucker und darüber ist die Inversionspolarisation des Ablaufes, bezogen auf das ganze Normalgewicht, und die im invertierten Ablauf bei Anwendung von 0.1625 g Substanz durch Fehlingsche Lösung abgeschiedene Kupfermenge zu bestimmen.

Tabelle zur Ermittlung des Rohrzuckerghaltes aus der gefundenen Kupfermenge bei Anwendung von 0,1625 g Substanz und 2 Min. Kochdauer<sup>1)</sup>.

Cu	Rohr- Z.								
mg	%								
90	27.45	127	38.89	164	50.58	201	62.46	238	74.71
91	27.69	128	39.20	165	50.83	202	62.77	239	75.02
92	28.00	129	39.51	166	51.20	203	63.08	240	75.38
93	28.31	130	39.82	167	51.51	204	63.45	241	75.69
94	28.62	131	40.18	168	51.82	205	63.75	242	76.00
95	28.92	132	40.43	169	52.12	206	64.06	243	76.37
96	29.23	133	40.74	170	52.43	207	64.43	244	76.68
97	29.54	134	41.11	171	52.80	208	64.80	245	77.05
98	29.85	135	41.42	172	53.11	209	65.05	246	77.35
99	30.15	136	41.66	173	53.42	210	65.42	247	77.72
100	30.46	137	42.03	174	53.72	211	65.78	248	78.03
101	30.83	138	42.34	175	54.03	212	66.03	249	78.40
102	31.08	139	42.65	176	54.34	213	66.40	250	78.71
103	31.38	140	42.95	177	54.65	214	66.77	251	79.02
104	31.75	141	43.26	178	55.01	215	67.08	252	79.38
105	32.06	142	43.57	179	55.32	216	67.38	253	79.69
106	32.31	143	43.88	180	55.63	217	67.69	254	80.06
107	32.68	144	44.18	181	55.94	218	68.06	255	80.37
108	33.05	145	44.49	182	56.25	219	68.37	256	80.74
109	33.29	146	44.86	183	56.62	220	68.68	257	81.05
110	33.60	147	45.11	184	56.86	221	69.05	258	81.35
111	33.91	148	45.48	185	57.17	222	69.42	259	81.72
112	34.22	149	45.78	186	57.54	223	69.66	260	82.09
113	34.58	150	46.15	187	57.85	224	70.03	261	82.40
114	34.83	151	46.40	188	58.15	225	70.40	262	82.71
115	35.14	152	46.77	189	58.52	226	70.71	263	83.08
116	35.51	153	47.08	190	58.83	227	71.02	264	83.45
117	35.75	154	47.32	191	59.14	228	71.38	265	83.69
118	36.06	155	47.69	192	59.45	229	71.69	266	84.06
119	36.43	156	48.00	193	59.82	230	72.00	267	84.42
120	36.74	157	48.37	194	60.18	231	72.37	268	84.71
121	36.98	158	48.62	195	60.43	232	72.68	269	85.06
122	37.35	159	48.98	196	60.80	223	73.05	270	85.41
123	37.66	160	49.29	197	61.17	234	73.35	271	85.76
124	37.97	161	49.60	198	61.42	235	73.66	272	86.06
125	38.28	162	49.91	199	61.78	236	74.03	273	86.41
126	38.58	163	50.22	200	62.15	237	74.34	274	86.76

Der Berechnung des Zuckergehaltes (Z) ist folgende Formel zugrunde zu legen:

$$Z = \frac{582.98 \cdot \text{Cu} - J \cdot F_1}{0.9491 \cdot F_1 + 0.3266 \cdot F_2}$$

<sup>1)</sup> Die Tabelle ist zur Bestimmung des Gesamtzuckergehaltes für alle zuckerhaltige Substanzen bei Anwendung von 0,1625 g Substanz zu verwenden.

in welcher  $F_1$  und  $F_2$  die Reduktionsfaktoren des invertierten Rohrzuckers und der invertierten Raffinose bedeuten. Nachstehend sind die Werte, unter der Voraussetzung, daß nur Zucker, Invertzucker und Raffinose vorhanden sind, für die hauptsächlich in Betracht kommenden Kupfermengen von 0.120—0.230 g berechnet und die Formel wesentlich vereinfacht worden.

Für Cu = 120 mg ist	Z = 247.0 · Cu - 0,608 · J
130 „ „	Z = 247.4 · Cu - 0,607 · J
140 „ „	Z = 247.7 · Cu - 0,606 · J
150 „ „	Z = 248.1 · Cu - 0,605 · J
160 „ „	Z = 248.4 · Cu - 0,604 · J
170 „ „	Z = 248.7 · Cu - 0,604 · J
180 „ „	Z = 249.2 · Cu - 0,604 · J
190 „ „	Z = 249.7 · Cu - 0,604 · J
200 „ „	Z = 250.0 · Cu - 0,604 · J
210 „ „	Z = 250.4 · Cu - 0,605 · J
220 „ „	Z = 251.2 · Cu - 0,606 · J
230 „ „	Z = 251.7 · Cu - 0,607 · J

Da die Reduktionsfaktoren sich nur sehr langsam ändern, so genügt die vorstehende Berechnung von 0.01 zu 0.01 g Kupfer. Milligramme Kupfer rundet man beim Aufsuchen des entsprechenden Wertes in der Tafel auf Zentigramme ab, und zwar unterhalb 5 nach unten, andernfalls nach oben.

Den Gehalt an Raffinosehydrat findet man nach der Formel:

$$R = (1.054 \cdot J + 0.344 \cdot Z) \cdot 1.178.$$

**Reinheitsquotient** oder kurz **Quotient** eines zuckerhaltigen Stoffes nennt man die Zahl, welche angibt, wieviel Prozente Zucker in der Trockensubstanz vorhanden sind.

Legt man zur Berechnung dieser Zahl die durch Austrocknen gefundene Trockensubstanz zugrunde, so erhält man den „wirklichen“ Reinheitsquotienten. Die mit der Spindel, dem Pyknometer oder dem Refraktometer ermittelten Trockensubstanzen in den mit 100 multiplizierten Zuckergehalt dividiert, ergeben den „scheinbaren“ Reinheitsquotienten.

## Rohrzucker bei Gegenwart von viel Invertzucker.

(Gewichtsanalytisches Verfahren.)

Den Rohrzuckergehalt in Kunsthonigen, sowie den Gehalt von nicht invertiertem Rohrzucker in Speisesirupen ermittelt man aus dem Reduktionsvermögen von je 0.1625 g der invertierten (Gesamtzucker) und der ursprünglichen Substanz (Invertzucker) mit Fehling'scher Lösung. Die Differenz der nach der Tabelle auf S. 626 entsprechend den gefundenen Kupfermengen sich ergebenden Rohrzuckermengen ist der gesuchte Rohrzucker in Prozenten.

Dividiert man die durch Reduktion von 0.1625 g ursprünglicher Substanz gefundenen Rohrzucker Menge durch 0.95, so erhält man den Invertzuckergehalt.

### **Prüfung einer zuckerhaltigen Substanz auf Anwesenheit von Stärke Zucker.**

Stärkesirup enthält ~ 20% Wasser und 40% Dextrose (Stärke Zucker, Traubenzucker); der Rest ist Dextrin.

Zum Nachweis, daß in einer zuckerhaltigen Substanz Stärke Zucker (Stärkesirup) nicht enthalten ist, ist die Polarisation der zur gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung benutzten invertierten Lösung des halben Normalgewichtes: 100 ccm festzustellen. Beträgt die auf das ganze Normalgewicht (26 g) Gesamtzucker, berechnet als Rohrzucker, bezogene Inversionspolarisation weniger als  $-28^\circ$ , so ist Stärke Zucker (Stärkesirup) vorhanden.

Beispiel. In einem zuckerhaltigen Fruchtsaft ist gewichtsanalytisch ein Gesamtzuckergehalt, berechnet als Rohrzucker, von 63.8% und für das halbe Normalgewicht eine Inversionspolarisation von  $-10.3$  ermittelt worden. Die auf 26 g Zucker bezogene Inversionspolarisation beträgt demnach  $\frac{100 \cdot 2 \cdot (-10.3)}{63.8} = -32.3^\circ$ .

Der gezuckerte Fruchtsaft ist also frei von Stärke Zucker (Stärkesirup).

### **Rohrzucker, invertzuckerfrei bei Gegenwart von Stärkesirup<sup>1)</sup>.**

Rohrzucker. Der Gehalt der invertzuckerfreien Waren an Rohrzucker ergibt sich aus dem Unterschiede der auf das ganze Normalgewicht bezogenen Polarisation vor und nach der Inversion (S. 621).

Die Aufspaltung, die das im Stärkesirup enthaltene Dextrin bei der Inversion erfährt, ist so gering, daß ihr Einfluß auf die polarimetrische Bestimmung des Rohrzuckers unberücksichtigt zu lassen ist.

Stärkesirup. Da Stärkesirup kein einheitlicher Stoff ist (s. oben), so werden bei jedem Verfahren die ermittelten Zahlen nur Annäherungswerte darstellen. Der einfachste Weg, den Gehalt an Stärkesirup bei Abwesenheit von Invertzucker zu bestimmen, ist die Ermittlung des Gehaltes an unmittelbar reduzierendem Zucker, dessen Wert durch Vervielfältigung mit  $\frac{5}{2}$  den annähernden Gehalt an Stärkesirup ergibt.

### **Rohrzucker bei Gegenwart von Invertzucker und Stärkesirup.**

Der Gehalt an Rohrzucker, einschließlich des Invertzuckers und an Stärkesirup wird in der Weise ermittelt, daß der Gesamt-

<sup>1)</sup> Zuckersteuergesetz 1930, 92.

zucker (Rohrzucker + Invertzucker + Dextrose [des Stärkesirups]) gewichtsanalytisch und der Stärkesirup aus der spezifischen Drehung des Trockenstoffes<sup>1)</sup> bestimmt wird und daß die in dem ermittelten Stärkesirup enthaltene Dextrose von dem Gesamtzucker abgezogen wird.

Der Trockengehalt T wird zweckmäßig aus der Dichte unter Benutzung der Zucker-(Extrakt-)Tafel von Windisch ermittelt.

Zur Bestimmung der spezifischen Drehung des invertierten Trockenstoffes  $[\alpha]_{D_{20}}$ , das ist der Drehung von 100 g invertiertem Trockenstoff, zu 100 ccm gelöst, in 100 mm Rohr in Kreisgraden, sind 13 g Substanz in einem 100 ccm Meßkolben zu etwa 75 ccm zu lösen, die Lösung mit 5 ccm Salzsäure (Dichte 1,19) zu versetzen, nach der bei Gesamtzucker angegebenen Weise zu invertieren, nach dem Abkühlen auf 20° mit Natronlauge (10%) bis fast zur Marke zu versetzen, bei 20° C auf 100 ccm aufzufüllen und nach sorgfältigem Mischen im 200 mm Rohr bei genau 20° zu polarisieren.

Aus diesen für 13 g Substanz bei Anwendung eines 200 mm Rohres festgestellten Saccharimetergraden A berechnet sich die spezifische Drehung für 100 g Substanz durch Vervielfältigung mit  $100 \cdot 0,3469$   
 $13 \cdot 2 = 1,334$  und aus dem so gefundenen Wert die spezi-

fische Drehung des Trockenstoffes T durch Vervielfältigung mit  $\frac{100}{T}$ ; mithin ist die spezifische Drehung des Trockenstoffes  $[\alpha]_{D_{20}} = \frac{1,334 \cdot A \cdot 100}{T} = \frac{133,4 \cdot A}{T}$ . Der dieser spezifischen Drehung entsprechende Gehalt des Trockenstoffes an Stärkesirup wird aus der nachstehenden Tabelle entnommen, und der Gehalt der Substanz an Stärkesirup ergibt sich durch Vervielfältigung dieses Wertes mit  $\frac{T}{100}$ .

Der Gehalt an Rohrzucker wird in der invertierten Lösung wie vorstehend unter Gesamtzucker beschrieben festgestellt. Da der aus der Tabelle zu entnehmende Gesamtzucker auch die Dextrose des Stärkesirups einschließt, ist dieselbe berechnet als Rohrzucker von dem ermittelten Gesamtzucker abzuziehen. Der Dextrosegehalt ist mit  $\frac{2}{5}$  des Stärkesirupgehaltes, bei einem mittleren Dextrosegehalt des letzteren von 40%, in Rechnung zu stellen und mit 0,95 zu vervielfältigen. Bezeichnet man den als Rohrzucker berechneten Gesamtzucker mit G und den ermittelten Stärkesirup mit S, so ist der Gehalt an Rohrzucker

$$Z = G - \frac{40 \cdot S \cdot 0,95}{100} \quad \text{oder} \quad Z = G - 0,38 \cdot S.$$

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1904, Bd. 8, S. 10.

Beispiel. In einem Fruchtsirup wurden ermittelt:

1. Trockenstoff T = 66.7%,
2. Inversionspolarisation des halben Normalgewichtes zu 100ccm im 200 mm Rohr A = + 16,2 Saccharimetergrade und
3. Gesamtzucker G berechnet als Rohrzucker = 52.6%.

Aus diesen Werten berechnet sich die spezifische Drehung  $[\alpha]_{D_{20}}$  zu  $\frac{133.4 \cdot (+ 16.2)}{66.7} = +32.4^\circ$ , die nach der Tafel einem Stärkesirupgehalt des Trockenstoffes von 42,2%, und einem Stärkesirupgehalt des Fruchtsirups von  $\frac{42.2 \cdot 66.7}{100} = 28,15\%$ , entspricht. Aus diesem Stärkesirupgehalt und dem zu 52.6%, ermittelten Gesamtzucker ergibt sich der Gehalt an Rohrzucker, einschließlich des invertierten, zu  $52.6 - 0,38 \cdot 28.15 = 52.6 - 10.7 = 41.9\%$ .

Bei der schwankenden Zusammensetzung des Stärkesirups sind die so ermittelten Werte nur Annäherungswerte.

**Tafel für die Bestimmung des Gehaltes an Stärkesirup aus der spezifischen Drehung<sup>1)</sup>.**

$[\alpha]_{D_{20}}$	Stärkesirup								
- 21.5	0.0	+ 0	16.9	+ 24	35.6	+ 48	54.5	+ 72	73.3
- 21	0.4	+ 2	18.5	+ 26	37.2	+ 50	56.0	+ 74	74.8
- 20	1.2	+ 4	20.0	+ 28	38.8	+ 52	57.6	+ 76	76.4
- 18	2.8	+ 6	21.6	+ 30	40.4	+ 54	59.2	+ 78	78.0
- 16	4.3	+ 8	23.1	+ 32	41.9	+ 56	60.7	+ 80	79.6
- 14	5.9	+ 10	24.7	+ 34	43.5	+ 58	62.3	+ 82	81.1
- 12	7.4	+ 12	26.3	+ 36	45.1	+ 60	63.9	+ 84	82.7
- 10	9.0	+ 14	27.8	+ 38	46.6	+ 62	65.5	+ 86	84.2
- 8	10.6	+ 16	29.4	+ 40	48.2	+ 64	67.0	+ 88	85.8
- 6	12.2	+ 18	31.0	+ 42	49.8	+ 66	68.6	+ 90	87.4
- 4	13.7	+ 20	32.5	+ 44	51.3	+ 68	70.1	+ 92	89.0
- 2	15.3	+ 22	34.1	+ 46	52.9	+ 70	71.7	+ 94	90.5

<sup>1)</sup> Die technische Untersuchung von Stärkezucker und -sirup findet man bei König, Untersuchung landw. u. landw.-gewerbl. wichtiger Stoffe, 5. Aufl., Bd. 2, S. 423.

## Kautschuk, Guttapercha, Balata

s. Chem.-Kal. 1935 II, S. 648.

## Gärungsgewerbe

s. Chem.-Kal. 1936, II, S. 644.

## Kunststoffe.

Dr. H. Rein, Leipzig.

### Literatur.

**Bücher:** Vorschriftenbuch des Verbandes Deutscher Elektrotechniker, 20. Aufl. Berlin 1935. — Sommerfeld: Plastische Massen, Berlin 1934. — Demuth: Die Materialprüfung der Isolierstoffe der Elektrotechnik, Berlin 1923. — Schering: Die Isolierstoffe der Elektrotechnik, Berlin 1924. — Retzow: Die Eigenschaften elektrotechnischer Isoliermaterialien in graphischen Darstellungen, Berlin 1927. — Lunge-Berl: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. V, Berlin 1934. — Mehdorn: Kunstharz-Preßstoffe, Berlin 1934. — Scheiber-Sändig: Die künstlichen Harze, Stuttgart 1929. — Kausch: Handbuch der künstlichen plastischen Massen, München 1931.

**Zeitschriften:** Kunststoffe, München. Plastische Massen, Berlin. Nitrocellulose, Berlin. Elektrotechnische Zeitschrift, Berlin. British Plastics & Moulded Products Trader, London. Revue générale des Matières plastiques, Paris. Plastics & Moulded Products, New York.

Übersichtstafel der wichtigsten Kunststoffe und Kunstharze.

Art	Handels- oder „Marken“-Name	Zusammensetzung	Härtbar?	Verwendung
Aminoplaste	Carbamidharz „Pollopal“ „Resopal“ „Kaurit“ „Plastopal“	Harnstoff-Formaldehyd	ja	Preßstoffe Lacke Klebstoffe
Anilinharze	Cibanit	Anilin-Formaldehyd	nein	Preßstoff
Aldehydharze	Wacker-schellack	Acetaldehyd + alkalische Kondensationsmittel	nein	Lacke, Kitte, Klebstoffe
Bitumenpreßstoffe		Teerpech, Asphalt und Füllstoffe	nein	Isoliermaterialien
Cellulosemassen	„Cellon“	Acetylcellulose	nein	Spritzstoff Folien
	„Trolit W“ „Zellhorn“		Nitrocellulose und Campher	
	„Celluloid“			Hohlkörper

Art	Handels- oder „Mar- ken“-Name	Zusammensetzung	Härt- bar?	Ver- wendung
Eiweiß- kunststoffe	Kunsthorn „Galalith“	Casein + Form- aldehyd	ja	Platten, Stäbe
Alkyd- harze	„Alkydale“ „Glyptale“	Mehrwertige Alko- hole + mehrwer- tige Säuren	ja	Lacke, Klebstoffe
Naturharz- preßstoffe		Kopal, Schellack und Füllstoffe	nein	Isolierma- terial, Schall- platten
Pheno- plaste	Phenolharz „Bakelit“	Phenol, Kresol + Formaldehyd	ja	Preßstoffe, Lacke, Klebstoffe
Vinylharze	„Acronale“ „Plexigum“	Polyacrylsäure- ester	nein	Lacke, Klebstoffe, Splittersi- cheres Glas
	„Igelit MP“ „Mipulam“	Polyvinylchlorid- Mischpolymerisat	nein	Spritzstoff- Lacke, unbrennba- res Celluloid
	„Igelit PC“ „Igelit PCU“	Polyvinylchlorid	nein	Folien, Lacke, Preßstoff
	„Mowilith“ „Vinapas“ „Vinylith“			
	„Trolitul“ „Victron“ „Vinarol“ „Polyviol“	Polyvinylacetat	nein	Lacke, Splittersi- cheres Glas
		Polystyrol	nein	Spritzstoff
		Polyvinylalkohol	nein	Schlichte- mittel, öl- und treib- stoffeste Schläuche

Typentafel der gummifreien Isolierpreßstoffe (S. 633).

Für Preßstoffe sind bestimmte Typen festgelegt, die den nach-  
stehenden Mindestforderungen genügen müssen.

## Typentafel der gummfreien Isolierpressstoffe.

Abkürzungen: WP = Warmpressung; KP = Kaltpressung; BF = Biegefestigkeit; SchbF = Schlagbiegefestigkeit; WF = Wärmefestigkeit (s. S. 635); GfF = Glühfestigkeit; OfiW = Oberflächenwiderstand nach 24 Std. Lagern in Wasser (s. S. 637); Flst = Füllstoff.

Typ	Zusammensetzung	Verarbeitung	Mechanische Eigenschaften		Thermische Eigenschaften		Elektrische Eigenschaften OfiW Vergl.-Z.
			BF kg/cm <sup>2</sup>	SchbF cm kg/cm <sup>2</sup>	WF Martensgr.	GfF Gütegr.	
I	Phenoplast + anorg. Flst	WP	500	3.5	150	4	3
M	Phenoplast + org. Gespinst als Flst.	WP	700	15.0	150	4	3
O	Phenoplast + org. Flst	WP	600	5.0	100	2	3
S	Phenoplast + org. Flst	WP	700	6.0	125	3	3
T	Phenoplast + org. Gespinst als Flst.	WP	600	12.0	125	2	3
K	Aminoplast + org. Flst	WP	600	5.0	100	3	4
7	Naturharz, Bitumen + Asbest + anorg. Flst <sup>1)</sup>	WP	250	1.5	65	1	3
8	Bitumen + Asbest + anorg. Flst <sup>1)</sup>	WP	150	1.0	45	3	3
A	Acetylcellulose mit oder ohne Flst	WP	300	15.0	40	1	3
2	Kunstharz + Asbest + anorg. Flst.	KP	350	2.0	150	4	3
3	Kunstharz + Asbest + anorg. Flst <sup>1)</sup>	KP	200	1.7	150	4	3
4	Bitumen + Asbest + anorg. Flst <sup>1)</sup>	KP	150	1.2	150	4	3
Y	Bleiborat + Glimmer <sup>1)</sup>	WP } ~ 700°	1000	5.0	400	5	4
X	Wasserglas oder Zement + Asbest + anorg. Flst	KP	150	1.5	250	5	—

<sup>1)</sup> Zusammensetzung kann hiervon abweichen.

Wenn elektrische Sonderanforderungen an den Preßstoff gestellt werden, gelten folgende Vorschriften:

Geforderte elektrische Eigenschaften	Versuchskörper	Meßspannung	Meßzeit Sek.	Vorbehandlung
Widerstand im Innern mindest. 5000 Megohm	1 Normalplatte 150 × 150 mm mit 5 Meßstellen	110 Volt Gleichstrom	20	4 Tage in 80 % relat. Luftfeuchtigkeit 20°C desgl.
Dielektrischer Verlustfaktor tg δ höchstens 0,1	2 Normalplatten	100 Volt Wechselstrom 800 Per./sek.	—	
Oberflächenwiderstand mind. 5000 Megohm	1 Normalplatte Oberfläche nicht abgeschliffen	1000 Volt Gleichstrom	60	1 Tag in Wasser

Die Einhaltung der vorgeschriebenen Typen seitens der Hersteller wird vom Staatlichen Materialprüfungsamt laufend überwacht, und Preßkörper, die den obigen Typen entsprechen, tragen einen Stempel des Staatlichen Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem, worin die oberhalb des M stehende Kennziffer den Erzeuger und die innerhalb des M liegende Zahlen oder Buchstaben den Typ des verwendeten Preßstoffes bezeichnen.

Diejenigen Typen, welche außer den normalen Bedingungen auch den elektrischen Sonderanforderungen genügen, erhalten außerdem als Zusatz zur Typenbezeichnung einen Stern.

## Physikalische Prüfungen.

**1. Allgemeines.** Abmessungen des Normalprobestabes 10 × 15 × 120 mm. Zur Herstellung der Prüfkörper ist die Preßmasse sinngemäß ebenso zu behandeln wie zur Herstellung fertiger Preßstücke. Die Untersuchung auf mechanische und elektrische Eigenschaften erfolgt nach Angleichung der Prüfkörper an die Raumtemperatur von 15—25° C.

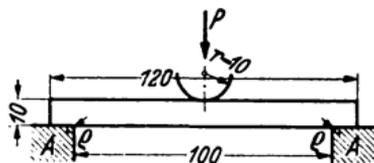


Fig. 1.

**2. Biegefestigkeit.** 10 Bestimmungen im Anlieferungszustand bei Raumtemperatur. Ein in der Typenliste angegebener Mindestwert gilt als erreicht, wenn der Durchschnittswert der 10 Prüfungen nicht unterhalb dieses Mindestwertes liegt und keines der 10 Einzelergebnisse diesen Mindestwert um mehr als 10% unterschreitet. Zur Messung dient ein Biegefestigkeitsprüfer (z. B. Bauart Schopper, vgl. die Abb. 134 in Sommerfeld, Plastische Massen). Die Kraft  $P$  (s. Fig. 1) greift in der Mitte der beiden Auflager  $AA$  mit einer

unterhalb dieses Mindestwertes liegt und keines der 10 Einzelergebnisse diesen Mindestwert um mehr als 10% unterschreitet. Zur Messung dient ein Biegefestigkeitsprüfer (z. B. Bauart Schopper, vgl. die Abb. 134 in Sommerfeld, Plastische Massen). Die Kraft  $P$  (s. Fig. 1) greift in der Mitte der beiden Auflager  $AA$  mit einer

Druckfinne an, deren Abrundung  $r = 10$  mm beträgt. Die Kanten der Auflager  $AA$  sind bei  $\rho$  nach  $r = 1$  mm zu brechen. Stützweite 100 mm. Die Belastung ist mit gleichmäßiger Geschwindigkeit um  $250 \text{ kg/cm}^2$  in der Minute bis zum Bruch zu steigern. Für den Normalprobestab ist die

$$\text{Biegefestigkeit} = 10 P \text{ kg/cm}^2.$$

**3. Schlagbiegefestigkeit.** Zahl der Messungen und Auswertung der Ergebnisse wie bei „Biegefestigkeit“.

Zur Messung dient ein Pendelschlagwerk (vgl. etwa Sommerfeld, Plastische Massen, Abb. 137). Der freie Durchgang beträgt 70 mm. Die Auflager  $AA$  müssen der Zeichnung (Fig. 2) entsprechend hinterschnitten sein, die Auflagerkanten nach  $\rho = 3$  mm abgerundet werden. Die verbrauchte Schlagarbeit  $P$  ergibt sich aus der Differenz der Fallhöhe  $H_1$  und der Steighöhe  $H_2$  des Pendels.

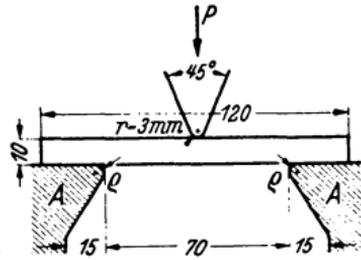


Fig. 2.

$$\text{Spez. Schlagarbeit} = \frac{G(H_1 - H_2)}{f} \text{ cm kg/cm}^2,$$

worin  $f$  der Querschnitt der Probe in  $\text{cm}^2$  und  $G$  das Gewicht des Bären in Kilogramm ist.

**4. Kugeldruck(Brinnell)-härte.** 5 Messungen bei Raumtemperatur. Zur Messung dient eine Kugeldruckpresse (vgl. etwa Sommerfeld, Plastische Massen, Abb. 135), mit der eine Kugel von  $D = 0,5$  cm Durchmesser mit konstantem Druck  $P = 50$  kg stoßfrei in die Mitte der Breitseite des Probestabes eingedrückt wird. Gemessen wird die Eindringtiefe  $h$  in Zentimeter nach 10 und 60 sek. Der Härtegrad berechnet sich unter den angegebenen Bedingungen  $H = \frac{100}{\pi \cdot h} \text{ kg/cm}^2$ .

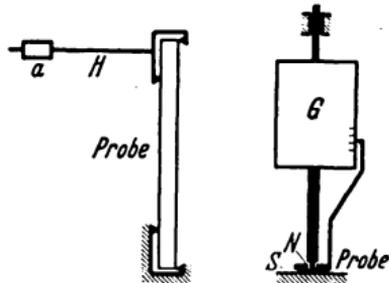


Fig. 3.

Fig. 4.

**5. Wärmebeständigkeit.**  
a) Martensapparat: 3 Messungen. Ein in der Typenliste angegebener Mindestwert gilt als erreicht, wenn der Durchschnittswert der 3 Messungen nicht unterhalb dieses Mindestwertes liegt und keines der 3 Einzelergebnisse diesen Mindestwert um mehr als 5 % unterschreitet. Die senkrecht stehenden Normalprobestäbe

werden, wie die nebenstehende schematische Fig. 3 zeigt, durch den angehängten Gewichtshebel  $H$  mit der konstanten Biegespannung  $50 \text{ kg/cm}^2$  belastet und langsam erwärmt, daß die Temperatursteige-

rung  $50^\circ$  in der Stunde beträgt. Als „Martensgrad“ gilt die Temperatur, bei der der Hebel H um 6 mm bei 240 mm Länge abgesunken ist, bzw. die Probe bricht.

b) **Vicatnadel:** Eine senkrecht stehende zylindrische, unten eben abgeschliffene Stahlnadel N (s. Fig. 4) von  $1\text{ mm}^2$  Querschnitt, die mit einem Gewicht G von 5 kg belastet ist, wird auf den Probekörper aufgesetzt und das Eindringen der Nadel an ihrer Bewegung gegen das schwach ballige Aufsatzstück S bei mindestens 10facher Vergrößerung beobachtet. Temperatursteigerung wie bei der Martensprüfung. Ermittelt wird als „Vicatgrad“ die Temperatur, bei der die Nadel 1 mm tief in die Probe eingedrungen ist.

Der Vicatgrad liegt an der gleichen Probe wie der Martensgrad gemessen im allgemeinen  $10\text{--}20^\circ$  höher als dieser.

c) **Dauer-Wärmebeständigkeit:** Es wird ermittelt, welche höchste Temperatur der Stoff auf lange Dauer (mindestens 200 Std.) annehmen kann, ohne seine Eigenschaften wesentlich zu verändern. Die Eigenschaften vor und nach der Dauerwärmung sind bei Raumtemperatur zu bestimmen.

**6. Feuersicherheit oder Glutfestigkeit.** a) **Orientierende Prüfung:** Ein Bunsenbrenner (9 mm Brenneröffnung, 100 mm Flammenhöhe) wird unter  $45^\circ$  geneigt und der waagrecht gehaltene Normalprobestab 1 Min. lang

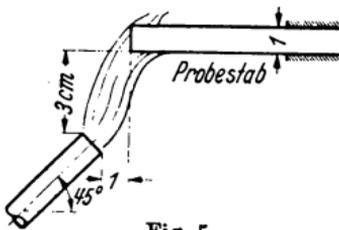


Fig. 5.

so in die Flamme gebracht, wie Fig. 5 zeigt. Man unterscheidet 3 Stufen:

Stufe 0: Der Stab brennt nach Entfernen der Flamme länger als  $\frac{1}{4}$  Min. weiter.

Stufe 1: Der Stab brennt nach Entfernen der Flamme nicht länger als  $\frac{1}{4}$  Min. weiter.

Stufe 2: Der Stab entzündet sich nicht.

b) **Glutfestigkeit nach Schramm:** 3 Bestimmungen an Probestäben  $3 \times 15 \times 120\text{ mm}$ , die durch Ausschneiden aus Normalstäben hergestellt werden. Ein in der Typenliste angegebener Mindestwert gilt nur als erreicht, wenn keins der 3 Einzelergebnisse diesen Mindestwert unterschreitet.

Zur Bestimmung findet der Glühstabapparat nach Schramm Verwendung. Der auf 10 mg genau gewogene Probestab wird mit der Stirnfläche leicht gegen die Mitte eines auf  $950^\circ$  erhitzten Silitstabes gedrückt und nach 3 Min. der eingetretene Gewichtsverlust auf 10 mg genau sowie die Flammenausbreitung in Zentimeter bestimmt. Ist bei stark brennbaren Stoffen die Einspannstelle in weniger als 3 Min. erreicht, so ist sowohl der gefundene Gewichtsverlust als auch die Flammenausbreitung auf 3 Min. umzurechnen. Das Produkt aus dem Gewichtsverlust in Milligramm und der Flammenausbreitung in Zentimeter gibt den Maßstab für die Glutfestigkeit.

Produkt mg · cm	Gütegrad	Produkt mg · cm	Gütegrad
> 100 000	0	1000 — 100	3
100 000 — 10 000	1	100 — 10	4
10 000 — 1000	2	< 10	5

### Elektrische Prüfungen.

**1. Oberflächenwiderstand.** Der Oberflächenwiderstand wird nach 24stündigem Liegen in Wasser von 15—25° mit 1000 Volt Gleichspannung zwischen 2 dem Werkstoff anliegenden Schneiden 1 Min. nach Anlegen der Spannung bei Raumtemperatur ermittelt. Gemessen werden 3 Normalstäbe, an jedem sind mindestens zwei Messungen vorzunehmen. Vor Durchführung der Messung werden die aus dem Wasser herausgenommenen Stäbe mit einem Tuch abgerieben und senkrecht bei Zimmertemperatur in nicht bewegter Luft 2 Std. stehen gelassen.

Soll der Oberflächenwiderstand den Sonderanforderungen (S. 634) genügen, so wird eine Probestplatte 150 × 150 mm gemessen, deren Oberfläche nicht abgeschliffen ist. Bei 5 Messungen darf keins der Einzelergebnisse den Wert von 5000 Megohm unterschreiten.

Meßapparatur s. VDE-Vorschrift 0302/1924.

Vergleichs- zahlen	Oberflächen- widerstand Megohm	Vergleichs- zahlen	Oberflächen- widerstand Megohm
0	< 1/100	3	100 — 10 000
1	1/100 — 1	4	10 000 — 1 Mill.
2	1 — 100	5	> 1 Mill.

**2. Widerstand im Innern.** Die Messung erfolgt zur Erfüllung der Sonderanforderungen (S. 634) nach 4tägigem Liegen in Luft von 80 % relativer Feuchtigkeit bei Raumtemperatur mit 110 Volt Gleichspannung und 20 Sek. nach Anlegen der Spannung. Gemessen wird eine Platte 150 × 150 × 4 mm, wobei alle 5 Einzelmessungen, die vorgeschrieben sind, den Wert von 5000 Megohm überschreiten müssen.

Meßapparatur s. VDE-Vorschrift 0303/1929.

**3. Dielektrischer Verlustfaktor.** Der Verlustfaktor  $\tan \delta$  wird zur Erfüllung der Sonderanforderungen nach 4tägigem Liegen in Luft von 80 % rel. Feuchtigkeit bei Raumtemperatur mit 110 Volt Wechselspannung von 800 Herz bestimmt. Meßkörper zwei ebene Probestplatten 150 × 150 × 4 mm. Zur Erfüllung der Sonderanforderungen muß an beiden Platten  $\tan \delta$  0,1 sein.

Meßapparatur s. VDE-Vorschrift 0303/1929.

**Elektrische Daten einiger Kunststoffe (Vergleichswerte.)**

Abkürzungen: A = Obfl.W. bei 65% rel. Luftfeuchtigkeit; B = Obfl.W. nach 24 Std. Liegen im Wasser; C = Obfl.W. nach 96 St. Liegen im Wasser. —  $\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante. —  $\text{tg}\delta$  = Dielekt. Verlustfaktor. — DuF (1) = Durchschlagsfestigkeit (in Kilovolt) bei 1 mm Plattendicke; DuF (4) dasselbe bei 4 mm Plattendicke.

	Oberflächenwiderstand (Megohm)			$\epsilon$	$\text{tg}\delta$	DuF (1)	DuF (4)
	A	B	C				
Aminoplast							
Typ K. . .	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$8 \cdot 10^5$	5—6,5	0.02	13	55
Bitumenpreßstoff Typ 4.	$10^6$	$>10^5$	$10^5$	15	0.3	8	20
Preßharz Neoresit . . . .	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	5—6	0.02	21	65
Phenoplast:							
Typ S. . . .	$5 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^2$	6.5	0.2	17	58
Typ T. . . .	$3 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^1$	7	0.22	15	50
Typ 2. . . .	$8 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^4$	15—20	0.3	8	20
Trolit Typ A.	$10^5$	$10^5$	$10^4$	5.9	0.03	20	46
Trolitul . . . .	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	2.5	0.0002	18	40
Hartgummi . . . .	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	2.5—3.0	0.02	13	50
	auf frischer Oberfläche						

**Chemische Prüfungen.**

**1. Mittleres spezifisches Gewicht einiger Kunststoffe (Vergleichswerte).**

Bitumenpreßstoff Typ 4	2.0 — 2.3	Phenolharz Typ O	1.3—1.4
Bitumenpreßstoff Typ 8	1.9 — 2.1	"  "  S	1.35
Carbamidharz Typ K . .	1.55	"  "  T	1.4
Celluloid, transparent . .	1.35—1.40	"  "  1	1.8—1.9
Celluloid, beschwert . .	1.4 — 1.8	"  "  2	2.1
Mikalex Typ Y . . . . .	3.3	"  "  3	2.1
Naturpreßstoff Typ 7 . .	1.9 — 2.1	Trolit Typ A	1.4—1.6
	Trolitul 1.05		

**2. Wasseraufnahmevermögen.** Die Schnelligkeit der Wasseraufnahme ist von Form und Oberfläche des Probekörpers stark abhängig; man prüft deshalb, soweit es sich nicht um die Untersuchung fertiger Formkörper handelt, am besten stets Platten gleicher Abmessung oder notfalls den Normalprobekörper. Den sichersten Aufschluß über die hygroskopischen Eigenschaften des Materials erhält man nicht durch Wägung, sondern durch Bestimmung des Oberflächenwiderstandes.

Wasseraufnahme einiger Kunststoffe bei Liegen unter Wasser (Vergleichswerte).

	Volumenprocente	
	24 Std.	96 Std.
Bitumenpreßstoff Typ 4 . . . . .	0·25	0·70
Bitumenpreßstoff Typ 8 . . . . .	0	0
Carbamidharz Typ K . . . . .	0·11	0·22
Celluloid . . . . .	0·20	0·40
Galalith . . . . .	2·1	10
Kopalpreßstoff Typ 7 . . . . .	0·14	0·25
Phenolharz Typ 1 . . . . .	0·06	0·16
„ „ 0 . . . . .	0·17	0·40
„ „ S . . . . .	0·20	0·40
„ „ T . . . . .	0·39	1·10
„ „ 2 . . . . .	0·36	0·38
Preßharz Neoresit . . . . .	0·04	0·08
Trolit Typ A . . . . .	0·45	1·10
Trolitul . . . . .	0	0

**3. Kochprobe.** Zur Beurteilung des Verhaltens in feuchter Wärme kocht man Normalprobestäbe bestimmte Zeit in Wasser und prüft anschließend daran die Veränderung der Oberfläche und des Gewichts.

**4. Chemische Widerstandsfähigkeit.** Ein etwaiger chemischer Angriff läßt sich ebenfalls am schärfsten durch Messung des Oberflächenwiderstandes erkennen.

a) Probepplatten oder Stäbe werden 3 Wochen in 25%ige Schwefelsäure eingelegt, danach 1 Min. in fließendem Wasser abgespült und anschließend wie bei Bestimmung des Oberflächenwiderstandes beschrieben gemessen.

b) Probepplatten oder Stäbe werden 3 Wochen in ein geschlossenes Gefäß gehängt, auf dessen Boden sich eine konz. wäßrige Ammoniaklösung befindet, darauf mit einem trockenen Tuch abgerieben und ebenfalls gemessen.

Neben der elektrischen Messung werden selbstverständlich etwaige Veränderungen der Oberfläche und des Gewichts festgestellt.

**5. Ölfestigkeit.** Platten oder Stäbe werden in Transformatoren- oder Maschinenöl mit 20% Zusatz von geblasenem Rüböl eingelegt; darauf wird die eingetretene Gewichtsveränderung ermittelt sowie gegebenenfalls Durchschlagsfestigkeit und Biegefestigkeit bestimmt.

**6. Nachweis von Phenoplasten.** Fein gepulverte Materialprobe unter Durchleiten von Stickstoff der trockenen Destillation unterwerfen, wobei Abspaltung von Phenolen eintritt.

**7. Freies Phenol in Preßpulvern.** 1 g Harzpulver wird in Toluol suspendiert und ein Teil des Lösungsmittels abdestilliert. Das Destillat schüttelt man mit n/5-Natronlauge aus, säuert an und destilliert mit Wasserdampf, worauf das Phenol durch Titration bestimmt wird.

Konstanten einiger Weichmacher.

Bezeichnung	Siedepunkt <sup>1)</sup> °C	Schmelzpunkt °C	Flammpunkt °C	Spezifisches Gewicht	Versiefungszahl	Gelatinier <sup>1)</sup>
Acetanilid . . . . .	304	116	165	1.2 (20°)	415	N
Adipinsäuredicyclohexylester = Sipallin AOC . . . . .	315—325	38	185	1.03 (15°)	362	N
Adipinsäuredimethylcyclohexylester = Sipallin AOM . . . . .	315—325	—	189	1.011 (15°)	330	N
Äthylacetanilid = Mannol . . . . .	252	53	124	1.106 (20°)	344	N
Äthylglykolphthalat = Palatinol E . . . . .	345	33	143	1.13 (20°)	371	A, N
Benzylbenzoat = Ergol . . . . .	323—325	20—21	148	1.121—1.125 (15°)	264	N
Butylstearat . . . . .	221—238 (20)	18—20	145	0.859 (20°)	190	—
Casterol . . . . .	Zers.	—	300	0.977 (15°)	—	—
Clophen . . . . .	200—250 (12)	—	230	1.6 (20°)	—	—
Diäthylidiphenylharnstoff = Mollit I = Centralit I . . . . .	326—330	72	165	1.12 (20°)	—	N
Diäthylphthalat = Palatinol A . . . . .	298—300	—	141	1.127 (15°)	505	N
Diamylphthalat = Placidol A . . . . .	345	—	165	1.018 (25°)	306	N
Dibenzyläther . . . . .	298—300 Zers.	—	114	1.035 (15°)	—	A, N
Dibutylphthalat = Palatinol C . . . . .	312—335	—	163	1.06 (15°)	404	N
Diisobutylphthalat = Palatinol JC . . . . .	305—315	—	161	1.07 (15°)	404	N
Dimethylphthalat = Palatinol M . . . . .	280—282	—	132	1.195 (15°)	—	A, N



**8. Nachweis von Aminoplasten.** Beim Kochen einer Probe des Harzpulvers mit konz. Natronlauge tritt fast vollständige Lösung ein, und Ammoniak sowie Methylamin entweichen. Nachweis derselben als Chlorhydrate.

**9. Fließvermögen von Preßstoffen.** a) R a s c h i g - Methode für härtende Preßmassen: Je 5 g der zu prüfenden Preßpulver werden mit gleichem Preßdruck und gleichmäßiger Preßgeschwindigkeit in einen auf bestimmte Temperatur beheizten prismatischen Kanal (Beschreibung s. Zeitschr. Plast. Massen 1931, 105) verpreßt. Die Länge der ausgepreßten Stäbchen gibt ein Maß für das Fließvermögen und die Härtungsgeschwindigkeit des Preßpulvers.

b) Spritzstoffe vergleicht man, indem man sie mit gleichem Druck und gleichem Kolbenvorschub durch eine auf gleichmäßige Temperatur beheizte Düse preßt und die Zeit für den Ausfluß eines bestimmten Gewichtes oder einer festgelegten Länge ermittelt

**10. Ermittlung von Weichmachern.** Feingeraspelte Materialprobe mit Wasserdampf destillieren, Destillat aussalzen und gegebenenfalls untersuchen. Rückstand der Wasserdampfdestillation mit Äther oder einem anderen, das Kunstharz nicht lösenden Lösungsmittel extrahieren, und den Extrakt ebenfalls untersuchen.

#### Nachweis einzelner Weichmacher.

Campher: Geruch, verflüchtigt sich beim Abdampfen mit Alkohol.

Adipinsäureester: Wie beim Phthalsäureester-Nachweis behandelte Probe liefert Rotfärbung.

Phosphorsäureester: Nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure und Verschmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat nachzuweisen.

Phthalsäureester: Probe mit 1 ccm konz. Schwefelsäure und etwas Resorcin im Reagenzglas erhitzen und in verdünnte Natronlauge eingießen. Fluoresceinreaktion.

Ricinusöl: Charakteristischer Geruch beim Verbrennen an der Platinöse.

Triacetin: Verseift bereits teilweise bei der Wasserdampfdestillation, so daß im Kolbenrückstand freies Glycerin nachweisbar ist.

Konstanten einzelner Weichmacher s. Tab. S. 640 und 641.

## Lösungsmittel.

Von Dr. Hans Wolff-Berlin; 1936.

In der folgenden Übersicht sind die kennzeichnenden Eigenschaften der gebräuchlichsten Lösungsmittel zusammengestellt, hinter jeder Gruppe findet man ihre Lösefähigkeit sowie ihre physiologischen Wirkungen angegeben. Um Lösungsmittel aufzusuchen, die bei bestimmter Dichte ein bestimmtes Siedeintervall haben, benutzt man die Tabelle S. 651.

*Abkürzungen:* d = Spez. Gew., wenn nichts anderes bemerkt, bei 20° C, bezogen auf Wasser von 4° = 1. n = Brechungsindex (20° C für die D-Linie). Sdp. = Siedepunkt (bzw. Siedegrenzen). F.P. = Flammpunkt (im Abel-Pensky-Apparat). Sp.W. = Spezifische Wärme (mittlere). Vd.W. = Verdampfungswärme (beim Siedepunkt). V = Verdunstungszeit, bezogen auf Verdunstungszeit von Xylol = 1,  $\eta$  = Viskosität in Centipoisen (bei 25° C).

## A. Kohlenwasserstoffe.

### 1. Benzine.

a) Leichtbenzin. d = etwa 0.68—0.72. n = etwa 1.38—1.40. Sdp. größtenteils unter 100°. V. = etwa 0.2. F.P. weit unter 0°. Sp.W. etwa 0.5. Vd.W. etwa 92.

b) Schwerbenzin. d = etwa 0.70—0.75. n = etwa 1.40. Sdp. größtenteils über 100° bis etwa 150°. V = etwa 0.3. F.P. Je nach Art weit unter 0° bis zu etwa +15°. Sp.W. = etwa 0.42—0.45.

c) Lack- (Test-) Benzin. d = etwa 0.76—0.81. n = etwa 1.42 bis 1.44. Sdp. unterhalb 135° höchstens 5%, bis 200° mindestens 90%, bis 220° mindestens 97%. F.P. mindestens 21°. Sp.W. etwa 0.42—0.45.

Lösefähigkeit. Flüssige Fette leicht l., feste schwerer (Tristearin s. w. l.). Fettsäuren l., Oxyfettsäuren unl., Kolophonium, Mastix, Elemi l. bis fast l. Schellack, Akaroidharz unl. Die übrigen Harze wenig bis teilweise l. Natürliche Asphalte und Petrolpech l., gewöhnlich auch Stearinpech. Kautschuk quillt. Nitro- und Azetylzellulose unl. Die Lösefähigkeit steigt mit dem Sdp., besonders aber mit dem (bisweilen hohen) Gehalt an Naphthenen und zyklischen KW.

### 2. Benzole (Handelstypen).

a) Reinbenzol. d = 0.8736, n = 1.5014. Sdp. 80—81° (95% innerhalb 0.8°). V. = etwa 0.3. FP. —8°. Sp.W. 0.42. Vd.W. 93.

b) Neunziger-Benzol. d = 0.8800—0.883 (15°/15°). n = etwa 1.50. Sdp. 90% bis 100°, Rest bis höchstens 120°. FP. etwa —6 bis —8°.

c) Fünfziger-Benzol. d = 0.875—0.877 (15°/15°) n = etwa 1.50. Sdp. 50% bis 100°; bis 120° mindestens 90%.

d) Nuller-Benzol. d = 0.870—0.872. n = etwa 1.50. Sdp. bis 100° 0%; bis 120° mindestens 90%.

e) Benzolvorlauf. Sdp. bis 79°, mindestens 60%.

f) Toluol (rein). d = 0.870—0.871 (15°/15°). n = 1.496. Sdp. 110—111 (95% innerhalb 0.8°). V. = etwa 0.5. FP. +5°. Sp.W. 0.42.

g) Toluol (technisch gereinigt). Sdp. 90% zwischen 100 und 120°. Die übrigen Daten ähnlich wie f). (F.P. meistens etwas niedriger.)

h) Xylol (rein). d = 0.867—0.869 (15°/15°). n = etwa 1.496. Sdp. 136—140° (90% innerhalb 3,7°). F.P. +21°. Vd.W. 82.

i) Lösungsbenzol I.  $d = 0.87-0.88$  (15/15°).  $n =$  etwa 1.495—>1.50. Sdp. Unter 120° nichts; bis 160° mindestens 90%. V. = etwa 3. F.P. etwa 22—28°.

k) Lösungsbenzol II.  $d = 0.88-0.91$  (15/15°).  $n$  meist über 1.50. Sdp. Unter 135° nichts; bis 180° mindestens 90%. V. etwa 4—5. F.P. etwa 25—32°.

Die Benzole haben meistens mit steigendem Siedepunkt auch steigende Lösefähigkeit. Gute Lösefähigkeit für Fette und Fettsäuren (auch Oxyfettsäuren). Von Harzen sind völlig l. Kolophonium, Mastix, Dammar, Kumaronharze, meistens auch Elemi, teilweise bis wenig Kopale, Bernstein (beide „geschmolzen“ völlig l.), Akaroid und Schellack. Gute Lösefähigkeit für alle Bitumina und Wachse. Nitrocellulose unl., ebenso die üblichen Azetylzellulosen. Physiologische Wirkung stärker als die der Benzine, namentlich bei Benzol, das starkes Blutgift ist (Toluol und Xylol haben geringere spezifische Giftigkeit).

### 3. Hydronaphthaline.

a) Dekalin.  $d =$  etwa 0.900 (15.4°).  $n =$  etwa 1.475. Sdp. etwa 185—195°. FP. etwa 60°. V. etwa 7.

b) Tetralin.  $d =$  etwa 0.975.  $n =$  etwa 1.54. Sdp. etwa 205—207°. V. etwa 20. F.P. etwa 78°.

Dekalin zeigt ähnliche Lösefähigkeit wie Benzine, meistens eine etwas größere. Tetralin ähnelt in der Lösefähigkeit den Benzolen, hat aber meistens nicht unbedeutend höheres Lösevermögen. Selbst Linoxyn wird gelöst oder mindestens weit stärker dispergiert (in Gelform) als durch Benzole. Die physiologische Wirkung ist relativ gering, beim Dekalin geringer als beim Tetralin.

### 4. Terpentinöle und ähnliche Produkte.

a) Balsamterpentinöl („Terpentinöl“ ohne nähere Kennzeichnung bedeutet stets Balsamterpentinöl).  $d = 0.855-0.872$ .  $n = 1.467-1.472$ . Sdp. Siedebeginn: 152—156°; bis 162° dest. mind. 75%. Siedende etwa 165—175°. V. = etwa 2—2.5. F.P. etwa 30—35°. Sp.W. etwa 0.5. Vd.W. 68. (Bromzahl über 210 Gramm Br für 100 ccm Terpentinöl.)

b) Holzterpentinöl (sehr verschieden je nach Art der Gewinnung, ob mittels Dampfdestillation oder durch trockene Destillation. Gut raffinierte und rektifizierte Holzterpentinöle kommen den Daten des Balsamterpentinöls oft sehr nahe, Kienöle entfernen sich von diesen am meisten. Sulfatterpentinöle, die stets viel p-Cymol enthalten, haben ähnliche Daten; solche, die Cymol als Hauptbestandteil enthalten, haben oft sehr enge Siedegrenzen nahe bei 175°.  $d = 0.86-0.88$ .  $n = 1.465-1.478$ . Sdp. Siedebeginn 150—165°, 75% dest. meistens bis 180° (Siedende etwa 180—200°). V. sehr verschieden nach Sdp. F.P. etwa 35—45°. (Bromzahl nicht unter 155 für handelsübliche Produkte.)

c) Dipenten.  $d = 0.85-0.86$ . Sdp. etwa 165—180°.

d) Pine Oil.  $d =$  etwa 0.935.  $n =$  etwa 1.481. Sdp. etwa 200—220°. (Bromzahl etwa 90.)

e) Hydroterpin.  $d = \text{etwa } 0.879$ .  $n = \text{etwa } 1.475$ . Sdp. etwa  $180\text{--}195^\circ$ . F. P. über  $35^\circ$ .

f) Mittel L 30.  $d = \text{etwa } 0.88$ . Sdp. etwa  $160\text{--}200^\circ$ .

Lösefähigkeit. Gut für Fette, Fettsäuren, Kolophonium und Kumaronharze, Petrolpech und Fettpeche, mäßiger für andere Peche, wechselnd für Naturasphalte (meistens gut). Mäßig auch für Elemi, Sandarak, Dammar, Kopale und Bernstein (jedoch gut für geschmolzene Kopale und Bernstein, Wachs. Mastix ist teilweise l., Schellack und Akaroid wenig l. Kautschuk quillt, löst sich schlechter als in Benzolen. Zelluloseester werden nicht gelöst. Die Unterschiede in der Lösefähigkeit der einzelnen Typen sind verhältnismäßig gering. Die physiologische Wirkung (Hautreizung) ist bei frisch destilliertem Balsamterpentinöl gering, größer bei älterem Balsamterpentinöl und bei manchen Holzterpentinölen.

## B. Chlorkohlenwasserstoffe.

### 1. Methanderivate.

a) Methylenchlorid.  $d = 1.328$  (techn.  $1.37\text{--}1.375$ ).  $n = \text{etwa } 1.43$ . Sdp.  $40\text{--}42^\circ$  (techn.  $40\text{--}60^\circ$ ). V. etwa  $0.15$  (techn. etwa  $0.18$ ). Sp.W.  $0.27\text{--}0.30$ . Vd.W. 41.

b) Chloroform.  $d = 1.488$ .  $n = 1.446\text{--}1.447$ . Sdp.  $61\text{--}62^\circ$ . V. = etwa  $0.2$ . Sp.W. =  $0.235$ . Vd.W. 58.

c) Tetrachlorkohlenstoff.  $d = 1.594$ .  $n = 1.462$ . Sdp.  $76$  bis  $77^\circ$ . V. etwa  $0.22$ . Sp.W.  $0.205$ . Vd.W. 45.

### 2. Äthanderivate.

a) Dichloräthylen (techn. gewöhnlich Gemisch aus trans-D. Sdp.  $48^\circ$  und cis-D. Sdp.  $60^\circ$ ).  $d = \text{etwa } 1.27$ .  $n = 1.443$ . Sdp. etwa  $55^\circ$ . FP. etwa  $+17^\circ$ . Sp.W. etwa  $0.27$ . Vd.W. etwa 40.

b) Trichloräthylen.  $d = \text{etwa } 1.47$ .  $n = 1.481$ . Sdp. etwa  $85\text{--}87^\circ$ . V. = etwa  $0.3$ . Sp.-W.  $0.23$ . Vd.W.  $56\text{--}58$ .

c) Perchloräthylen.  $d = 1.628$  ( $15/15^\circ$ ).  $n = \text{etwa } 1.505$ . Sdp.  $119\text{--}120^\circ$ . Sp.W.  $0.208$ . Vd.W. 50.

d) Tetrachloräthan.  $d = \text{etwa } 1.60$ .  $n = \text{etwa } 1.502$ . Sdp.  $144\text{--}145^\circ$ . V = etwa  $3.5$ . Sp.W. etwa  $0.23$ . Vd.W. 53.

e) Pentachloräthan.  $d = 1.685$  ( $15/15^\circ$ ).  $n = \text{etwa } 1.502$ . Sdp.  $159^\circ$ . Sp.W.  $0.21$ . Vd.W. 45.

f) Äthylenchlorhydrin.  $d = \text{etwa } 1.20$ .  $n = 1.445$ . Sdp. etwa  $127^\circ$ . F.P. etwa  $+55^\circ$ . Sp.W.  $0.33$ . Vd.W. 74.

### 3. Benzolderivate.

a) Monochlorbenzol.  $d = 1.105$ .  $n = \text{etwa } 1.526$ . Sdp. = etwa  $132^\circ$ . V = etwa  $0.9$ . F.P. = etwa  $+28^\circ$ .

b) Chlortoluol.  $d = 1.07\text{--}1.08$ .  $n = \text{etwa } 1.52$ . Sdp.  $155$  bis  $165^\circ$ .

Sämtliche Chlorkohlenwasserstoffe sind gute Lösungsmittel für Fette, Fettsäuren, Kautschuk, Naturasphalte, Petrol- und Fettpeche (weniger gute für Kohlenpeche). Kolophonium, Kumaronharze werden völlig gelöst, Dammar, Sandarak, Benzoe fast völlig, die

übrigen Harze teilweise, wenig Schellack und Akaroid. Wachs wird gut gelöst. Nitrozellulose wird nicht gelöst, Azetylcellulose je nach Art löslich bis unlöslich, löslich oft bei Gegenwart kleiner Mengen an Phenol. Methylenchlorid besitzt gutes Lösevermögen auch für Linosyn. Tetrachlorkohlenstoff besitzt ein gutes Lösevermögen für Kampfer (löst das 1,25-fache seines Gewichtes). Tetrachloräthan besitzt in der Wärme gutes Lösungsvermögen für Phosphor und Schwefel, auch für Halogene, löst in der Kälte jedoch nur wenig. Sämtliche Chlorkohlenwasserstoffe sind physiologisch stark wirksam. Die Methanderivate sind noch relativ am harmlosesten. Am stärksten wirken Penta- und Perchloräthan, die eine spezifische Giftwirkung besonders auf die Leber ausüben. Äthylchlorhydrin ist als recht schweres Nervengift zu bezeichnen. Die aromatischen Chlorkohlenwasserstoffe sind ebenfalls als recht wirksam zu bezeichnen und haben starke Reizwirkung auf die Haut.

### C. Alkohole.

#### 1. Aliphatische Alkohole.

a) Methylalkohol.  $d = 0.7965$  (15/15°).  $n = 1.3305$ . Sdp. 66°.  $V. =$  etwa 0.5. F.P. +7/+10°. Sp.W. etwa 0.60. Vd.W. 267.

b)  $\alpha$ . Äthylalkohol, absol.  $d = 0.7943$  (15/15°).  $n = 1.3623$ . Sdp. 78,2°.  $V. =$  etwa 0.6. Sp.W. 0.61. Vd.W. 205.

$\beta$ . Äthylalkohol, 95%ig.  $d = 0.809$ .

c)  $\alpha$ . Propylalkohol, normal.  $d = 0.88$  (15/4°).  $n = 1.386$ . Sdp. 96—98°.  $V. = 0.8$ . Sp.W. 0.66. Vd.W. 165. F.P. +22° (?).

$\beta$ . Propylalkohol(iso).  $d = 0.80$ —0.81.  $n = 1.377$ . Sdp. 80 bis 82°.  $V. = 1.5$ . Sp.W. 0.53. Vd.W. 160. F.P. +12° (?).

d)  $\alpha$ . Butylalkohol (normal).  $d = 0.81$ .  $n = 1.399$ . Sdp. 117° (techn. etwa 110—120°).  $V. =$  etwa 2.6. Sp.W. 0.65. Vd.W. 120. F.P. 30—35°.

$\beta$ . Butylalkohol(iso).  $d = 0.80$ .  $n = 1.396$  (techn. bis 1.40). Sdp. 108° (techn. 105—115°).  $V. =$  etwa 1.8. Sp.W. und Vd.W. etwa wie  $\alpha$ .

e) Amylalkohol (rein, iso).  $d = 0.81$ .  $n = 1.408$ . Sdp. 130 bis 132°.  $V. =$  etwa 5. F.P. etwa 46°.

f) Amylalkohol (techn. Fuselöl).  $d = 0.80$ —0.83.  $n =$  etwa 1.40—1.42. Sdp. 100—140° (auch schon unter 100° beginnend).  $V. =$  etwa 5 FP. etwa 40—45°.

Die Lösefähigkeiten der Alkohole ähneln sich im allgemeinen: Fettsäuren sind löslich (gesättigte schwerer), von fetten Ölen nur Rizinusöl völlig löslich. Von Harzen werden Kolophonium, Schellack, Akaroid, weiche Manilakopale, auch manche Kaurikopale gelöst. Kumaronharze werden wenig gelöst. Unlöslich oder fast unlöslich sind Asphalte, Peche, Kautschuk. Bienenwachs ist heiß löslich, kalt fast unlöslich. Nitrozellulose ist in Methylalkohol löslich, in den höheren Alkoholen sind nur besondere Sorten löslich, ähnlich Azetylzellulose. Die Lösefähigkeit für Nitrozellulose sinkt, die für Harze steigt im allgemeinen mit steigendem Mol.-Gewicht.

Butyl- und Amylalkohol verhalten sich ähnlich, haben aber (besonders Amylalkohol) größere Lösefähigkeit für Harze, auch für Fette, Wachse, Paraffin. Amylalkohol auch für Kautschuk.

Physiologisch sind die Alkohole verhältnismäßig harmlos mit Ausnahme von Methylalkohol (schwere Allgemeinerkrankung und Erblindungsgefahr). Bei den übrigen steigt die Wirksamkeit mit dem Mol.-Gewicht.

Bis zum Propylalkohol sind die Alkohole mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Propylalkohol läßt sich (im Gegensatz zu Methyl- und Äthylalkohol) aussalzen. Butyl- und Amylalkohole lösen sich nur wenig in Wasser (etwa 5—10 Alkohol in 100 Wasser).

## 2. Zyklische Alkohole.

a) Hexahydrophenol (Hexalin, Anol).  $d = 0.945$ .  $n = 1.468$ . Sdp. etwa 155—165°.  $V =$  etwa 30. F.P. etwa 60°.

b) Hexahydrokresol (Methylhexalin, Methylanol).  $d = 0.922$ .  $n =$  etwa 1.463. Sdp. etwa 160—180°.  $V. =$  etwa 65. F. P. etwa 68°.

## D. Ester.

### 1. Ester einwertiger aliphatischer Alkohole.

#### 1. Formiate und Azetate.

a) Methylformiat.  $d = 0.974$ .  $n = 1.340$ . Sdp. 31—32 F.P. unter —20°. Sp.W. 0.55. Vd.W. 110.

b) Äthylformiat.  $d = 0.918$ .  $n = 1.360$ . Sdp. 55°. F.P. etwa —20°. Sp.W. 0.81. Vd.W. 100.

c) Methylazetat.  $d = 0.932—0.935$ .  $n = 1.360$ . Sdp. 56 bis 58°; technisches M. auch höher bis etwa 62°.  $V.$  etwa 0.15. F.P. etwa —15°.  $\eta = 0.35$ .

d) Äthylazetat.  $d = 0.900$  (15/15°) für reinste Ware (doppelt gereinigt); 0.87—0.88 (15/15°) für „gereinigte Ware“.  $n =$  etwa 1.372. Sdp. 77—78° (reinste Ware), etwa 77—82° für gereinigte Ware.  $V.$  etwa 0.2. F.P. etwa —3°.  $\eta = 0.416$ .

e) n-Propylazetat.  $d = 0.89$ .  $n =$  etwa 1.387. Sdp. etwa 97—102°.  $V. =$  etwa 0.5. F.P. etwa +12°.  $\eta = 0.64$ .

f) i-Propylazetat.  $d =$  etwa 0.87.  $n = 1.376$ . Sdp. etwa 85—92°.  $V.$  etwa 0.3. F.P. etwa 0°.

g) n-Butylazetat.  $d = 0.879$  (85 %-iger 0.871).  $n = 1.3925$  (85 %-iger 1.396). Sdp. etwa 121—128° (85 %ig etwa 110—132°).  $V. =$  etwa 0.8 (85 %ig etwa 0.9). F.P. 24—25°.  $\eta = 0.67$ .

h) i-Butylazetat (Tamasol I).  $d =$  etwa 0.86.  $n = 1,385$ . Sdp. etwa 106—117°.  $V. =$  etwa 0.6. F.P. etwa +20°.

i) Amylazetat (iso, rein bzw. käuflich Fuselöl).  $d = 0.87$  bzw. 0.86—0.87.  $n = 1.398$  bzw. etwa 1.365—1.400. Sdp. etwa 120—140° bzw. etwa 100—150°.  $V.$  etwa 1 bzw. 1.5—2.0. F.P. etwa 23—25°.

#### 2. Propionate und Butyrate.

a) Äthyl-(n)-propionat.  $d = 0.88$ .  $n =$  etwa 1.390. Sdp. etwa 100°.  $V. =$  etwa 0.45. F.P. etwa 15°.  $\eta = 0.50$ .

b) Propylpropionat (n, n).  $d = 0.88$ .  $n =$  etwa 1.395. Sdp. etwa 122°.  $V. =$  etwa 0.5.  $\eta = 0.61$ .

c) Butylpropionat (n, n).  $d = 0.88$ .  $n =$  etwa 1.415. Sdp. etwa 145°. F.P. etwa 32°.  $\eta = 0.76$ .

d) Äthyl-(n)-butyrat.  $d =$  etwa 0.90.  $n =$  etwa 1.405. Sdp. etwa 120°.  $\eta = 0.61$ .

e) Propylbutyrat (n, n).  $d =$  etwa 0.875.  $n =$  etwa 1.41. Sdp. etwa 140—145°.  $\eta = 0.83$ .

f) Butylbutyrat (n, n).  $d =$  etwa 0.88.  $n =$  etwa 1.42. Sdp. etwa 165°.  $\eta = 0.98$ .

### 3. Ester verschiedener Säuren.

a) Dimethyloxalat.  $d = 1.157$ .  $n =$  etwa 1.385. Sdp. 163°.

b) Diäthylloxalat.  $d = 1.082$ .  $n =$  etwa 1.415. Sdp. 185°.

c) Diäthylkarbonat.  $d = 0.97—0.98$ .  $n =$  etwa 1.40. Sdp. 120—130°. F.P. etwa +30°.

d) Äthylactat (Solactol, Eusolvan, Laktonal).  $d =$  etwa 1.02—1.03.  $n =$  etwa 1.40—1.41. Sdp. um 150°.  $V. =$  etwa 6. F.P. 50—60°.

Die Azetate, Propionate und Butyrate sind gute Lösungsmittel für Fette, Fettsäuren. Die meisten Harze werden gleichfalls gelöst (harte Kopale und Bernstein nur teilweise, jedoch völlig nach „Ausschmelzen“). Asphalte und Peche sind teilweise bis völlig löslich. Wachs, Paraffin, Ceresin. Kautschuk ist nicht bis wenig löslich. Nitrocellulose wird gelöst, Azetylcellulose wird nur von Methylazetat gut gelöst (nur besondere Sorten auch von den meisten anderen Estern dieser Klasse). Oft tritt Lösung durch Zugabe von 10—20% Äthylalkohol ein.

Die Formiate haben ähnliches Lösungsvermögen, lösen aber besonders auch Azetylcellulose (lästig ist die verhältnismäßig leichte Verseifbarkeit, da schon geringe Feuchtigkeit Säureabspaltung bewirken kann).

Die Ester der Gruppe 3 lösen vor allem Zelluloseester und -äther gut (Diäthylkarbonat nur Nitrocellulose), aber auch viele Harze. Öle sind in Äthylazetat nur wenig löslich.

Im allgemeinen steigt die Lösefähigkeit mit dem Molekulargewicht, mit Ausnahme der Formiate und des Methylazetats. Die Löslichkeit der Ester in Wasser nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab (von Äthylazetat nehmen 100 ccm Wasser etwa 8 ccm auf). Äthylactat ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar.

Die physiologische Wirkung ist im allgemeinen relativ gering, am stärksten bei den Formiaten und Methylestern (Abspaltung von Methanol im Darm!).

### II. Ester von Glykolderivaten.

a) Glykolmonomethylätherazetat (Methylglykolazetat)  $d = 1.00—1.005$ .  $n =$  etwa 1.401. Sdp. etwa 140—150°.  $V.$  etwa 2.6. F.P. etwa 44°.

b) Glykoläthylätherazetat (Äthylglykolazetat).  $d = 0.970$  bis 0.975.  $n =$  etwa 1.415. Sdp. etwa 150—160°.  $V.$  etwa 3.8. F.P. etwa 47°.

c) Azetat des Methyl-1,3-Butylenglykols (Butoxyl).  $d = 0.956$ .  $n =$  etwa 1.410. Sdp. 167—171°. F.P. etwa 60°.

Die Ester dieser Gruppe sind physiologisch sehr wenig wirksam.

### III. Ester zyklischer Alkohole.

a) Hexahydrophenolazetat (Adronol-, Hexalinazetat).  $d = 0.965$ —0.970.  $n =$  etwa 1.440. Sdp. etwa 165—175°. F.P. 57—60°.

b) Hexahydrokresolacetat (Methyladronol-, Methylhexalinacetat).  $d =$  etwa 0.940.  $n =$  etwa 1.425. Sdp. etwa 175—195°. F.P. etwa 65°.

Die Ester der Klasse II lösen Nitrozellulose und außer II, c auch gut Azetylzellulose. Die Lösefähigkeit für Harze ist mäßig (Schellack, Dammar werden nicht gelöst, härtere Kopale nur teilweise). Kautschuk wird nicht gelöst.

Methylglykolazetat ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar, Äthylglykolazetat wird teilweise, Butoxyl nur wenig von Wasser gelöst.

Die Ester der Klasse III lösen Nitrozellulose, Fette, Kautschuk und zeigen auch gutes Lösungsvermögen für die meisten Harze. (Anwendung durch den starken Geruch gehemmt.)

## E. Ketone.

### 1. Aliphatische Ketone.

a) Azeton.  $d = 0.791$ .  $n = 1.359$ . Sdp. 56—58°.  $V. =$  etwa 0.15. Vd.W. 125. F.P. etwa —20°.

b) Äthylmethylketon.  $d =$  etwa 0.81.  $n =$  etwa 1.380. Sdp. 81° (techn. etwa 75—85°). F.P. etwa —14°. Vd.W. 103.

c) Azetonöle: leichtes („weißes“) Azetonöl. Sdp. etwa 60—120°, schweres („gelbes“) Azetonöl. Sdp. etwa 120—160°, auch bis 200° und darüber.

d) Diazetonalkohol (Pyranon).  $d = 0.93$ .  $n =$  etwa 1.430. Sdp. 150—165°.  $V. =$  etwa 11. F.P. etwa 45°.

### 2. Zyklische Ketone.

a) Cyclohexanon (Anon).  $d = 0.974$ .  $n = 1.449$  (25°). Sdp. 150—156°.  $V. =$  etwa 3. F.P. etwa 45°.

b) Methylcyclohexanon (Methylanon).  $d = 0.920$ . Sdp. 165—171°.  $V. =$  etwa 3.3. F.P. etwa 50°.

Die Ketone der Gruppe 1 lösen Fette, Fettsäuren (gesättigte, besonders gehärtete Fette und Fettsäuren nur schwer). Von Harzen werden Schellack, Dammar, Benzoe, Elemi, teilweise auch Bernstein und Kopale nur teilweise gelöst, Sandarak, Kolophonium, Kumaronharze dagegen leicht. Nitro- und Azetylzellulose werden leicht gelöst. Wachse werden nur in der Hitze gelöst, Bitumina wenig bis teilweise. Kautschuk ist unlöslich.

Die Ketone der Gruppe 2 haben ähnliches, meistens noch größeres Lösungsvermögen und lösen auch Kautschuk.

Die physiologische Wirksamkeit ist im allgemeinen bei den Ketonen (abgesehen von dem zum Husten reizenden Geruch)

verhältnismäßig gering, doch scheint es häufig ketonempfindliche Personen zu geben.

### F. Äther.

a) Äthyläther.  $d = 0.720$  ( $15/15^\circ$ ); 2. Sorte  $0.720-0.722$ ; dritte Sorte  $0.728$ .  $n = 1.3535$  (1. Sorte, 2. und 3. ähnlich). Sdp.  $34-36^\circ$ . (2. und 3. Sorte etwas höhere Siedegrenze nach oben).  $V. =$  etwa  $0.08$ . F.P. etwa  $-40^\circ$ . Vd.W.  $90$ .

b) Methylglykol-(Monomethyl-äthylenglykoläther).  $d = 0.967$ .  $n = 1.403$ . Sdp. etwa  $115-130$ .  $V. =$  etwa  $2.6$ . F.P. etwa  $36^\circ$ .

c) Äthylglykol-(Monoäthyl-äthylenglykoläther).  $d = 0.932$ .  $n = 1.406$ . Sdp.  $126-138^\circ$ .  $V =$  etwa  $3.2$ . F.P. etwa  $40^\circ$ .

d) Butylglykol-(Monobutyl-äthylenglykoläther).  $d = 0.907$ .  $n = 1.422$ . Sdp.  $164-182^\circ$ .  $V. =$  etwa  $12$ . F.P. = etwa  $60^\circ$ .

Äthyläther ist ein gutes Lösungsmittel für Fette, Fettsäuren, Bleisalze flüssiger Fettsäuren, Kolophonium, Dammar, Elemi, Mastix, Sandarak, Benzoe. Manilakopal, Kumaronharz. Petrolpech, vielfach auch Fettpeche, teilweise löslich: Kopale, Bernstein, wenig löslich, Asphalte, Peche (außer den genannten), Wachs, Zelluloseester sind wenig löslich bis unlöslich, ebenso Kautschuk. Die Glykoläther sind schlechte Löser von Fetten, von Harzen werden Schellack und Akaroid gelöst, gegen die anderen ist das Verhalten fast umgekehrt wie das von Äthyläther (Kolophonium wird gut gelöst). Kautschuk wird nicht gelöst, dagegen Nitrozellulose. Von Methylglykol wird auch Azetylzellulose gelöst. Methyl- und Äthylglykol ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar, Butylglykol nur teilweise. Glykoläther sind physiol. wenig wirksam.

### G. Verschiedenes.

#### 1. Speziallösungsmittel (Gemische) der I. G.

a) Lösungsmittel E 13.  $d = 0.885$ . Sdp.  $55-63^\circ$ .  $V.$  etwa  $0.2$ . F.P.  $-10^\circ$ .

b) Lösungsmittel E 14.  $d = 0.873$ . Sdp.  $52-62^\circ$ .  $V.$  etwa  $0.2$ . F.P.  $-10^\circ$ .

c) Lösungsmittel E 33.  $d = 0.895$ . Sdp.  $52-60^\circ$ .  $V.$  etwa  $0.18$ . F.P.  $-10^\circ$ .

#### 2. Speziallösungsmittel (Gemische) der Hiag.

a) Speziallösungsmittel A.  $d = 0.86-0.90$  ( $15^\circ$ ). Sdp.  $53$  bis  $54^\circ$ .  $V. =$  etwa  $0.18$ . F.P.  $-18^\circ$ .

b) „Speziallösungsmittel“.  $d = 0.86-0.90$  ( $15^\circ$ ). Sdp.  $53$  bis  $64^\circ$ .  $V.$  etwa  $0.2$ . F.P.  $-16^\circ$ .

c) Speziallösungsmittel E.  $d = 0.90$  ( $15^\circ$ ). Sdp.  $52-62^\circ$ .  $V.$  etwa  $0.2$ . F.P.  $-14^\circ$ .

#### 3. Speziallösungsmittel Dr. A. Wacker.

a) Speziallösungsmittel EMA.  $d = 0.893$ . Sdp.  $60-75^\circ$ .  $V. =$  etwa  $0.18$ . F.P.  $-12^\circ$ .

b) Speziallösungsmittel C.  $d = 0.87$ . Sdp. 60—75°. V. etwa 0.2. F.P. —10°.

c) Speziallösungsmittel EF.  $d = 0.87$ —0.89. Sdp. 55—63°. V. etwa 0.25. F.P. —10°.

Die Speziallösungsmittel lösen Nitro- und Azetylzellulose und die meisten Harze gut, dagegen Kautschuk nicht. Sie bestehen vielfach aus Methylalkohol und Methylazetat, teilweise enthalten sie auch Azeton, Azetale, Äthylazetat u. a. m. Sie sind völlig oder größtenteils in Wasser löslich.

4. Schwefelkohlenstoff.  $d = 1.263$ .  $n = 1.620$ . Sdp. 46—47°.

5. Dioxan.  $d = 1.03$ .  $n = 1.425$ . Sdp. 94—110°. V. etwa 0.5—0.6. F.P. +5°.

Schwefelkohlenstoff ist für Öle und Fette ein gutes Lösungsmittel, auch für Wachse und Kautschuk. Harze außer Kolophonium, Dammar, Elemi sind wenig bis teilweise löslich, Schwefel und Phosphor werden gut gelöst.

Dioxan löst Nitro- und Azetylzellulose, fast alle Harze dagegen Kautschuk nur wenig. Es ist mit Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischbar.

6. Holzgeist.  $d =$  etwa 0.8. Sdp. etwa 50—75°. (Gemisch aus Methylalkohol, Azeton, höheren Ketonen, Estern. Lösungsvermögen ähnlich wie Azeton, abhängig von der sehr wechselnden Zusammensetzung).

### Zusammenstellung der Lösungsmittel nach Dichte und Siedeintervall.

d \ Sdp.	< 80°	80—100°	100—130°	130—170°	> 170°
< 0.80	A 1a, b; C 1a, b E 1a; J a	—	—	A 1c	A 1c
0.80—0.82	(C 1a, 1b); E 1b	C 1c, $\beta$ ; E 1b	C 1d, f	A 1c	(A 1c)
0.84—0.89	—	A 2a—c, e; C 1c $\alpha$ D I 1f	A 2c, d, f, g D I 1g—l D I 2a, b	A 4a—c; A 2h—k; (C 1e) D I 2c, e, f	A 4c—f
0.89—0.95	D I 1b bis d	D I 1e	D I 2d; J, c	C 2a, b; E 1d; E 2b; J c, d	A 3a; C 2b D III b
0.95—1.00	D I 1a	—	D I 3c; J b	D II b, c; E 2a	A 3b; D III a
1.00—1.50	B 1a, b	B 2b; G 5	B 2f; G 5	B 3a, b; D I 3a, d D II a	D I 3d
> 1.50	B 1c	—	B 2c	B 2d, e	—

**Einige einheitlich siedende Gemische (nach J. Scheiber).**

Binäre Gemische.

(Die erste Zahl gibt den Siedepunkt an, die zweite den Prozentgehalt an Alkohol.)

	Benzol	Toluol	Xylol	Äthylacetat	Isopropylacetat	Butanolacetat	Wasser
Methylalkohol . . .	58.3°; 39.5%	63.8°; 75%	—	62.4°; 51.3%	—	—	78.15°; 95.6%
Äthylalkohol . . .	68.2°; 32.3%	76.5°; 62%	—	—	—	—	87.7°; 71.7%
n-Propylalkohol . . .	77.1°; 16.9%	—	—	—	80.1°; 52.5%	—	80.4°; 87.9%
i-Propylalkohol . . .	71.9°; 33.3%	—	—	—	—	—	89.8°; 66.8%
i-Butylalkohol . . .	79.8°; 9.3%	—	—	—	—	—	79.9°; 88.2%
tert. Butylalkohol . . .	73.9°; 36.6%	—	—	—	—	116°; 60%	—
n-Butylalkohol . . .	—	105.7°; 28%	115.7°; 69.4%	—	—	123.7°; 21%	95.15°; 56.4%
Gär. Amylalkohol . . .	—	109.9°; 12.3%	126.3°; 51.7%	—	—	—	—
Amylacetat . . . . .	—	—	136°; 50%	—	—	—	—

**Ternäre Gemische.**

Art des Alkohols	Siedepunkt des Gemisches	Gewichtsprocente	
		Alkohol	Benzol
Äthylalkohol . . . . .	64.85°	18.5	74.1
i-Propylalkohol . . . . .	66.51°	18.7	73.8
n-Propylalkohol . . . . .	68.48°	9.0	82.4
tert. Butylalkohol . . . . .	67.30°	21.4	70.5
Äthylalkohol . . . . .	75.1°	46	Toluol 49

## Physiologische Chemie.

Bearbeitet von Professor Dr. R o n a, Berlin.

### Harn.

Der normale menschliche Harn ist von hell- bis dunkelgelber Farbe (Infolge seines Gehaltes an Urochrom). Spez. Gewicht schwankt zwischen 1·012 und 1·024 (bei 15—20°), er ist schwach linksdrehend (einige 0·01°), bedingt durch geringe Mengen gepaarter Glucuronsäuren. Reaktion beim Fleischfresser sauer ( $H^+$ -Konzentration  $10^{-7}$  bis  $10^{-6}$ ), beim Pflanzenfresser alkalisch. — Das Neutralisationsvermögen wird durch Titration von 10 cm<sup>3</sup> Harn, der mit Wasser aufs Zehnfache verdünnt ist, mit 0·1 n Lauge (Indikator: Phenolphthalein in 1%iger alkoholischer Lösung) bestimmt. Eine Beziehung zwischen Aciditätsgrad (Wasserstoffionenkonzentration) und Neutralisationsvermögen besteht nicht.

Bei der gewöhnlichen gemischten Nahrung schwankt der Gefrierpunkt zwischen -0·08° und -3·5°. — Die elektrische Leitfähigkeit wechselt zwischen 0·013 und 0·033 reciprok. Ohm.

Harnmenge in 24 Stunden ca. 1·5 Liter. Der Gehalt an festen Substanzen kann annähernd bestimmt werden, wenn man die 2. und 3. Dezimale des spez. Gewichts mit 2·33 multipliziert. Der Trockensubstanzgehalt des normalen Menschenharns beträgt bei gemischter Kost ca. 4%.

*Zusammensetzung.* Beim erwachsenen Menschen enthält der in 24 Stunden entleerte Harn durchschnittlich 60 g gelöste Substanz, wovon ca. 25 g anorganische, ca. 35 g organische Bestandteile. — Annähernde Durchschnittswerte sind: K 2·5 g, Na 4·8 g, NH<sup>3</sup> 0·7 g, Ca 0·09—0·28 g, Mg 0·03—0·24 g, Cl 7·5 g, S 0·8 g, P 1·1 g. — Von den wichtigsten organischen Verbindungen werden täglich ausgeschieden: Harnstoff 30 g, Harnsäure 0·7 g, Kreatinin 1·3 g, Hippursäure 0·7 g.

*Bestimmung des Ammoniaks.* Nach Folin: 25 cm<sup>3</sup> Harn werden in einem Glaszylinder (A) von ca. 26 cm Höhe und 4—5 cm innerem Durchmesser pipettiert und 10 g NaCl und 1 g Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> (oder 10 g Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> allein oder 10 g NaCl und 1·5 g Baryt) zugefügt. Einige Kubikzentimeter Paraffin liquid. oder 2—3 Tropfen Kaprylalkohol verhindern die Schaumbildung. Mittels einer Saugpumpe wird ein starker Luftstrom (6—700 l Luft pro Stunde) eine halbe Stunde lang durch den Harn getrieben, wodurch alles NH<sup>3</sup> durch ein Glasrohr (dies mit einem Baumwolle-Stopfen versehen!), das in die in einem zweiten Glaszylinder (B) befindliche Titriersäure (5—10 cm<sup>3</sup> n/10 H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> und 25—30 cm<sup>3</sup> Wasser) eintaucht, in diese übergeht. Um alles NH<sup>3</sup> zu adsorbieren, benutzt man entweder zwei Vorlagen oder ein Glasrohr, dessen Ende kugelförmig aufgeblasen ist und 5—6 kleine Löcher trägt. Die Luft wird vorher durch eine Waschflasche mit 10% H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> geleitet, um das in der Luft befindliche NH<sup>3</sup> zu entfernen. Sämtliche Stopfen müssen dicht schließen, wenn nötig müssen sie mit festem Paraffin gedichtet werden. Titration mit

$\frac{1}{10}$  n NaOH, Indikator: Methylrot. — Beim Verfahren von Ronchèse-Malfatti wird in 10 cm<sup>3</sup> auf das 5—6fache mit Wasser verdünntem Harn zuerst die Acidität mit Phenolphthalein als Indikator mit 0·1 n Lauge bestimmt, dann 3 cm<sup>3</sup> vorher neutralisiertes Formalin hinzugefügt und weiter bis zum neuerlichen Farbenwechsel titriert. Die nach dem Formalinzusatz verbrauchte Lauge ergibt unmittelbar das vorhandene Ammoniak in 0·1 n NH<sup>3</sup>.

*Bestimmung des Chlors* nach Volhard. Man versetzt 10 cm<sup>3</sup> Harn in einem Meßkolben von 100 cm<sup>3</sup> mit ca. 3—4 cm<sup>3</sup> einer 30% salpetrigsäurefreien Salpetersäure und mit 30 cm<sup>3</sup> einer 0·1 n Lösung von salpetersaurem Silber. Man füllt bis zur Marke mit destilliertem Wasser, schüttelt um, filtriert und titriert in 50 cm<sup>3</sup> des Filtrats nach Zugabe von 2—4 cm<sup>3</sup> kalt gesättigter Eisenoxylammoniakalaunlösung das überschüssige Silbernitrat mit 0·1 n Rhodanammoniumlösung bis zur Rotfärbung zurück. Die verbrauchten cm<sup>3</sup> Rhodanlösung mit 2 multipliziert werden von den zugegebenen cm<sup>3</sup> der Silberlösung abgezogen, aus dem Rest der Gehalt an Chlor berechnet. 1 cm<sup>3</sup> Silberlösung = 3·546 mg Chlor, 5·85 mg NaCl.

*Schwefel.* Der größere Teil des Schwefels wird in Form von Alkalisulfat ausgeschieden (Sulfatschwefelsäure, präformierte Schwefelsäure), ein kleinerer in Form von Estern an Alkohole und Phenole gebunden (gebundene, gepaarte; Äther-Schwefelsäure), der Rest in unvollkommen oder gar nicht oxydierter Form. (Neutraler Schwefel: unterschwefelige Säure, Rhodanwasserstoffsäure, Oxyproteinsäure Alloxypoteinsäure, Antoxyproteinsäure.) Verhältnis zwischen S- und N-Gehalt des Harnes ca. 1:5.

*Bestimmung der Gesamtschwefelsäure.* 50—100 cm<sup>3</sup> klarer Harn werden mit 10 cm<sup>3</sup> HCl versetzt, zum Kochen erhitzt, ca. 10 Minuten in gelindem Sieden erhalten, mit 10—15 cm<sup>3</sup> vorher erhitzter Chlorbariumlösung in geringem Überschuß versetzt, einige Stunden stehen gelassen, filtriert, der Niederschlag chlorfrei gewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen.  $\text{BaSO}_4 \times 0\cdot3430 = \text{SO}_3$ .

*Bestimmung der Ätherschwefelsäure.* 125 cm<sup>3</sup> Harn werden mit einer Mischung aus 2 Teilen gesättigter Barythydratlösung und 1 Teil gesättigter Chlorbariumlösung versetzt; man schüttelt um und filtriert nach einigen Minuten durch ein trockenes Filter. Vom klaren Filtrat werden 200 cm<sup>3</sup> mit HCl schwach angesäuert, noch 20 cm<sup>3</sup> HCl zugesetzt. Der nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Kochen der Flüssigkeit ausgeschiedene BaSO<sub>4</sub> wie oben gewogen.

*Bestimmung des Gesamtschwefels* (nach O. Folin). 25 cm<sup>3</sup> Harn werden in einem Nickeltiegel von 200—250 cm<sup>3</sup> Inhalt mit 3 g Na<sub>2</sub>O<sup>3</sup> versetzt, das Gemisch bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, vorsichtig zur Trockene erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird mit 1—2 cm<sup>3</sup> Wasser befeuchtet, nach Zusatz von 7 g Na<sub>2</sub>O<sup>3</sup> bis zum Schmelzen erhitzt. Man kocht das Gemisch wenigstens  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser, dann wird es mit heißem Wasser in einem Erlenmeyerkolben gespült, auf etwa 250 cm<sup>3</sup> verdünnt, zu der fast kochenden Lösung wird langsam konzentriertes

HCl (ca. 18 cm<sup>3</sup> auf 8 g Peroxyd) zugesetzt, der etwa unlösliche Rückstand abfiltriert. Zu der klaren Lösung werden 5 cm<sup>3</sup> verdünnter Alkohol (1 Alkohol, 4 Wasser) zugefügt, das Kochen einige Minuten weitergeführt, 10 cm<sup>3</sup> einer 10%igen BaCl<sup>2</sup>-Lösung tropfenweise hinzugefügt, die Lösung in der Kälte vor dem Filtrieren zwei Tage stehen gelassen (nach Lieb oder Embden, Mikrokjeldahl).

**Phosphor.** In überwiegender Menge in Form von phosphorsauren Salzen (je nach der Stärke der saueren Reaktion des Harnes in Form von primären oder sekundären Salzen) ausgeschieden. Die durchschnittliche Menge in 24 Stunden mit dem Harn entleerte Phosphorsäure beträgt 2·5—3·5 g P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>; hiervon sind  $\frac{1}{3}$ , an Alkalien,  $\frac{1}{3}$ , an Erdalkalien gebunden. Die Erdphosphate bestehen zu  $\frac{1}{3}$ , aus Ca-, zu  $\frac{2}{3}$ , aus Magnesiumphosphat. Verhältnis zwischen der ausgeschiedenen Phosphorsäure und dem Stickstoff etwa 0·18:1.

*Bestimmung der Phosphorsäure.* a) Durch Titration. Man versetzt 50 cm<sup>3</sup> des Harnes mit 5 cm<sup>3</sup> eines Gemisches, das 10% essigsäures Natrium und 3% Essigsäure enthält; nun wird der Harn aufgeköcht und man läßt ihm aus einer Bürette eine Lösung, die im Liter 35·461 g Urannitrat enthält, zufließen, bis ein Tropfen des Harns, den man mittels eines Glasstabes auf eine Porzellanschale bringt, mit 1 Tropfen einer 10%igen Lösung von Ferrocyankalium eine gelbbraune Farbenreaktion gibt. 1 cm<sup>3</sup> Uranlösung = 0·005 P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.

**Stickstoff.** An Gesamtstickstoff werden täglich 8—16 g ausgeschieden. Die ungefähre Verteilung ist so, daß 84—91% als Harnstoff, 2—5% als NH<sup>3</sup>, 1—3% als Harnsäure, 0·2% als Purinbasen, 2% als Kreatinin, 0·5% als Hippursäure ausgeschieden werden. — Das N der Proteinsäuren beträgt 4·5—6·8% des Gesamt-N.

*Bestimmung des Gesamtstickstoffs* nach Kjeldahl. Man bringt 5 cm<sup>3</sup> Harn in einen Kjeldahlkolben von ca. 700 cm<sup>3</sup> Inhalt, fügt etwa 10 cm<sup>3</sup> konzentriertes H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> und ca. 0·2 g Kupfersulfat hinzu, erhitzt den Kolben unter dem Abzug in schräger Lage auf dem Drahtnetz und gibt, wenn alles Wasser verdampft ist, ca. 5 g K<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> hinzu. Man kocht, bis kein gelblicher Farbenton vorhanden ist, und dann noch etwa eine Viertelstunde weiter. Nachdem die Flüssigkeit etwas abgekühlt ist, werden etwa 200 cm<sup>3</sup> Wasser, ferner zur Vermeidung des Schäumens einige Eßlöffel Talcum hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird dann vorsichtig mit der zur Alkalisierung nötigen Menge Natronlauge versetzt (40—50 cm<sup>3</sup> einer 33%igen Lauge) und sofort mit dem mit dem Destillationsrohr in Verbindung stehenden Kugelaufsatz verbunden und der Brenner unter dem Kolben angezündet. Die Vorlage ist schon vorher mit 50 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n Schwefelsäure beschickt; das mit dem Kühler verbundene Glasrohr taucht in die Schwefelsäure eben ein. Nach etwa 20 Minuten löst man die Gummiverbindung zwischen dem Kühler und dem Glasrohr und fängt einen Tropfen des Destillats

auf einem roten Lackmuspapier auf. Wird das Papier noch blau gefärbt, so fährt man mit der Destillation fort. Zum Schluß löst man die Gummiverbindung, spritzt das Glasrohr innen und außen mit der Spritzflasche in die Vorlage und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n NaOH zurück. [Indikator Methylorange; oder besser Brom-Kresol-Purpur (0.001% in 96% Alkohol)]  $1 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{H}^+\text{SO}_4 = 1.401 \text{ mg N}$ .

**Harnstoff. Bestimmung** nach Mörner-Sjöqvist-Folin. 5 cm<sup>3</sup> Harn werden mit 1.5 g gepulvertem Ätzbaryt und mit 100 cm<sup>3</sup> Alkohol-Äther (2 Tl. 97% Alkohol, 1 Tl. Äther) versetzt, bis zum nächsten Tage stehengelassen. Man filtriert in einem Jenenser Rundkolben von ca. 500 cm<sup>3</sup>, wäscht mit Alkohol-Äther gründlich aus und verdunstet bei ca. 55° im Vakuum bis auf wenige cm<sup>3</sup>. Dann fügt man ca. 25 cm<sup>3</sup> Wasser und gebrannte Magnesia hinzu und engt weiter ein, bis die Dämpfe keine alkalische Reaktion mehr zeigen. Man gibt dann 2 cm<sup>3</sup> konzentriertes HCl hinzu, dampft weiter im Vacuum auf dem siedenden Wasserbade ein, setzt die gleiche Menge konzentriertes HCl und 20 g MgCl<sup>2</sup> (dessen N-Gehalt bekannt ist) zu und kocht zwei Stunden auf dem Drahtnetz über kleiner Flamme am Rückflußkühler. Die noch flüssige Masse wird mit etwa 500 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, die Lösung nach Zufügen von Talcum und 7—8 cm<sup>3</sup> 33% NaOH destilliert, das Destillat in 0.1 n Säure aufgefangen. Gefunden  $\text{N} \times 2.143 = \text{Harnstoff}$  in 5 cm<sup>3</sup> Harn. — **Harnstoffbestimmung** nach Marshall, van Slyke und Cullen. Darstellung von Urease: 100 g Sojamehl werden mit 500 cm<sup>3</sup> Wasser verrührt. Nach zweistündigem Stehen (die Mischung soll dann und wann umgerührt werden) trennt man durch Zentrifugieren den Bodensatz von der Lösung. Aus letzterer wird die Urease durch Zufügen von mindestens 10 Volumen Aceton ausgefällt, nach dem Absitzen abfiltriert (oder abzentrifugiert), im Exsikkator getrocknet. Zum Gebrauch stellt man sich eine 10%ige Lösung her. (Vorteilhafter verfährt man wie folgt: 5 g feinst verriebenes Sojabohnenmehl werden mit 100 ccm 30%igem Alkohol und 3 g Permutitpulver 10—15 Minuten lang gelinde geschüttelt und filtriert. Das Permutitpulver ist vorher mit 20%iger Essigsäure und mit Wasser gewaschen worden. Bei Ausschluß von direktem Sonnenlicht und im Eisschrank bis 3 Wochen haltbar.) **Bestimmung:** Genau 10 cm<sup>3</sup> Harn kommen in den Glaszylinder A (vgl. NH<sup>3</sup>-Bestimmung nach Folin), man gibt dazu 10 cm<sup>3</sup> einer 6%igen KH<sup>2</sup>PO<sup>4</sup>-Lösung und 2 cm<sup>3</sup> 10%ige Ureaselösung, schließlich einige Kubikzentimeter Paraffin. liquid. oder 2 Tropfen Kaprylalkohol. In Zylinder B (vgl. NH<sup>3</sup>-Bestimmung nach Folin) gibt man genau 10 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10} \text{H}^+\text{SO}_4$  und ca. 15—20 cm<sup>3</sup> Wasser. Man verbindet B mit A, vor welchem eine Waschflasche mit H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> angebracht ist. Nach 15 Minuten langem Stehen bei 20° (oder 20 Minuten bei 15°) saugt man vorsichtig eine halbe Minute lang Luft durch, um das NH<sup>3</sup>, das sich möglicherweise in der Luft über dem Harn befindet, in die Titriersäure überzutreiben; dann setzt man 8—10 g Soda zum Harn und saugt während einer halben Stunde Luft durch den Apparat. Titration mit Methylrot als Indikator. Eine zweite Bestimmung muß die

schon vorher im Harn vorhandene Menge  $\text{NH}^3$  feststellen; aus der Differenz gewinnt man die Harnstoffmenge.

**Kreatinin.** *Nachweis* nach Jaffe. Der Harn wird mit etwas wässriger Pikrinsäurelösung und einigen Tropfen verdünnter  $\text{NaOH}$  versetzt. Bei Anwesenheit von Kreatinin tritt Rotfärbung ein.

*Bestimmung* nach Folin. Man bringt in  $\frac{1}{2}$  Liter-Meßkolben  $10 \text{ cm}^3$  Harn  $15 \text{ cm}^3$ , 1·2% ige Pikrinsäurelösung und  $5 \text{ cm}^3$  10% ige Natronlauge, läßt 5 Minuten stehen, füllt mit Wasser von  $15^\circ$  bis zur Marke. Diese Lösung wird im Kolorimeter mit einer  $\frac{1}{2}$  n Kaliumbichromatlösung, die genau auf 8 mm eingestellt ist, verglichen. Beträgt der kolorimetrisch gefundene Mittelwert  $a$  mm, so enthalten

$10 \text{ cm}^3$  Harn  $\frac{8 \cdot 1}{a} \cdot 10 \text{ mg}$  Kreatinin.

**Harnsäure.** *Nachweis mittels der Murexidprobe.* Fügt man zu einer geringen Menge der Substanz in einer kleinen Porzellanschale einige Tropfen  $\text{HNO}^3$ , erhitzt und verdampft bei mäßiger Wärme zur völligen Trockene, so entsteht eine rote, mit einem Tropfen  $\text{NH}^3$  purpurrote Masse.

*Bestimmung* nach Folin-Shaffer.  $300 \text{ cm}^3$  Harn werden mit  $75 \text{ cm}^3$  einer Lösung, die im Liter 500 g Ammonsulfat, 5 g Uranacetat und  $60 \text{ cm}^3$  einer 10% igen Essigsäure enthält, gemischt, nach 5 Minuten durch Faltenfilter filtriert. Vom Filtrat versetzt man  $125 \text{ cm}^3$  mit  $5 \text{ cm}^3$  konzentriertem  $\text{NH}^3$ , rührt um, läßt bis zum nächsten Tag stehen, filtriert ab und wäscht den Niederschlag mit 10% Ammonsulfatlösung. Der Niederschlag wird vom Filter quantitativ in ein Becherglas gebracht, zu dem in ca.  $100 \text{ cm}^3$  Wasser suspendierten Ammonurat  $15 \text{ cm}^3$  konzentriertes  $\text{H}^2\text{SO}^4$  gefügt und sofort mit  $\frac{1}{10}$  n Kaliumpermanganatlösung bis zur ersten schwachen Rosafärbung titriert.  $1 \text{ cm}^3$  Permanganatlösung = 3·75 mg Harnsäure.

*Bestimmung* nach Folin. Nötige Lösungen. 1. 5% ige Lösung von Silberlaktat in 5% iger Milchsäure; 2. 10% ige  $\text{NaCl}$ -Lösung in  $\frac{1}{10}$  n  $\text{HCl}$ ; 3. 5% ige Natriumcyanidlösung; 4. 20% ige Natriumcarbonatlösung; 5. 10% ige Natriumsulfidlösung; 6. Harnsäurereagens nach Folin: 100 g Natriumwolframat werden mit  $80 \text{ cm}^3$  85% iger Phosphorsäure (Sp. G. 1·70) und  $750 \text{ cm}^3$  Wasser 3 Stunden unter dem Abzuge unter zeitweisem Ersatz des Wassers gekocht, nach dem Abkühlen auf 1 Liter aufgefüllt. 7. Harnsäure-Vergleichslösung. Eine 20% ige Natriumsulfidlösung (über Nacht stehen gelassen, dann filtriert). Ferner werden genau 100 mg reinste Harnsäure in  $15 \text{ cm}^3$  einer 0·4% igen Lithiumcarbonatlösung gelöst und mit destilliertem Wasser quantitativ in einen 1 Liter-Meßkolben gespült. Man fügt hierzu noch ca.  $300 \text{ cm}^3$  Wasser, ferner  $500 \text{ cm}^3$  der 20% igen Sulfidlösung und ergänzt mit destilliertem Wasser bis zur Marke. — *Bestimmung.*  $1 \cdot 0 \text{ cm}^3$  Harn wird in ein Zentrifugenglas gefüllt,  $5 \text{ cm}^3$  destilliertes Wasser und  $2 \text{ cm}^3$  der Silberlaktatlösung zugefügt. Nach gutem Umrühren wird zentrifugiert und (falls nach Zufügen eines Tropfens Silberlösung keine Trübung entsteht) nach Abgießen der klaren Flüssigkeit, der Niederschlag durch

Zufügen von 4 cm<sup>3</sup> der Natriumcyanidlösung gelöst. Man spült die Lösung in ein 100 cm<sup>3</sup>-Kölbchen, fügt 5 cm<sup>3</sup> der 10%igen Na<sup>2</sup>SO<sup>3</sup>-Lösung hinzu und füllt ungefähr bis 60 cm<sup>3</sup> mit Wasser auf. In ein zweites Kölbchen von 100 cm<sup>3</sup> gibt man 5 cm<sup>3</sup> der Harnsäure-Vergleichslösung, 4 cm<sup>3</sup> NaCy-Lösung und füllt ebenfalls auf ungefähr 60 cm<sup>3</sup> auf. Zu beiden Lösungen gibt man je 20 cm<sup>3</sup> ges. Natriumcarbonatlösung, 2 cm<sup>3</sup> der Phosphorwolframsäurelösung, läßt 5 Minuten stehen, schüttelt um, füllt mit Wasser bis zur Marke und vergleicht kolorimetrisch.

**Phenol. Nachweis.** Beim Kochen mit Millons Reagens entsteht Rotfärbung der Flüssigkeit, bei Zusatz von Bromwasser milchige Trübung, dann Niederschlag von gelblichweißen Nadeln oder Flocken. Mit verdünnter Eisenchloridlösung Violett-Färbung.

**Bestimmung** nach Koblér-Penny-Neuberg. 500 cm<sup>3</sup> Harn werden bei schwach alkalischer Reaktion auf ca. 100 cm<sup>3</sup> eingedampft, im Destillationskolben mit H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> versetzt und destilliert, die Destillation nach Zufügung von Wasser 5—6 mal wiederholt. Das Destillat wird mit MgCO<sup>3</sup> durchgeschüttelt und nach Zufügen von Wasser wiederholt destilliert; die Destillate werden vereinigt, mit einer Auflösung von 1 g Ätznatron und 6 g Bleiacetat versetzt, 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbade, dann am absteigenden Kühler auf freiem Feuer erhitzt, bis wenige cm<sup>3</sup> des Destillats ammoniakalische Silberlösung nicht mehr reduzieren. Die Phenole bleiben als basische Bleiphenolate zurück. Man säuert den Kolbeninhalt stark mit verdünnter Schwefelsäure an und destilliert die Phenole unter zweimaliger Ergänzung des Wassers ab. Ein aliquoter Teil des Destillats wird in einer gut schließenden Stöpselflasche mit  $\frac{1}{10}$  n NaOH bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, durch Eintauchen in heißes Wasser erwärmt, mit  $\frac{1}{10}$  n Jodlösung geschüttelt, nach dem Erkalten das frei gewordene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n Thiosulfatlösung bis zum Farbumschlag von Violett in Rot zurücktitriert. 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n Jodlösung = 1.567 mg Phenol, 1.8017 mg Kresol.

**Indoxyl-schwefelsaures Kalium. Nachweis** nach Obermeyer. Der Harn wird mit Bleizuckerlösung ausgefällt, das Filtrat mit dem gleichen Volumen reiner rauchender HCl, die in 500 Teilen 1—2 Th. Eisenchlorid enthält, versetzt, tüchtig durchgeschüttelt. Der gebildete Indigo wird rein blau in Chloroform aufgenommen.

**Hippursäure. Bestimmung** nach Bunge und Schmiedeburg. Mindestens 300 cm<sup>3</sup> Harn werden mit Soda alkalisch gemacht, filtriert, das Filtrat wird zum dicken Syrup eingedampft, der Rückstand wiederholt mit kaltem Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug eingedampft, mit HCl versetzt, oft mit Essigäther ausgeschüttelt. Die essigätherische Hippursäurelösung wird mit Wasser gewaschen, dann verdunstet. Der Rückstand wird mit Petroläther ausgezogen, in wenig warmem Wasser gelöst, die wässrige Lösung mit Tierkohle digeriert, filtriert, das Filtrat bei

50—60° zur Krystallisation verdunstet, der Rückstand getrocknet gewogen.

### Vorwiegend pathologische Harnbestandteile.

**Traubenzucker. Nachweis.** 1. Nach Trommer. Der Harn wird mit überschüssigem Alkali versetzt, tropfenweise verdünnte Kupfersulfatlösung hinzugesetzt, allmählich erhitzt. Ausscheidung eines gelben oder roten Niederschlages. 2. *Wismutprobe.* Man versetzt 10 cm<sup>3</sup> Harn mit 1 cm<sup>3</sup> Wismutlösung, kocht einige Minuten. Schwarzer Niederschlag. (Die Wismutlösung wird dargestellt, indem man in 100 cm<sup>3</sup> einer 10%igen NaOH 4 g Selgnettesalz und 2 g Bismuthum subnitr. zusammenbringt und filtriert.) 3. *Phenylhydrazinprobe.* Man versetzt 5 cm<sup>3</sup> Harn mit 2 cm<sup>3</sup> einer mit Natriumacetat gesättigten 50%igen Essigsäure, fügt 2 Tropfen reines Phenylhydrazin hinzu und kocht auf 3 cm<sup>3</sup> ein. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln von d-Phenylglukosazon ab.

**Quantitative Bestimmung. Durch Titration** nach Bertrand. Erforderliche Lösungen: Lösung 1. 40 g reines kryst. Kupfersulfat in 1 Liter dest. Wasser. — Lösung 2. 200 g reines Selgnettesalz, 150 g NaOH in Stangen werden in Wasser gelöst, auf 1 Liter aufgefüllt. — Lösung 3. 50 g Ferrisulfat werden mit 200 cm<sup>3</sup> konz. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> in Wasser gelöst und auf 1 Liter aufgefüllt. Lösung 4. 5 g Kaliumpermanganat werden in Wasser gelöst und auf 1 Liter aufgefüllt. — Zur Bestimmung des Titors der Permanganatlösung werden 0.250 g Ammoniumoxalat im Becherglas mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser und 2 cm<sup>3</sup> konz. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> auf 60—70° erwärmt, dann läßt man aus der Bürette so lange Kaliumpermanganat zufließen, bis Rosafärbung eintritt. Durch Multiplikation der für die Titration benutzten mg Ammonoxalat mit 0.8951 erfährt man die mg Cu, die den für die Titration verbrauchten cm<sup>3</sup> Kaliumpermanganatlösung entsprechen.

**Prinzip der Methode.** Das gebildete Cu<sup>2</sup>O wird in einer Lösung von Ferrisulfat in Schwefelsäure gelöst; das dabei entstehende Ferrosulfat wird mit Kaliumpermanganat titriert. **Ausführung.** In einem Erlenmeyer-Kölbchen von 125—150 cm<sup>3</sup> werden 20 cm<sup>3</sup> der Zuckerlösung (die nicht mehr als 100 mg Zucker enthält) gebracht, dazu je 20 cm<sup>3</sup> der Lösungen 1 und 2. Man erwärmt bis zum Sieden, hält genau 3 Minuten in nicht zu heftigem Kochen, saugt die überstehende Flüssigkeit durch ein Asbestfilter, übergießt den im Kolben zurückgebliebenen Niederschlag mit etwas lauwarmem Wasser und filtriert nach dem Absitzen durch das Filter. Nach hinreichender Waschung gießt man 5—20 cm<sup>3</sup> der Lösung 3 in den Kolben und filtriert sie, nachdem sie den Niederschlag gelöst hat, durch das Filter, um die auf diesem befindlichen Mengen Cu<sup>2</sup>O ebenfalls zu lösen. Man wäscht aus, titriert schnell mit der Kaliumpermanganatlösung bis Rosafärbung. Zur Berechnung des Zuckers aus dem Cu dient folgende Tabelle:

Glukose	Cu	Glukose	Cu	Glukose	Cu	Glukose	Cu	Glukose	Cu	Glukose	Cu
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
10	20.4	26	51.5	42	81.1	58	109.3	74	136.3	90	162.0
11	22.4	27	53.4	43	82.9	59	111.1	75	137.9	91	163.6
12	24.3	28	55.3	44	84.7	60	112.8	76	139.6	92	165.2
13	26.3	29	57.2	45	86.4	61	114.5	77	141.2	93	166.7
14	28.3	30	59.1	46	88.2	62	116.2	78	142.8	94	168.3
15	30.2	31	60.9	47	90.0	63	117.9	79	144.5	95	169.8
16	32.2	32	62.8	48	91.8	64	119.6	80	146.1	96	171.4
17	34.2	33	64.6	49	93.6	65	121.3	81	147.7	97	173.1
18	36.2	34	66.5	50	95.4	66	123.0	82	149.3	98	174.6
19	38.1	35	68.3	51	97.1	67	124.7	83	150.9	99	176.2
20	40.1	36	70.1	52	98.9	68	126.4	84	152.5	100	177.8
21	42.0	37	72.0	53	100.6	69	128.1	85	154.0		
22	43.9	38	73.8	54	102.3	70	129.8	86	155.6		
23	45.8	39	75.7	55	104.1	71	131.4	87	157.2		
24	47.7	40	77.5	56	105.8	72	133.1	88	158.8		
25	49.6	41	79.3	57	107.6	73	134.7	89	160.4		

*Bestimmung durch Polarisation.* Der mit etwas fein gepulvertem Bleiacetat geschüttelte Harn wird filtriert, das klare Filtrat polarisiert.

Elweißhaltiger Harn muß vor der Bestimmung auf Zucker vom Elweiß befreit werden, indem er mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure auf schwach saure Reaktion gebracht, dann gekocht wird. Vom koagulierten Elweiß wird abfiltriert.

*Aceton. Nachweis.* Man versetzt den Harn mit etwas frisch bereiteter Lösung von Nitroprossidnatrium und Natronlauge, wartet bis die entstandene Rotfärbung abgeblaßt ist und übersättigt mit Essigsäure. Purpur- bis Carminfarbe zeigt Aceton an.

*Acetessigsäure. Nachweis.* Weinrote Färbung auf tropfenweisen Zusatz von Eisenchlorid.

*Bestimmung von Aceton (+ Acetessigsäure).* (Nach Embden und Schmitz.) In den Destillationskolben von  $\frac{1}{4}$  l werden 20 cm<sup>3</sup> (wenn nötig mehr) Harn, 150 cm<sup>3</sup> Wasser und 2 cm<sup>3</sup> 50%iger Essigsäure gefügt und unter guter Kühlung etwa 60 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit in eine Vorlage, die mit 150 cm<sup>3</sup> kaltem Wasser beschickt ist, destilliert. Das überdestillierte Aceton wird jodometrisch bestimmt. 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  normale Jodlösung entspricht 0.967 mg Aceton.

*$\beta$ -Oxybuttersäure.* Zeigt der vergorene Harn Linksdrehung, so ist ein Gehalt von  $\beta$ -Oxybuttersäure wahrscheinlich. Man dampft dann eine größere Portion des Harns zum Syrup ein, mischt mit dem gleichen Volumen H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, destilliert die Mischung ohne Kühler, wobei  $\alpha$ -Krotonsäure übergeht, die man in einem stark gekühlten Reagensröhrchen auffängt. Scheiden sich die Krotonsäurekrystalle nicht gleich aus (Schmelzpunkt 72°), so schüttelt man das Destillat mit Äther aus, verdunstet den Äther, wäscht den Rückstand mit Wasser und bestimmt den Schmelzpunkt oder polarisiert.

**Eiweiß. Nachweis.** 1. Man erhitzt den klarfiltrierten (schwach sauren) Harn im Reagensglase. Ist Eiweiß zugegen, so entsteht eine Trübung oder ein Niederschlag, die sich auf Salpetersäure-Zusatz nicht lösen. 2. Schichtet man den Harn mit einer feinen Pipette vorsichtig auf Salpetersäure, so entsteht bei Anwesenheit von Eiweiß an der Berührungsstelle eine weiße ringförmige Ausscheidung. 3. Auf Zusatz von Essigsäure und einigen Tropfen Ferrocyankalliumlösung entsteht bei Anwesenheit von Eiweiß Trübung oder Niederschlag. 4. Zusatz von Sulfosalicylsäure gibt im Eiweißharn Trübung.

**Bestimmung des Eiweiß** nach Esbach. Man füllt das Esbach-Röhrchen bis zur Marke U mit dem (wenn nötig mit Essigsäure angesäuerten) Harn, setzt bis zur Marke R das Esbach-Reagens (eine Lösung, die 2% Citronensäure und 1% Pikrinsäure enthält), schüttelt vorsichtig um und läßt 24 Stunden stehen. Dann liest man an den Teilstrichen die Menge des ausgeschiedenen Eiweißes in g für 1 Liter Harn ab.

**Gallenfarbstoffe. Nachweis.** Der Harn wird (evtl. mehrmals) durch ein kleines Filter filtriert, das Filter ausgebreitet oberflächlich mit trockenem Filtrierpapier abgetupft, mit Salpetersäure bespritzt. Im Umkreis der einzelnen Tropfen bilden sich konzentrische Ringe, die von innen nach außen gelbrot, rot, violett blau und grün gefärbt erscheinen. (Gmelin-Rosenbach.)

**Urobilin. Nachweis.** Man filtriert nach Zusatz von Ammoniak, fügt Chlorzinklösung (10% ig) dazu und prüft auf grüne Fluorescenz und Absorptionsstreifen (zwischen den Linien b und F).

**Nachweis von Urobilinogen.** Zu einigen Kubikzentimetern Harn setzt man einige Tropfen einer 2%igen Lösung von Dimethylparamidobenzaldehyd in 20%iger HCl und fügt, falls die Reaktion nicht bald auftritt, etwas konz. HCl hinzu. Bei vermehrtem Urobilingehalt zeigt sich eine Rotfärbung. Spektroskopisch: breiter Absorptionsstreifen zwischen D und E. — Durch Zusatz von einigen Tropfen Lugolscher Lösung wird das Urobilinogen in Urobilin verwandelt und als solches nachgewiesen.

**Blut und Blutfarbstoffe. Nachweis.** 1. Spektroskopisch. Spektrum des Oxy- resp. Methämoglobin. 2. Guajakharzprobe. Zu 6—8 cm<sup>3</sup> gekochtem, abgekühltem Harn von neutraler oder schwach saurer Reaktion fügt man etwa 10 Tropfen einer frischen alkoholischen Guajakharztinktur, schüttelt um, setzt etwa 20 Tropfen verharztes Terpentinöl zu, schüttelt kräftig durch. Bei Anwesenheit von Blut (evtl. nach Zusatz von Alkohol) Blaufärbung. 3. Man kocht mit NaOH und läßt stehen. Der sich absetzende Phosphatniederschlag ist rot gefärbt. 4. Benzidinprobe. 10—15 cm<sup>3</sup> Harn werden mit einigen cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt, mit Äther ausgeschüttelt; dann werden 2—3 cm<sup>3</sup> einer gesättigten Lösung von Benzidin in Eisessig (frisch bereitet) mit dem gleichen Volumen 3% iger H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>-Lösung versetzt und zu 1—2 cm<sup>3</sup> des ätherischen Harnextraktes hinzugefügt. Bei Anwesenheit von Blutfarbstoff: grüne bis grünblaue Farbe.

**Harnsedimente.** Harnsäure (rhombische Tafeln, unlöslich in HCl und NH<sup>3</sup>), Urate (amorph, lehmgelb, ziegelrot, beim Erwärmen

löslich), Calciumoxalat (Briefcouvertform, unlöslich in Essigsäure), Calciumcarbonat (löslich in Säuren unter Aufbrausen). Im alkalischen Harn: Neutrales Calciumphosphat (amorph, löslich in Essigsäure, unlöslich beim Erwärmen), Ammoniummagnesiumphosphat (Sargdeckelform, löslich in Essigsäure) (s. Tabelle S. 663).

### Blut.

Blutmenge bei Erwachsenen  $\frac{1}{13} - \frac{1}{14}$ , bei Neugeborenen  $\frac{1}{19}$  des Körpergewichtes. Spez. Gew. 1·045—1·075. (Spez. Gew. des Blutserums 1·027—1·032, das der roten Blutkörperchen 1·090—1·105.) Relative Viskosität (Wasser = 1) gegen 5. — Elektrische Leitfähigkeit  $40-60 \cdot 10^{-4}$  (die des Plasmas oder des Serums  $100 \cdot 10^{-4}$ ). Die roten Blutkörperchen leiten den elektrischen Strom nicht. — Die Gefrierpunktserniedrigung des Blutes verschiedener Säuger liegt zwischen 0·53 und 0·62°, die des Menschenblutes bei 0·56°. Der osmotische Druck beträgt etwa 7 Atmosphären. Oberflächenspannung  $\sigma = 55\cdot4 - 57\cdot2$  dyn/cm (Männer). 59·5 — 61·2 dyn/cm (Frauen). Isoelektr. Punkt (I. P.), Serumglobulin  $p_{II} \sim 5\cdot4$ ; natürl. Serumalbumin  $p_{II} = 4\cdot7$ ; denatur. Serumalbumin  $p_{II} \sim 5\cdot4$ . — Dielektrizitätskonstante 85. — Refraktion (Serum, Mensch) 1·3480 — 1·3510. Wasserstoffionenkonzentration:  $0\cdot3 - 0\cdot7 \cdot 10^{-7}$ , d. h. das Blut ist eine nahezu neutrale Flüssigkeit. Wassergehalt des Säugetierblutes 77—82%.

Das Blut besteht aus Blutplasma und Formelementen (rote und weiße Blutkörperchen, Blutplättchen). Bei der Gerinnung scheidet sich Fibrin in zarten Fäden aus. Plasma = Serum + Fibrin; Serum = Plasma — Fibrin; Blutkuchen = Blut — Serum = Fibrin + Formelemente. Defibriniertes (geschlagenes) Blut = Serum + Formelemente.

#### Vergleichende Zusammensetzung der Lymphe und physiologischer Transsudate. (Neuberg: „Der Harn“.)

	(Hunger-) Lymphe	Perikardialflüssigkeit	Cerebrospinalflüssigkeit	Humor aqueus	Synovia (v. ruhenden Tier)
Wasser ...	ca. 95·0 %	96·1 %	99·0 %	98·7 %	97·0 %
Feste Stoffe	„ 5·0 „	3·9 „	1·0 „	1·3 „	3·0 „
Eiweiß ...	„ 3·5 „	2·8 „	0·02 „	0·02 „	1·6 „
Albumin ...	„ 2·8 „	2·2 „	—	—	—
Globulin ...	„ 0·65 „	0·6 „	—	—	—
Fibrin ...	„ 0·05 „	0·02 „	—	—	—
Asche ....	„ 0·87 „	0·86 „	0·86 „	0·80 „	1·1 „

Beim Menschen (Mann) wurde das Volumen des Plasmas zu 48—51% befunden.

Im menschlichen Blutplasma sind durchschnittlich enthalten: 0·4% Fibrinogen, 1·8—2·8% Serumglobulin, 3·3—4·6% Serumalbumin. — Außerdem sind stickstoffhaltige Verbindungen vorhanden, die nicht koagulabel sind. Der in diesen Verbindungen

**Untersuchung der Harnsteine.**  
(Hammarsten, Lehrbuch der physiol. Chem.)

		Beim Erhitzen auf dem Platinbleche ist das Pulver	
		Verbrennlich	
		Mit Flamme	Ohne Flamme
		Das Pulver mit HCl behandelt	Das Pulver mit wenig KOH befeuchtet
		braust nicht	
		Das mäßig verglimmte Pulver mit HCl behandelt	Das Pulver gibt die Murexidprobe
		Das Pulver mit wenig KOH befeuchtet	Das native Pulver gibt kalt mit wenig Kalilauge versetzt
		Reichlich Ammoniak. Das Pulver löst sich in Essigsäure oder HCl. — Die Lösung wird von NH <sup>+</sup> -krystallinisch gefällt.	
		Kein, höchstens Spuren von Ammoniak. Löst sich in Essigsäure oder HCl. Die Lösung wird von NH <sup>+</sup> amorph gefällt.	
		Braust	
		Braust	
		Die Flamme gelb, anhaltend. Geruch nach verbrannten Federn. In Äther, Alkohol unlöslich. In KOH durch Hitze löslich. Daraus durch Essigsäure weiß fällbar unter H <sup>+</sup> S-Entwicklung.	
		Die Flamme gelb, hell, anhaltend. Geruch nach Harz oder Schellack beim Verbrennen. In Alkohol und Äther löslich.	
		Die Flamme bläulich matt, kurz brennend. Geruch eigentümlich, scharf. Löst sich in NH <sup>+</sup> , scheidet sich nach Verdunsten als sechseckige Tafeln aus.	
		Gibt die Murexidprobe nicht. Löst sich in HNO <sup>+</sup> ohne Aufbrausen. Der eingetrocknete gelbe Rückstand wird von Alkalien orange, beim Erwärmen schön rot.	
			starke Ammoniakreaktion
			keine nennenswerte Ammoniakreaktion
<b>Triphosphat, gemengt mit Erdsphosphaten</b>			
<b>Phosphorsaurer Ca und Mg</b>			
<b>Oxalsaurer Kalk</b>			
<b>Kohlensaurer Kalk</b>			
<b>Fibrin</b>			
<b>Urostealth</b>			
<b>Cystin</b>			
<b>Xanthin</b>			
<b>Harnsaurer Ammoniak</b>			
<b>Harnsäure</b>			

enthaltene Stickstoff ist der „Reststickstoff“ des Blutes (Albumosen, Harnstoff, Harnsäure, Aminosäuren, Ammoniak).

*Zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers* im Blut (oder Serum) muß es vorher enteiweißt werden. Bei der Enteiweißung nach Rona und Michaelis wird das 20fach verdünnte Blut mit kolloidalem Eisenhydroxyd (2·5—3 cm<sup>3</sup> auf 1 cm<sup>3</sup> unverdünntes Blut) vermischt, 10 cm<sup>3</sup> 10% MgSO<sup>4</sup> oder Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> zugesetzt, filtriert, ein aliquoter Teil des wasserklaren Filtrats auf ein kleines Volumen (10 cm<sup>3</sup>) eingengt und zur Zuckerbestimmung benutzt.

Bei der Enteiweißung nach Schenck werden 50 cm<sup>3</sup> seröse Flüssigkeit (oder Blut) mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser vermischt, darauf mit 100 cm<sup>3</sup> 2% iger HCl und 100 cm<sup>3</sup> 5% iger Sublimatlösung versetzt. Man filtriert am nächsten Tag, leitet H<sup>2</sup>S ein, filtriert wieder und stellt das Volumen fest. Nach Entfernung des H<sup>2</sup>S durch Durchleiten von Luft fügt man NaOH bis zu schwach saurer Reaktion zu, engt im Vacuum ein, füllt schließlich die Flüssigkeit auf 50 cm<sup>3</sup> auf.

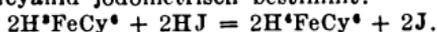
*Bestimmung des Zuckers im Blute* nach Folin und Wu. Erforderliche Lösungen. 1. 35 g Molybdänsäure und 5 g Natriumwolframat werden in eine Literflasche gebracht, 200 cm<sup>3</sup> 10% NaOH und 200 cm<sup>3</sup> Wasser hinzugefügt, 20—40 Minuten energisch gekocht, abgekühlt, auf etwa 350 cm<sup>3</sup> verdünnt, dann 125 cm<sup>3</sup> conc. (85%) Phosphorsäure zugefügt, auf 500 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Diese Lösung gibt eine intensiv blaue Farbe mit Kupferoxydul. 2. Alkalische Kupfersalzlösung. 40 g wasserfreies Natriumcarbonat in ca. 400 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, dann 7·5 g Weinsäure und nach Lösung 4·5 g kristallisiertes Kupfersulfat zugegeben, auf 1 Liter aufgefüllt. Prüfung auf Abwesenheit von Kupferoxydul: 2 cm<sup>3</sup> der Lösung mit 2 cm<sup>3</sup> der Lösung 1 versetzt; die tiefblaue Farbe muß fast vollständig verschwinden. 3. Vergleichszuckerlösung. a) Stammlösung von 1% Glukose. b) Lösung von 1 mg Glukose in 10 cm<sup>3</sup>. c) Lösung von 2 mg Glukose in 10 cm<sup>3</sup>. — Die Reduktion der Kupferlösung erfolgt in Reagensröhren von ca. 32 cm Länge und ca. 2½ cm Weite; 24 cm<sup>3</sup> von dem oberen Rand entfernt verjüngt sich das Rohr in einer Länge von 4 cm<sup>3</sup> auf 8 mm innere Weite, dann schließt sich eine kugelförmige Erweiterung von 4 cm<sup>3</sup> Fassungsraum an. Bei 25 cm<sup>3</sup> ist eine Marke angebracht.

*Bestimmung.* 2 cm<sup>3</sup> des Filtrates von dem mit Wolframsäure enteiweißten Blut werden in das Reagensrohr gefüllt, ferner je 2 cm<sup>3</sup> von der Lösung b und c in zwei andere Reagensröhren von derselben Form. Jedes Reagensrohr wird dann mit 2 cm<sup>3</sup> alkalischer Kupferlösung versetzt. Die Mischung muß den engen Teil des Reagensrohres erreichen; im Notfall kann 0·5 cm<sup>3</sup> verdünnte Kupferlösung (1:1) zugefügt werden. Dann überträgt man die Röhren in siedendes Wasser, erhitzt 6 Minuten und läßt in einem kalten Wasserbad, ohne zu schütteln, 2—3 Minuten erkalten. Nun fügt man zu jedem Reagensrohr 2 cm<sup>3</sup> der Phosphormolybdänsäurelösung. Wenn das Kupferoxydat ganz gelöst ist, verdünnt man die klare Lösung bis zur Marke, verschließt mit Gummistopfen und mischt gut. Man vergleicht kolorimetrisch,

*Mikrozuckerbestimmung nach Hagedorn-Jensen.*

**Prinzip der Methode:** Das eiweißfreie Blutfiltrat wird mit einer alkalischen Ferricyanidlösung in der Wärme behandelt. Das gebildete Ferrocyanid als Zinkverbindung ausgefällt:

$2K^+FeCy^+ + 3ZnSO^+ = K^+Zn^+(FeCy^+)_3 + 3K^+SO^+$  und das überschüssige Ferricyanid jodometrisch bestimmt:



**Erforderliche Apparate:**

1. Präparatengläser 90×90 mm. 2. 2 ccm-Pipette für die Ferricyanidlösung. 3. Mikrobürette 2 ccm, aufgeteilt in 0.02 ccm für Thiosulfat. 4. Meßpipetten mit 3 ccm-Teilung. 5. 3 ccm-Pipette für Kaliumjodidlösung. 6. 2 ccm-Pipette für Essigsäure. 7. Trichter von 3—4 cm Durchmesser beschickt mit einem kleinen Filter aus ausgewaschener, mit Wasser naßgemachter und nicht ganz fest angedrückter Baumwolle. 8. Wasserbad. 9. Kapillarpipette für Blut, 0.1 ccm. 10. Präparatengläser 15×150 mm.

**Erforderliche Lösungen:**

1. Für die Eiweißfällung:

a) n/10 Natronlauge	} alle 8 Tage frisch zu bereiten aus 2 n-Lauge und 45% Zink-
b) 0.45% Zinksulfat	

2. Für die Zuckerbestimmung: a) wässrige Lösung von 1.65 g Kaliumferricyanid (zur Analyse) und 10.6 g wasserfreiem Natriumcarbonat auf 1000 ccm. Vor Licht geschützt aufbewahren. b) Lösung, die in 200 ccm 5 g Kaliumjodid, 10 g Zinksulfat puriss. eisenfrei, 50 g Natriumchlorid enthält. Von der Lösung eine größere Menge ohne Kaliumjodid vorrätig halten, und nach und nach kleinere Mengen mit Kaliumjodid bereiten. Freies Jod kann auch durch dickes Filter fast vollständig entfernt werden, kleinere Mengen werden durch Blindversuch eliminiert. 3. Essigsäure: 3 ccm eisenfreier „Eisessig Kahlbaum“ auf 100 ccm Wasser. 4. Stärkelösung 1% in gesättigter Kochsalzlösung. 5. Thiosulfatlösung 0.7 g Natriumthiosulfat in 500 ccm Wasser. Titerstellung mit Kaliumjodat: vom reinsten wasserfreien Salz werden 0.3566 g zu 2 Liter gelöst.

**Ausführung:**

- a) **Enteweißung:** In einem Präparatenglas (15×150) werden 1 ccm 1/10 n-Natronlauge und 5 ccm der Zinksulfatlösung (1b) gemischt, 0.1 ccm Blut in die gelatinöse Zinkhydroxydaufschwemmung ausgeblasen und die Kapillarpipette zweimal mit der Mischung ausgespült und ausgeblasen. Das Präparatenglas wird dann in siedendem Wasserbad 3 Minuten erhitzt, wobei das Eiweiß in groben grauen Ballen vollständig ausfällt. Nun wird durch den kleinen Trichter in ein Präparatenglas filtriert, Trichter und Filter mit Hilfe der Pipette mit 3 ccm Wasser nachgewaschen.
- b) **Zuckerbestimmung:** Es werden 2 ccm der alkalischen Ferricyanidlösung zugesetzt und das Glas 15 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen soll innerhalb von 6 Stunden titriert werden. Es werden 3 ccm

der **Kalliumjodidlösung** zugefügt, gemischt, dann mit 2 ccm der **Essigsäure** angesäuert und das ausgeschiedene **Jod** unter Zusatz von 2 Tropfen der **Stärkelösung** titriert. Von dem aus der **Tabelle** entnommenen **Zuckerwert** ist derjenige abzuziehen, der sich beim **Blindversuch** ergeben hat.

**Tabelle für Mikrozuckerbestimmung nach Hagedorn-Jensen.**  
cm<sup>3</sup> n/200 Natriumthiosulfat — mg Glukose.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0-0	0-385	0-382	0-379	0-376	0-373	0-370	0-367	0-364	0-361	0-358
0-1	0-355	0-352	0-350	0-348	0-345	0-343	0-341	0-338	0-336	0-333
0-2	0-331	0-329	0-327	0-325	0-323	0-321	0-318	0-316	0-314	0-312
0-3	0-310	0-308	0-306	0-304	0-302	0-300	0-298	0-296	0-294	0-292
0-4	0-290	0-288	0-286	0-284	0-282	0-280	0-278	0-276	0-274	0-272
0-5	0-270	0-268	0-266	0-264	0-262	0-260	0-259	0-257	0-255	0-253
0-6	0-251	0-249	0-247	0-245	0-243	0-241	0-240	0-238	0-236	0-234
0-7	0-232	0-230	0-228	0-226	0-224	0-222	0-221	0-219	0-217	0-215
0-8	0-213	0-211	0-209	0-208	0-206	0-204	0-202	0-200	0-199	0-197
0-9	0-195	0-193	0-191	0-190	0-188	0-186	0-184	0-182	0-181	0-179
1-0	0-177	0-175	0-173	0-172	0-170	0-168	0-166	0-164	0-163	0-161
1-1	0-159	0-157	0-155	0-154	0-152	0-150	0-148	0-146	0-145	0-143
1-2	0-141	0-139	0-138	0-136	0-134	0-132	0-131	0-129	0-127	0-125
1-3	0-124	0-122	0-120	0-119	0-117	0-115	0-113	0-111	0-110	0-108
1-4	0-106	0-104	0-102	0-101	0-099	0-097	0-095	0-093	0-092	0-090
1-5	0-088	0-086	0-084	0-083	0-081	0-079	0-077	0-075	0-074	0-072
1-6	0-070	0-068	0-066	0-065	0-063	0-061	0-059	0-057	0-056	0-054
1-7	0-052	0-050	0-048	0-047	0-045	0-043	0-041	0-039	0-038	0-036
1-8	0-034	0-032	0-031	0-029	0-027	0-025	0-024	0-022	0-020	0-019
1-9	0-017	0-015	0-014	0-012	0-010	0-008	0-007	0-005	0-003	0-002

**Zuckerbestimmungsmethode nach Willstätter-Schudel.** Das Verhalten der Aldosen gegen Hypojodit ermöglicht auf Grund einer streng stöchiometrisch verlaufenden Reaktion eine quantitative Bestimmung der Glukose neben Fruktose und Saccharose. Ausführung: Die Glukoselösung wird mit ungefähr dem 1 $\frac{1}{2}$ , bis 4fachen der erforderlichen Menge Jod in  $\frac{1}{10}$  n-Lösung versetzt; man läßt bei Zimmertemperatur unter gutem Durchschütteln das 1 $\frac{1}{2}$ fache der erforderlichen Menge von  $\frac{1}{10}$  n-NaOH zutropfen und 12–15 Minuten stehen. Dann säuert man mit verdünnter Schwefelsäure schwach an und titriert mit 0-1 n Thiosulfat bei Gegenwart von Stärke zurück. Statt NaOH ist es besser 100 ccm eines Gemisches gleicher Raumteile 0-2 molarer Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> und 0-2 molarer NaHCO<sup>3</sup> zuzufügen und die Mischung im Dunkeln 1 $\frac{1}{2}$ , bis höchstens 2 Stunden stehenzulassen. 1 ccm 0-1 n Jodlösung entsprechen 9-005 mg Glukose oder 18-01 mg kristallwasserhaltigen Laktose oder Maltose.

An Aschebestandteilen wurden im Menschenblutserum gefunden in 100 Gewichts-Teilen:

K 0-031, Na 0-32, Ca 0-011, Mg 0-006, Cl 0-86, P 0-005,  
S 0-004 Gew.-Teile, Fe und J nur Spuren.

Nach V. C. Meyers enthält das normale Blut (auf 100 cm<sup>3</sup>): Harnstoff-N 12–15 mg, Zucker 0·09–0·12 g, Harnsäure 2 bis 3 mg, Rest-N 25–30 mg, Cholesterin 0·14–0·17 g, Chloride (als NaCl) 0·57–0·62 g, CO<sub>2</sub>-Bindungs-Vermögen 50–75 cm<sup>3</sup>.

Nach Mandel und Steudel sind die Normalwerte (mg) für 100 cmm menschliches Blut Reststickstoff 25–40; Harnstickstoff 10–18; Harnsäure 1–3·5; Kreatinin 1–2; Kreatin und Kreatinin 5–6; Aminosäure-N 6–8; Glukose 60–110; Cholesterin 150–180; Chloride (NaCl) 500–650; Organischer und anorganischer Phosphor 4–5; Anorganischer Phosphor 3·5–4; Natrium (Serum) 325–745; Kallium 19·2–20; Calcium 9·5–10·5; Magnesium 1,8–2,2.

*Bestimmung von Kalium in kleinen Mengen Serum* nach Kramer und Tisdall. In einem 15 cm<sup>3</sup>-Zentrifugenrohr wird 1 cm<sup>3</sup> Serum langsam, tropfenweise mit 2 cm<sup>3</sup> Cobaltnitritreagens (s. u.) versetzt, nach 45 Minuten fügt man 2 cm<sup>3</sup> Wasser zur Mischung, zentrifugiert eine halbe Stunde, saugt die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht noch dreimal mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser (man zentrifugiert je 5 Minuten) und fügt nach Absaugen des letzten Waschwassers 2 cm<sup>3</sup> 0·02 n KMnO<sub>4</sub> und 1 cm<sup>3</sup> ca. 4 n H<sup>2</sup>SO<sub>4</sub> zu. Nach Aufrühren des Niederschlages wird das Röhrchen 1½ Minute in ein kochendes Wasserbad gestellt, bis keine Farbänderung mehr zu beobachten ist.

Dann wird 0·01 n Natriumoxalat zugefügt, der Überschuß mit 0·02 n Permanganatlösung zurücktitriert. Man multipliziert die verbrauchten cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> mit 2, subtrahiert die verbrauchten cm<sup>3</sup> Natriumoxalat und multipliziert mit 7·1, dann erhält man die in 100 cm<sup>3</sup> Serum enthaltenen mg Kalium. — *Cobaltnitritreagens*: Lösung A. 25 g Cobaltnitratkrystalle in 50 cm<sup>3</sup> Wasser lösen und 12·5 cm<sup>3</sup> Eisessig zufügen. Lösung B. 120 g Natriumnitrit in 180 g Wasser lösen. — 210 cm<sup>3</sup> von Lösung B werden zur ganzen Lösung A gegeben. Man saugt zur Entfernung von Stickoxyden Luft durch die Lösung. Diese (im Eisschrank aufbewahrt einen Monat haltbar) ist vor dem Gebrauch zu filtrieren.

*Bestimmung von Natrium in kleinen Mengen Serum* nach Kramer und Tisdall. 2 cm<sup>3</sup> Serum werden im Platintiegel mit 10 cm<sup>3</sup> Kaliumpyroantimonatreagens (s. u.) versetzt, dann werden tropfenweise unter Umrühren mit Glasstab mit Gummispritze 3 cm<sup>3</sup> 95% Alkohol zugefügt. — Nach 45 Minuten ist die Fällung vollständig, der Niederschlag wird durch einen Goochtiegel filtriert und mit 8–12 cm<sup>3</sup> 30% Alkohol gewaschen. Man trocknet 1 Std. bei 110° und wägt. Das Gewicht des Niederschlages dividiert durch 11·08 und erhält die mg Na oder man löst den Niederschlag in rauchender Salzsäure (2 ccm), setzt 2 ccm 3%ige JK-Lösung zu und titriert jodometrisch das freiwerdende Jod. 1 ccm n/100 Thiosulfat = 0·115 mg Na. — *Kaliumpyroantimonatreagens*. Man erhitzt 500 cm<sup>3</sup> Wasser in einem Kolben aus hartem Glas, fügt etwa 10 g Kaliumpyroantimonat zu, kocht noch 3 bis 5 Minuten, kühlt sofort im fließenden Wasser ab, fügt nach dem Abkühlen 15 cm<sup>3</sup> 10% KOH (in Alkohol gewaschen) hinzu. Man filtriert durch ein aschefreies Filter in eine paraffinierte Flasche, Fehler der Methode 2·5%.

*Mikrobestimmung des Calciums im Blut und Serum* nach de Waard. 0.5—1.5 cm<sup>3</sup> Blut oder Serum werden mit etwas starker HCl verascht, die Asche wird mit 0.5—1 cm<sup>3</sup> verdünnter HCl (mittels einer mit Gummikappe versehenen Glasröhre) in ein Zentrifugierröhrchen (von etwa 11 cm<sup>3</sup> Länge, 1.5 cm<sup>3</sup> Weite, am unteren Ende zu einer Spitze ausgezogen) übertragen. Das Röhrchen wird in kochendes Wasserbad gestellt, man fügt 0.5 cm<sup>3</sup> gesättigter Ammonoxalatlösung hinzu; ein Tropfen Methylrotlösung, dann starkes NH<sup>3</sup> bis eben zur Gelbfärbung und schließlich Eisessig bis eben zur Rosafärbung. Man läßt bei Zimmertemperatur einen Tag stehen, zentrifugiert, wäscht 2 mal mit je 2 cm<sup>3</sup> Wasser aus. Man titriert die warme Lösung von Ca-Oxalat in Salpeter- oder Schwefelsäure mit 0.01 n KMnO<sup>4</sup> bis zur eben wahrnehmbaren Rosafarbe. 1 cm<sup>3</sup> 0.01 n Lösung = 0.2 mg Ca. Fehler bei 0.5 cm<sup>3</sup> Serum 4%. — *Bestimmung direkt im Serum.* 0.5—2.0 cm<sup>3</sup> Serum werden in einem Zentrifugierröhrchen mit gesättigter Ammonoxalatlösung (0.5 cm<sup>3</sup> für jedes cm<sup>3</sup> Serum) versetzt; nach mindestens 15 Minuten wird zentrifugiert, der Niederschlag 3 mal gewaschen und titriert.

*Bestimmung der Phosphorsäure nach G. Embden.*

Fällungsreagens: Strychnin-Molybdänsäure in HNO<sup>3</sup>. Herstellung: Eine bestimmte Menge Ammoniummolybdat wird unter Erwärmen in Wasser gelöst und die Lösung auf genau das Dreifache des dem Molybdatgewicht entsprechenden Volumens (50 g z. B. auf 150 ccm) aufgefüllt, wenn nötig filtriert. Ein Volumen dieser Lösung läßt man dann unter Umschütteln in 3 Volumenteile einer Salpetersäure einfließen, die durch Verdünnen von 2 Volumeneinheiten reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1.40) mit 1 Volumen Wasser hergestellt wird.

Das eigentliche Fällungsreagens wird immer erst unmittelbar vor der Ausfällung der Phosphorsäure hergestellt, indem man 1 Volumteil einer Strychninlösung, die im Liter 15 g Strychninnitrat enthält, in 3 Volumina Molybdän-Salpetersäure einfließen läßt. Die Fällung (in etwa 60 ccm der Phosphorsäurelösung) geschieht durch rasches Einfließenlassen von 20 ccm des Fällungsreagens. Mit dem Abfiltrieren des Niederschlages wird 30—40 Minuten gewartet. Die Filtration geschieht durch asbestbeschickte gewogene Goochtielgel, die bei 105—110° getrocknet sind, unter Anwendung sehr geringen Druckes. Das Überspülen des Niederschlages erfolgt zunächst mit 25 ccm eiskühlem, auf das Fünffache seines Volumens mit Wasser verdünntem Fällungsreagens. Man wäscht, bis das abfließende Waschwasser blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet, dann wird der Goochtiegel bei 105—110° zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Niederschlages ist annähernd das 39fache vom P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>-Gewicht, also das 28,24fache des H<sup>3</sup>PO<sup>4</sup>-Gewichtes und das 89,32fache des angewandten P.

*Aufteilung des Phosphors im Blut.*

5—15 ccm frisches Blut, durch Citrat ungerinnbar gemacht, auf der Zentrifuge in Plasma und Körperchen trennen und letztere zweimal mit dem gleichen Volumen 0.9% NaCl waschen. Vom Blutkörperchen-

brei werden 5 ccm mit Pipette in Meßkolben gebracht und unter Nachspülen mit destilliertem Wasser aufgefüllt und hämolysiert.

1. Gesamt-P: Feuchte Veraschung nach Neumann, am Schluß unter Zusatz von etwas Rohrzucker.
2. Lipoid-P: = derjenige Anteil, der in einem Gemisch von 3 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther löslich ist. Vom Blut werden 3 ccm in etwa 75 ccm des Gemisches, das sich im 100 ccm-Meßkolben befindet, tropfenweise eingetragen, der Kolben unter Schütteln im Wasserbad bis zum beginnenden Kochen erwärmt, abgekühlt und aufgefüllt.
3. Säurelöslicher P: Eintragen in das dreifache Volumen einer gesättigten Ammonsulfatlösung, der auf 1 Liter 15 ccm Eisessig zugesetzt sind. Nach Schütteln wird bis zur Marke aufgefüllt, wo das fünffache Volumen erreicht sein soll. Nach 10 Minuten filtrieren. Im Filtrat den anorganischen und gesamten P bestimmen.
4. Proteinoide P ist in den mit der Ammonsulfatlösung gewaschenen Eiweißniederschlägen enthalten (0.5 mg P für 100 ccm Serum).

*Bestimmung des Eisens im Blut* nach A. Neumann. 5 cm<sup>3</sup> Blut werden im Jenenser Glaskolben mit konz. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> und konz. HNO<sup>3</sup> naß verascht, die mit Wasser verdünnte und abgekühlte Lösung mit 20 cm<sup>3</sup> Zinkreagens (25 g Zinksulfat und 100 g Natriumphosphat, jedes für sich in Wasser gelöst, die Lösungen im Literkolben vereinigt, der entstandene Niederschlag mit verdünntem H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> gerade gelöst, zum Liter aufgefüllt) und unter Abkühlung mit NH<sup>3</sup> so lange versetzt, bis der Niederschlag von Zinkphosphat gerade bestehen bleibt. Nun gibt man NH<sup>3</sup>, bis der weiße Niederschlag eben verschwunden ist und erhitzt zum Sieden. Der krystallinische abgeschiedene Niederschlag wird durch Dekantieren von der Flüssigkeit getrennt, mit heißem Wasser gewaschen, zum Schluß Trichter mit dem Filter auf den Kolben, in dem noch die Hauptmenge des Niederschlages sich befindet, gesetzt, zweimal mit verdünnter heißer Salzsäure gefüllt und mit heißem Wasser gewaschen. Die Flüssigkeit wird zunächst mit verdünntem NH<sup>3</sup> neutralisiert, im Wasserbad erhitzt, der weiße Zinkniederschlag eben mit HCl gelöst. Diese Lösung wird bei 50—60° mit Thio-sulfatlösung (ca. 1/100 n), die vorher gegen eine Eisenchloridlösung, die 2 mg Fe in 10 cm<sup>3</sup> enthält, eingestellt wird, titriert.

Bei der *Enteivweißung zur Reststickstoffbestimmung* in geringen Mengen verdünnt man 1 cm<sup>3</sup> Serum oder Blut mit 11 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser, kocht auf, fügt 7.5 cm<sup>3</sup> Ferr. oxyd. dialys. (5fach verdünnt) und 0.5 cm<sup>3</sup> 0.5%iges Magnesiumsulfat hinzu. Von dem wasserklaren Filtrat nimmt man einen bestimmten Teil zur N-Bestimmung mittels Mikro-Kjeldahl. Oder man enteivweiß nach F o l l n wie folgt. 1 Vol. Blut (1—5 cm<sup>3</sup>) werden in eine mit einem Glasstopfen versehene Flasche übergeführt, die etwa die 20fache Menge dieses Volumens fassen kann. Aus einem Reagensglas pipettiert man nun durch die gleiche Pipette, die zu dem Blut benutzt wurde, 7mal dasselbe Volumen destilliertes Wasser hinzu, dann 1 Vol. einer

10%igen Lösung von Natriumwolframat. Man mischt gut, fügt 1 Vol.  $\frac{1}{2}$ , n  $H^2SO^4$  hinzu, mischt wieder und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter. 10 cm<sup>3</sup> Filtrat = 1 cm<sup>3</sup> Blut.

**Mikro-Kjeldahl-Bestimmung.** (Prinzip der Bestimmung vgl. S. 655). Nach Überführung des zu analysierenden Stoffes in einer Menge, die einige hundertstel Milligramm N enthalten darf, in einen gereinigten, 50 ccm fassenden langhalsigen Kjeldahlkolben setzt man 1 ccm (bis 2—3 ccm) reine konz.  $H^2SO^4$  hinzu, ferner einige Tropfen 10%ige Kupfersulfatlösung als Katalysator. Man erhitzt anfangs vorsichtig, bis alles Wasser verjagt ist, später etwas stärker, bis die Lösung farblos oder rein grünlich erscheint. Nach dem Erkalten setzt man 10 ccm Wasser hinzu. Inzwischen wird durch den Destillationsapparat behufs Reinigung ein Wasserdampfstrom durchgeleitet. Ist dies geschehen, so wird ein kleines Spitzglas von etwa 20 ccm Inhalt mit 1 ccm  $\frac{1}{1000}$  n Schwefelsäure unter das Abflußrohr des Apparates gestellt. Die Spitze des Rohres soll in die Titriersäure eintauchen. Der Kjeldahlkolben wird erst, nachdem er gründlich erkaltet ist, mit dem Destillationsapparat verbunden und eine bewegliche Stativplatte darunter befestigt. Nun läßt man Natronlauge (33% 5 ccm) durch den Trichter vorsichtig einlaufen und stellt die Verbindung des Kjeldahlkolbens mit dem vorher erhitzten Kochkolben her, der mit destilliertem, angesäuertem Wasser dreiviertel voll gefüllt und mit Siedesteinen versehen ist. Kühler vorher in Gang gebracht. Jetzt wird der Brenner unter den Kochkolben gestellt und der Inhalt bis zum lebhaften Sieden erhitzt. Nach etwa 2 Minuten prüft man, ob alles Ammoniak übergegangen ist. Zum Destillat setzt man nach Abschluß der Destillation 2 ccm 5%ige Kaliumjodidlösung und 0,1 ccm (4 Tropfen) Kaliumjodatlösung und 5 Minuten später 2—3 Tropfen Stärkelösung. Man titriert mit  $\frac{1}{1000}$  n Thiosulfatlösung bis farblos (1 ccm Säure gleich 0,07 mg N.).

**Bestimmung der Harnsäure im Blut** nach Folin und Wu. Nötige Lösungen vgl. S. 663. Man entweißt 5 cm<sup>3</sup> (oder mehr) Blut wie oben beschrieben, pipettiert 20 cm<sup>3</sup> des Blutfiltrates in ein großes Zentrifugenglas, fügt 4 cm<sup>3</sup> Silberlaktatlösung zu, zentrifugiert 5—10 Minuten, fügt noch 2 cm<sup>3</sup> Silberlösung zu, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, fügt 2 cm<sup>3</sup> der Kochsalzlösung zu, dann 2—3 Tropfen einer 20%igen Lithiumsulfatlösung, mit der Bürette 2 ccm von Natriumcyanid (15%ig in n/10 NaOH). Es wird sorgfältig verrührt, dann tropfenweise 1 ccm vom Folin'schen Wolframatreagens zugefügt, 2 Minuten bei Zimmertemperatur stehengelassen, darauf 80 Sekunden in ein kochendes Wasserbad eingetaucht, abgekühlt und bis zur Marke aufgefüllt. Die Vergleichslösung wird mit der gleichen Menge der Reagenzien und 5 ccm der verdünnten Harnsäurestandardlösung ausgeführt.

**Bestimmung des Gallenfarbstoffs im Serum** nach H i j m a n s v a n d e n B e r g h. Prinzip: Das Serum wird mit Alkohol entweißt, wobei der Farbstoff in den Alkohol übergeht. Durch Zusatz von Diazoreagens wird dann eine Rotfärbung erzeugt. Erforderliche Reagenzien: 1. 96%iger Alkohol. 2. Diazoreagens. Dieses wird

hergestellt durch Mischung von 9·8 Teilen Diazoreagens I (5 g Sulfanilsäure in Wasser gelöst, 50 cm<sup>3</sup> HCl (spez. Gew. 1·19), auf 1 Liter aufgefüllt) und 0·2 cm<sup>3</sup> Diazoreagens II (0·5 g Natriumnitrit in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst). Die Mischung ist stets frisch zu bereiten. — Zur Bestimmung gibt man im Zentrifugenrohr 1 cm<sup>3</sup> klares Serum und fügt dazu 2 cm<sup>3</sup> Alkohol, mischt, zentrifugiert, entnimmt der überstehenden Flüssigkeit 1 cm<sup>3</sup>, verdünnt mit der doppelten Menge Wasser und fügt  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Vol. Reagens zu. — Bei der quantitativen Bestimmung wird der alkoholische Auszug mit einer geeichten Lösung von Rhodanisen in Äther verglichen.

Die roten Blutkörperchen bestehen aus einem Gerüst, dem „Stroma“ und dem Hämoglobin.

Die Menge des *Hämoglobins* beträgt beim Mann 14 % des Blutes, beim Weib 13 %, beim Neugeborenen 20—21 %. Das Hämoglobin ist ein zusammengesetzter Eiweißkörper und besteht aus dem Histon Globin und (zu etwa 4 %) aus dem eisenhaltigen Hämochromogen. Spektrum: breites Absorptionsband zwischen D) und E. Es hat den Charakter einer schwachen Säure.

### Hämoglobin-Gasverbindungen.

1. *Oxyhämoglobin*. Die durch 1 g Hämoglobin gebundene Menge O ist die Sauerstoff-Kapazität des Hämoglobins. Sie beträgt 1·34 cm<sup>3</sup> (bei 0°, 760 mm Hg.). Das Spektrum der wässrigen Lösung ist durch zwei Absorptionsstreifen gekennzeichnet; die Mitte des ersten fällt mit der Wellenlänge 756  $\mu\mu$ , des zweiten mit der von 541  $\mu\mu$  zusammen. — Der Sauerstoff kann durch Vacuum oder durch reduzierende Mittel (NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>S oder durch eine ammoniakalische Lösung von weinsaurem Eisen (Stokesschem Reagens) entzogen werden.

2. *Methämoglobin*. Besteht wie das Oxyhämoglobin aus je einem Molekül Hämoglobin und Sauerstoff. Die Bindung ist durch Vacuum nicht zu lösen; durch reduzierende Mittel in Hämoglobin verwandelbar. — Im Spektrum ist der in Rot gelegene Streifen der neutralen Lösung charakteristisch.

3. *Kohlenoxydhämoglobin*, aus je einem Molekül Hämoglobin und CO. In wässriger Lösung ebenfalls dissoziabel, wenn auch in weit geringerem Grade als das O-Hämoglobin. Spektrum fast identisch mit dem des O-Hämoglobins, wird jedoch durch reduzierende Substanzen nicht verändert.

Ferner Verbindungen mit CO<sup>2</sup>, Cyangas, NO.

*Nachweis* des Hämoglobins an eingetrockneten Massen mittels der Häminprobe. Ein kleines Krümelchen der pulverisierten Substanz wird mit einer Spur von trockenem Kochsalz vermischt, auf einem Objektträger mit einem Deckglas bedeckt. Dann läßt man ein wenig Eisessig zufließen, erhitzt kurz über einer kleinen Flamme. Unter dem Mikroskop sieht man die dunkelbraunen, länglichen rhomboiden *Teichmannschen Häminkrystalle*.

**Der Gasgehalt des kreisenden Blutes.**

Die Menge des Sauerstoffs beträgt:

	im arteriellen Blut		im venösen Blut	
	Vol.-%, ca.		Vol.-%, ca.	
beim Menschen .....	22		12—16	
„ Hund .....	18		12—14	
„ Pferd.....	14		7	
„ Kaninchen ....	13		—	
„ Huhn .....	11		4	

Die Menge der Kohlensäure beträgt:

	im arteriellen Blut		im venösen Blut	
	Vol.-%		Vol.-%	
beim Menschen .....	40		—	
„ Hund .....	34—40		44—50	
„ Pferd.....	49		56	
„ Kaninchen ....	34		—	
„ Huhn .....	48		57	

Die Menge des im Blute gelösten Stickstoffs beträgt ca. 1·2 Vol.-% (davon 0·04 % Argon).

**Adsorptions-Koeffizient der Luftgase in Wasser, Blutplasma, Blut und Blutzellen warmblütiger Tiere.**

	Sauerstoff		Stickstoff		Kohlensäure	
	15°	38°	15°	38°	15°	38°
Wasser .....	—	0·0237	—	0·0122	—	0·555
Blutplasma ..	0·033	0·023	0·017	0·012	0·994	0·541
Blut .....	0·031	0·022	0·016	0·011	0·934	0·511
Blutzellen ....	0·025	0·019	0·014	0·010	0·825	0·450

Adsorptions-Koeffizient: Auf 0° und 760 mm Hg reduzierte Gasmenge in 1 ccm Flüssigkeit bei 760 mm Gasdruck. Plasma absorbiert 97·5%, Blut 92%, Blutzellen 81%, der von Wasser absorbierten Menge (Bohr).

**Potentiometrische Bestimmung der Wasserstoffionen-konzentration.**

Das Prinzip der Schaltung beim Potentiometer soll (nach Kolthoff: Die kolorimetrische und potentiometrische  $p_{\text{H}}$ -Bestimmung, S. 82. Berlin: Julius Springer 1932) an der Hand der Fig. 1 dargestellt werden. Wird durch Verschiebung der Kontakte D und E die elektromotorische Kraft (EMK)  $\pi$  des zu prüfenden Elementes X genau kompensiert, so gilt  $\pi = \frac{DE}{AC} E_{\text{Batt}}$ , wobei DE den Widerstand von DE, AC den Widerstand des Stückes AC in  $\Omega$

angibt und  $E_{\text{Batt}}$  das von der Batterie abgenommene Spannungsfälle über AC ist. Beträgt z. B. (wie im Leeds und Norrup „Students Potentiometer“) der Widerstand AC  $2300 \Omega$  und reguliert man  $E_{\text{Batt}}$  durch Widerstandsänderung auf 2·300 Volt ein, so besteht  $\pi = \frac{DE}{2300} \cdot 2 \cdot 3 = DE$  Millivolt. DE und somit die unbekannte EMK wird direkt abgelesen. Um  $E_{\text{Batt}}$  genau auf 2·300 Volt zu bringen, schaltet man statt des Elementes X das Normalelement

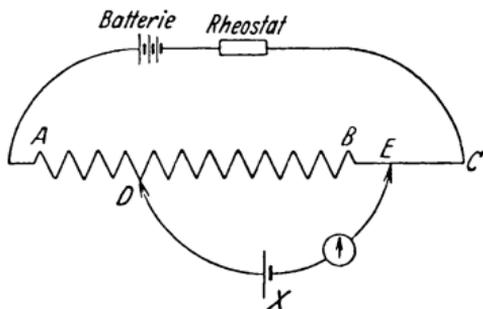


Fig. 1.

ein, stellt die Potentiometerschalter auf die dem Normalelement entsprechende Spannung ( $DE = 1018.3$  mV) ein und verschiebt den Regulierwiderstand so lange, bis das Galvanometer Stromlosigkeit anzeigt. Es gilt dann  $1.0183 = \frac{1018.3}{2300} \cdot E_{\text{Batt}}$  und  $E_{\text{Batt}} = 2.300$  Volt.

Potentiometer werden von den Firmen Siemens & Halske, Hartmann & Braun, Goldschmidt, Lautenschläger geliefert.

Die Umrechnung von Millivolt in H-Ionenkonzentration hängt von der benutzten Bezugs- und Ableitungselektrode ab. Bei Benutzung einer Wasserstoffelektrode als Ableitungselektrode und einer Normalwasserstoffelektrode als Bezugslektrode (mit dem Potential „einer Wasserstoffelektrode bei atm. Wasserstoffdruck in einer Lösung der Wasserstoffionenaktivität 1“) besteht für die elektromotorische Kraft E die Beziehung  $E = 0.0591 \cdot \log \frac{1}{[H^+]}$ , wobei  $[H^+]$  die Aktivität der Wasserstoffionen in der zu messenden Lösung angibt. Daraus folgt (da  $\log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+] = p_{\text{H}}$ ):  $p_{\text{H}} = \frac{E}{0.0591}$  bei  $25^\circ$  im allgemeinen  $p_{\text{H}} = \frac{E}{\vartheta}$ , wobei die Werte für  $\vartheta$  bei  $19^\circ$  0.0579, bei  $20^\circ$  0.0581, bei  $21^\circ$  0.0583, bei  $22^\circ$  0.0585 sind.

Bei den praktischen Arbeiten benutzt man statt der Normalwasserstoffelektrode meist die Kalomelektrode. Ist die EMK des

Elementes Kalomelektrode — Normalwasserstoffelektrode =  $\pi_0$ , so ist  $E = \pi - \pi_0$ , wo  $\pi$  die jetzt gemessene EMK ist. Dann ist  $p_{\text{H}} = \frac{\pi}{\pi - \pi_0}$ .

„Standardgleichungen“ für die  $p_{\text{H}}$ -Berechnung aus Messungen mit der Wasserstoffelektrode.

(Nach Kolthoff, l. c. S. 90.)

Bezugselektrode: 0.1 n Kalomelektrode:

$$p_{\text{H}} = \frac{\pi_{0.1\text{n}} - 0.3376 + 0.00006 (t - 25^\circ)}{0.0591 + 0.0002 (t - 25^\circ)}$$

Bezugselektrode: 1 n Kalomelektrode:

$$p_{\text{H}} = \frac{\pi_{1\text{n}} - 0.2847 + 0.00024 (t - 25^\circ)}{0.0591 + 0.0002 (t - 25^\circ)}$$

Bezugselektrode: 3.5 n Kalomelektrode:

$$p_{\text{H}} = \frac{\pi_{3.5} - 0.2522 + 0.00039 (t - 25^\circ)}{0.0591 + 0.0002 (t - 25^\circ)}$$

Bezugselektrode: gesättigte Kalomelektrode:

$$p_{\text{H}} = \frac{\pi_{\text{gesätt}} - 0.2458 + 0.00065 (t - 25^\circ)}{0.0591 + 0.0002 (t - 25^\circ)}$$

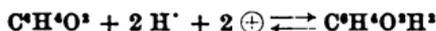
Die Herstellung und Eichung der gesättigten Kalomelektrode und die Platinierung der Wasserstoffelektroden findet man in dem Praktikum der physikalischen Chemie (4. Aufl., Berlin: Julius Springer 1930) von L. Michaelis und P. Rona genau beschrieben.

Zur Messung wird die Untersuchungsflüssigkeit in die Wasserstoffbirnenelektrode eingefüllt und durch die Flüssigkeit Wasserstoff bis zur Sättigung durchgeleitet. Der Wasserstoff entstammt z. B. einem Kippschen Apparat (aus Zink und verdünnter  $\text{H}^2\text{SO}^4$ ) und ist durch Waschflaschen mit Sublimat und Permanganat gereinigt. Die Kalomelektrode bildet den positiven, die Wasserstoffelektrode den negativen Pol, die beiden Elektrodenflüssigkeiten stehen über einer mit gesättigter KCl-Lösung gefüllten Wanne und durch Agarheber oder andere Stromschlüssel miteinander in leitender Verbindung. Die Pole werden mit den entsprechenden Anschlußklemmen am Kompensationskasten verbunden. Das Durchleiten des Wasserstoffs wird so lange ausgedehnt und wiederholt, bis die Potentialdifferenz der Kette konstant ist. Meistens genügt einmaliges Durchleiten von 5–10 Minuten.

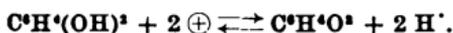
Die U-Elektrode wird zur Messung von Flüssigkeiten benutzt, deren H-Ionenkonzentration durch einen Gehalt an  $\text{CO}^2$  und  $\text{NaHCO}^3$  bestimmt wird. In diesem Falle würde man nach dem Durchleiten von Wasserstoff völlig fehlerhafte Werte erhalten da der Wasser-

stoff rein mechanisch die Kohlensäure aus der Flüssigkeit austreibt und die Flüssigkeit daher alkalisiert. Eine solche Lösung ist z. B. Blut. Die Sättigung der Flüssigkeit und des Platins in der U-Elektrode mit Wasserstoff geschieht durch das Hin- und Herbewegen einer eingeführten Wasserstoffblase bei gasdicht verschlossener Elektrode. Das endgültige Potential stellt sich bei der Benutzung von U-Elektroden erheblich langsamer ein.

**Messung der Wasserstoffionenkonzentration mit der Chinhydronelektrode.** An Stelle von Wasserstoffelektroden werden in neuerer Zeit häufig Chinhydronelektroden benutzt. Hierbei fällt das Einleiten von gasförmigem Wasserstoff fort. Das Elektrodenpotential ist ein sog. Oxydations-Reduktionspotential, das von der  $[H\cdot]$  der Lösung abhängt. Das Chinhydronelektrodenpotential ist eine äquimolekulare Verbindung von Chinon und Hydrochinon und zerfällt in einer wässrigen Lösung in seine Komponenten. Zwischen dem gelösten Chinon und Hydrochinon stellt sich ein Gleichgewicht ein, das durch folgende Formeln ausgedrückt wird:



oder



Daraus folgt:

$$E_h = E_0 + \frac{0.060}{2} \log \frac{[Chinon]}{k [Hydrochinon] [H^*]^2}$$

oder

$$E_h = E_0' + 0.030 \log \frac{[Chinon]}{[Hydrochinon]} - 0.060 \log [H^*],$$

wo  $E_0'$  durch Zusammenziehung von  $E_0$  und  $\frac{0.060}{2} \log \frac{1}{k}$  entstanden ist.

Bei Anwendung von Chinhydronelektrode (1 Mol Chinon + 1 Mol Hydrochinon) vereinfacht sich die letzte Formel zu

$$E_h = E_0' - 0.060 \log [H^*]$$

oder

$$E_h = E_0' + 0.060 p_h.$$

Der Potentialunterschied zweier Chinhydronelektrodenlösungen von verschiedenen  $p_h$  ist also

$$E = 0.060 (p_{h_1} - p_{h_2}).$$

Zur Messung gibt man zu der zu untersuchenden Lösung etwas Chinhydronelektrode (Kahlbaum), schüttelt ein wenig um und taucht einen blanken Platindraht oder ein blankes Platinblech in die Lösung.

Die Elektrodenflüssigkeiten stehen miteinander durch Agarheber, Stromschlüssel usw. in Verbindung. Das Potential stellt sich fast augenblicklich ein und wird als Differenz, wie oben beschrieben, mit dem Potentiometer bestimmt.

Als Bezugselektrode kann jede bekannte Elektrode dienen, auch eine Chinhydronelektrode, die eine Lösung mit einer genau bekannten H-Ionenzahl enthält, z. B. 0.01 HCl + 0.09 nKCl + Cbinhydron ( $p_{\text{H}}$  der Elektrodenflüssigkeit = 2.04). Mit Chinhydron lassen sich gut gepufferte Lösungen auch auf der alkalischen Seite bis zu dem  $p_{\text{H}}$  9.0 messen. Bei gering gepufferten Lösungen gehe man auf der alkalischen Seite nicht über  $p_{\text{H}} = 8$  hinaus. Ein Salz- und Eiweißfehler ist ebenfalls zu berücksichtigen.

Der Potentialunterschied zwischen einer Chinhydron- und einer Wasserstoffelektrode beträgt unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration bei 18° stets 0.7042 Volt (Bijlmann). Mißt man den Potentialunterschied gegen die gesättigte Kalomelektrode, so rechnet man ihn auf die Normal-Wasserstoffelektrode um als Bezugspunkt nach der Gleichung (vgl. Schema):

$$p_{\text{H}} = \frac{0.4538 - 0.00009 (t - 18^\circ) - \pi_{\text{gesätt}}}{0.0577 + 0.0002 (t - 18^\circ)}$$

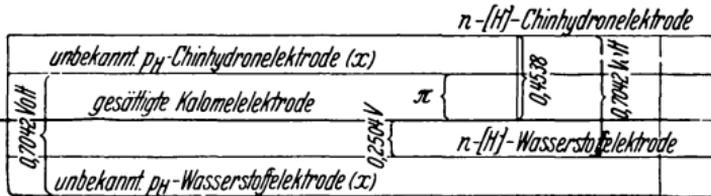


Fig. 2.

Mißt man gegen das Gemisch 0.01 n HCl + 0.09 n KCl mit Chinhydron und beträgt die EMK  $\pi_{\text{chinhydr}}$ , so ist

$$p_{\text{H}} = 2.038 + \frac{\pi_{\text{chinhydr}} - 0.6990 + 0.00074 (t - 25^\circ)}{0.0591 + 0.0002 (t - 25^\circ)}$$

### Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration physiologischer Flüssigkeiten mittels Indikatoren.

Die Reaktion einer wässrigen Lösung wird durch die Konzentration der in ihr enthaltenen Wasserstoff- (bezw. Hydroxyl-) Ionen bedingt. Das Produkt aus den Konzentrationen beider Ionen ist in jeder wässrigen Flüssigkeit stets  $1.01 \times 10^{-14}$  normal (g-Ion pro Liter, für 22°). Neutral sind solche Lösungen, in denen die Konzentration beider Ionen gleich ist. Ist die Konzentration der Wasserstoff-Ionen  $[H^+]$  die höhere, so ist die Flüssigkeit sauer, ist sie die niedrigere, so ist die Flüssigkeit alkalisch.

Bei neutraler Reaktion ist demnach:  $[H^+] = 10^{-7} n$  }  
 „ saurer „ „ „ „ „ >  $10^{-7} n$  } bel 22 .  
 „ alkalischer „ „ „ „ „ <  $10^{-7} n$  }

Nach dem Vorschlag von Sørensen gibt man bei Charakterisierung einer Lösung nicht die Wasserstoffionenkonzentration selbst,

sondern deren Logarithmus an (ohne das Minuszeichen) und nennt diese Zahl den Wasserstoffexponenten  $p_{H^+}$ . z. B. statt  $[H^+] = 2 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$ .  $p_{H^+} = 4 \cdot 70$  (vgl. II, S. 357).

Die Indikatorenmethode zur Bestimmung der  $[H^+]$  einer Flüssigkeit beruht darauf, daß die Indikatoren ihre Farbennüance bei einer ganz bestimmten Wasserstoffionenkonzentration (bezw. in einem bestimmten engen Gebiet der Wasserstoffionenkonzentrationen) der Lösung ändern. Man versetzt daher eine Reihe von Standardlösungen von bekannter  $H^+$ -Ionenkonzentration mit einem geeigneten Indikator, die zu messende Flüssigkeit mit demselben Indikator und vergleicht die Farben. Die übereinstimmende Farbe der zu prüfenden Lösung mit der eines Gliedes aus der Reihe der Standardlösung gibt die  $[H^+]$  der ersteren direkt an.

**Geeignete Indikatoren (nach Michaelis-Rona, Praktikum):**

Indikator	Farbenumschlag alkalisch-sauer	Anwendbarkeit für $p_{H^+}$	Herstellung
Tropäolin 00 . . . . .	gelb-rot	1,4— 2,6	0·1% wässrige Lösung.
Rotkohlauszug . . . . .	blau-rot	2,0— 4,5	500 g zerschnittener Rotkohl 2 Tage in 500 g 96% Alkohol, dann filtriert.
Methylorange . . . . .	gelb-rot	3·1— 4·4	} 0·1 g in 300 Alkohol + 200 Wasser.
Methylrot . . . . .	gelb-rot	4·2— 6·3	
p-Nitrophenol . . . . .	gelb-farblos	4·0— 6·3	0·1 g in 15 Alkohol + 235 Wasser.
Neutralrot . . . . .	gelb-rot	6·5— 8·0	0·1 g in 500 Alkohol + 500 Wasser.
$\alpha$ -Naphthol-phthalein . . . . .	blaugrün-graugelb	7·3— 8·7	0·1 g in 150 Alkohol + 100 Wasser.
Phenolphthalein . . . . .	rot-farblos	8·3— 10·0	0·1 g in 100 Alkohol + 100 Wasser.
Thymolphthalein . . . . .	blau-farblos	9·3— 10·5	0·1 g in 125 Alkohol + 125 Wasser.
Alizarin gelb 4 . . . . .	rot-gelb	10·0— 12·1	0·1 % wässrige Lösung.

**Indikatoren von Clark und Lubs:**

	$p_{H^+}$ - Gebiet	Farbenumschlag	Konzentration der alkohol. Lösung
Thymolblau . . . . .	1·2—2·8	rot-gelb	0·04%
Bromphenolblau . . . . .	3·0—4·0	gelb-blau	0·04%
Methylrot . . . . .	4·4—6·0	rot-gelb	0·02%
Bromkresolpurpur . . . . .	5·2—6·8	gelb-purpur	0·04%
Bromthymolblau . . . . .	6·0—7·6	gelb-blau	0·04%
Phenolrot . . . . .	6·8—8·4	gelb-rot	0·02%
Kresolrot . . . . .	7·2—8·8	gelb-rot	0·04%
Thymolblau . . . . .	8·0—9·6	gelb-blau	0·04%
Kresolphthalein . . . . .	8·2—9·8	farblos-rot	0·02%

**Zusammensetzung verschiedener Blutarten (A b d e r h a l d e n).**  
1000 Gewichtsteile Blut enthalten:

	Bind	Schaf	Ziege	Pferd	Schwein	Kaninch.	Hund	Katze
Wasser .....	808.9	821.67	803.89	749.02	790.565	816.92	810.05	795.54
Feste Stoffe .....	191.1	178.33	196.11	250.98	209.435	183.08	189.95	204.46
Hämoglobin .....	103.10	92.9	112.58	166.9	142.2	123.5	133.4	148.2
Eiweiß .....	69.80	70.85	69.72	69.7	46.61	25.02	39.68	44.78
Zucker .....	0.7	0.732	0.829	0.526	0.686	1.026	1.09	0.861
Cholesterin .....	1.985	1.832	1.299	0.846	0.444	0.611	1.298	0.895
Lecithin .....	2.849	2.220	2.466	2.913	2.909	2.827	2.052	2.925
Fett .....	0.567	0.937	0.595	0.611	1.095	0.784	0.691	0.978
Fettsäuren .....	—	0.488	0.395	—	0.475	0.507	0.759	0.280
Phosphors. als Nukleins. ....	0.0267	0.0285	0.039	0.060	0.0578	0.055	0.054	0.072
Natron .....	3.685	3.698	3.579	2.691	2.406	2.785	3.675	3.686
Kali .....	0.407	0.405	0.396	2.788	2.309	2.108	0.251	0.260
Eisenoxyd .....	0.544	0.492	0.547	0.828	0.696	0.615	0.641	0.694
Kalk .....	0.069	0.070	0.066	0.051	0.068	0.072	0.062	0.053
Magnesia .....	0.0856	0.033	0.040	0.064	0.0889	0.057	0.052	0.059
Chlor .....	3.079	3.080	2.928	2.785	2.690	2.898	2.985	2.815
Phosphors. in der Gesamt- asche .....	0.4038	0.412	0.397	1.120	1.007	0.986	0.809	0.890
Anorg. Phosphorsäure .....	0.1711	0.190	0.142	0.806	0.749	0.685	0.576	0.555

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	
Wasser .....	917.44	907.69
Feste Stoffe .....	82.56	92.31
Eiweiß .....	67.50	78.07
Zucker .....	1.06	1.26
Cholesterin .....	0.879	1.070
Lecithin .....	1.709	1.727
Fett .....	1.352	0.624

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	
Wasser .....	917.44	907.69
Feste Stoffe .....	82.56	92.31
Eiweiß .....	67.50	78.07
Zucker .....	1.06	1.26
Cholesterin .....	0.879	1.070
Lecithin .....	1.709	1.727
Fett .....	1.352	0.624

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:
Wasser .....	917.44	917.610
Feste Stoffe .....	82.56	82.390
Eiweiß .....	67.50	67.741
Zucker .....	1.06	1.212
Cholesterin .....	0.879	0.409
Lecithin .....	1.709	1.426
Fett .....	1.352	1.956

	1000 Gewichtsteile Serum enthalten
--	------------------------------------

	Rind	Schaf	Ziege	Pferd	Schwein	Kaninch.	Hund	Katze
Fettsäuren.....	—	0.710	0.611	—	0.794	0.809	1.254	0.499
Phosphors. als Nukleins. ...	0.0188	0.0106	0.018	0.020	0.0218	0.025	0.017	0.016
Natron .....	4.812	4.808	4.326	4.484	4.251	4.442	4.293	4.489
Kali .....	0.255	0.256	0.246	0.268	0.270	0.259	0.269	0.262
Eisenoxyd .....	—	—	—	—	—	—	—	—
Kalk.....	0.1194	0.117	0.121	0.113	0.122	0.116	0.111	0.110
Magnesia .....	0.0446	0.041	0.041	0.045	0.0413	0.046	0.046	0.048
Chlor.....	8.69	8.711	8.691	8.726	8.627	8.883	4.188	4.170
Phosphorsäure in der Gesamtasche .....	0.2440	0.232	0.297	0.240	0.1972	0.242	0.250	0.236
Anorg. Phosphorsäure .....	0.0847	0.073	0.070	0.0715	0.0524	0.064	0.082	0.071
1000 Gewichtsteile Blutkörperchen enthalten:								
Wasser.....	591.858	604.79	608.72	618.15	625.61	633.53	627.16	624.17
Feste Stoffe .....	408.141	395.28	391.30	386.84	374.38	366.48	372.85	375.82
Hämoglobin.....	316.74	303.29	324.02	315.08	326.82	331.90	328.81	329.95
Eiweiß .....	64.20	78.46	54.03	56.78	19.19	12.22	6.32	26.774
Zucker .....	—	—	—	—	—	—	—	—
Cholesterin.....	8.879	2.860	1.730	0.888	0.489	0.720	1.255	1.281
Lecithin .....	3.748	3.379	3.856	3.978	3.456	4.627	2.296	3.119
Fett .....	—	—	—	—	0.062	—	—	—
Fettsäuren .....	—	—	—	—	0.1045	—	—	—
Phosphors. als Nukleins. ...	0.0546	0.069	0.0806	0.095	0.1045	0.107	0.101	0.145
Natron .....	2.2822	2.135	2.174	2.174	4.957	5.229	2.866	2.705
Kali .....	0.722	0.744	0.679	4.935	4.957	5.229	0.257	0.258
Eisenoxyd .....	1.671	1.606	1.575	1.563	1.599	1.652	1.594	1.599
Kalk .....	—	—	—	—	—	—	—	—
Magnesia .....	0.0172	0.016	0.0403	0.0809	0.150	0.077	0.065	0.0806
Chlor.....	1.8129	1.651	1.480	1.949	1.476	1.236	1.361	1.048
Phosphorsäure in der Gesamtasche .....	0.7848	0.822	0.699	1.901	2.058	2.244	1.519	1.605
Anorg. Phosphorsäure .....	0.3502	0.455	0.279	1.458	1.653	1.738	1.214	1.186

**Mineralbestandteile der Blutflüssigkeit (Tabulae biologicae).**

Die Zahlen bedeuten Milligramm auf 100 ccm Mittelwerte.

a) Anionen. Cl 355 (Mensch, Serum), 370 (Hund). — HCO<sup>+</sup> 150 (Mensch, venöses Plasma, Schwankungen um 25%). — SO<sup>+</sup> 200 (Mensch, Serum). — HPO<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>PO<sup>+</sup> [„Säurelösl. Phosphor“] 100 (Mensch, Kaninchen-Serum). — Summe der sauren Äquivalente 0.133.

b) Kationen. Na 300 (Mensch, Serum). — K 20 (Mensch, Serum), Mg 2.5 (Mensch, Serum), Ca 10 (Mensch, Serum), NH<sup>+</sup> 0.27 (Mensch, Serum). — Summe der basischen Äquivalente 0.142.

**Die Eiweißkörper des Blutplasmas (Tabulae biologicae).**

Ges.-Eiweiß 7—8% = 3/4 des Trok- kenrück- standes	{	a) Globulin 2.8% { Fibrinogen 0.1—0.4%	{	Fibrin-Globulin	{	Euglobulin
		Verhältnis Glob. Alb.: 3.1 : 4.5		Serum-Globuline		Pseudoglobul.
		b) Albumin 4%				
		c) Weitere eiweißähnliche Substanzen: Nucleoproteid Seromucoid				

**Rest-Stickstoff (Mittelwerte), (Inkoagulable N-haltige Körper im Blute) (Tab. biol.).**

Rest-N 25 mg/100 ccm Blut	{	a) Harnstoff-Fraktion { Harnstoff 12—15 mg%	{	Ammoniak 0.2 mg%	{	Kreatin 3.4 mg%
		b) Aminosäuren- Fraktion		Kreatinin 0.75 mg%		
				Purine 1.5 mg%		
		Indikan				Aminosäuren 5—10 mg%

**Blutzucker (Tab. biol.).**

	% Blutzucker			Material
	Min.	Max.	Mittel	
Mensch (erwachsen) ..	0.08	0.11	0.09	Plasma
Neugeborener .....	0.119	0.126	0.12	„
Hund .....	0.12	0.16	—	Gesamtblut
Pferd .....	0.08	0.10	0.098	„
Rind .....	—	—	0.086	„
Schwein .....	—	—	0.082	„
Kaninchen .....	0.13	0.20	—	„
Vögel .....	0.20	0.25	—	„
Frosch .....	0.04	0.085	0.060	„

**Zusammensetzung des Gesamtblutes (nach Tabulae biologicae).**

Bestandteile	in 1000 Teilen Blut (Mensch)	im Plasma (536 Teile)	in den Ery- throcyten 464 Teile
1. Wasser .....	770—820	485	315
2. Feste Stoffe .....	180—230	50	150
a) anorganische .....	6—10	4—6	3—4
b) organische .....	172—220	45	160
α) Hämoglobin ....	130—150	—	130—150
β) Eiweiß (außer α)	40—60	40	15
γ) Rest-N .....	0.25	0.1	0.15
δ) Äther-Extrakt ..	6—12	6	?
ε) Zucker .....	1.0	0.9	?

**Tabellen von Michaelis für die am meisten verwendeten Pufferlösungen mit den Werten für [H] und PH.**

	Chlorammon Ammoniak 18°		prim. Phosphat sek. Phosphat 18°		Essigsäure Essigsäures Na 0°—50°		Milchsäure Milchsäures Na		Weinsäure Weinsäures Na	
	[H]	PH	[H]	PH	[H]	PH	[H]	PH	[H]	PH
$\frac{1}{52}$	$1 \cdot 10^{-11}$	11	$5 \cdot 10^{-9}$	8.3	$6 \cdot 10^{-7}$	6.22	$5 \cdot 10^{-6}$	5.3	$3 \cdot 10^{-5}$	4.5
$\frac{1}{16}$	$2 \cdot 10^{-11}$	10.7	$1 \cdot 10^{-8}$	8.0	$1.2 \cdot 10^{-6}$	5.9	$1 \cdot 10^{-5}$	5.0	$6 \cdot 10^{-5}$	4.2
$\frac{1}{6}$	$4 \cdot 10^{-11}$	10.4	$2 \cdot 10^{-8}$	7.7	$2.5 \cdot 10^{-6}$	5.6	$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.7	$1.3 \cdot 10^{-4}$	3.9
$\frac{1}{4}$	$8 \cdot 10^{-11}$	10.1	$5 \cdot 10^{-8}$	7.3	$5 \cdot 10^{-6}$	5.3	$3.7 \cdot 10^{-5}$	4.45	$2.5 \cdot 10^{-4}$	3.6
$\frac{1}{3}$	$1.6 \cdot 10^{-10}$	9.8	$1 \cdot 10^{-7}$	7.0	$1 \cdot 10^{-5}$	5.0	$7.5 \cdot 10^{-5}$	4.17	$5 \cdot 10^{-4}$	3.3
$\frac{1}{1}$	$3.2 \cdot 10^{-10}$	9.5	$2 \cdot 10^{-7}$	6.7	$2 \cdot 10^{-5}$	4.7	$1.5 \cdot 10^{-4}$	3.8	$1 \cdot 10^{-3}$	3.0
$\frac{2}{1}$	$6.4 \cdot 10^{-10}$	9.19	$4 \cdot 10^{-7}$	6.4	$4 \cdot 10^{-5}$	4.4	$3 \cdot 10^{-4}$	3.5	$2 \cdot 10^{-3}$	2.7
$\frac{4}{1}$	$1.3 \cdot 10^{-9}$	8.89	$8 \cdot 10^{-7}$	6.1	$8 \cdot 10^{-5}$	4.1	$6 \cdot 10^{-4}$	3.2	$2.4 \cdot 10^{-3}$	2.4
$\frac{8}{1}$	$2.6 \cdot 10^{-9}$	8.58	$1.5 \cdot 10^{-6}$	5.8	$1.6 \cdot 10^{-4}$	3.8	$1.2 \cdot 10^{-3}$	2.9	$1 \cdot 10^{-2}$	2.0
$\frac{16}{1}$	$5 \cdot 10^{-9}$	8.3	$3 \cdot 10^{-6}$	5.5	$3.2 \cdot 10^{-4}$	3.5	$2.4 \cdot 10^{-3}$	2.6	$2 \cdot 10^{-2}$	1.7
$\frac{32}{1}$	$1 \cdot 10^{-8}$	8.0	$6 \cdot 10^{-6}$	5.2	$6.4 \cdot 10^{-4}$	3.19	$5 \cdot 10^{-3}$	2.3	$4 \cdot 10^{-2}$	1.4

**Standardlösungen von Sörensen.**

*Verwendete Flüssigkeiten.* 1. 0·1n HCl. 2. 0·1nNaOH·  
 3. 0·1n Glykokoll (G) + 0·1n NaCl. 4.  $\frac{1}{1}$  Mol. primäres Kallum-  
 phosphat (pr. Phos.) (9·078 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) in 1 Liter. 5.  $\frac{1}{11}$  Mol. sekund.  
 Natriumphosphat (sek. Phos.) (11·876 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) in 1 Liter  
 wässriger Lösung. 6. 0·1 molare Lösung von sekund. Natriumcitrat  
 (C). 7. 0·2 Mol Borsäure (B) in 100 cm<sup>3</sup> n NaOH gelöst, mit Wasse r  
 aufgefüllt auf ein Liter (gemessen bei 18°).

Die in den Spalten a und b der folgenden Tabellen verzeichneten  
 Kubikzentimeter der 2 Flüssigkeiten werden gemischt und ergeben  
 dann das  $p_{\text{H}}$  aus Spalte c.

**Glykokollmischungen (G):**

a	b	c	a	b	c
ccm G	ccm HCl	$p_{\text{H}}$	ccm G	ccm NaOH	$p_{\text{H}}$
10	—	ca. 6·106	10	—	ca. 6·106
9·9	0,1	4·411	9·9	0·1	7·809
9·75	0·25	3·991	9·75	0·25	8·237
9·5	0·5	3·679	9·5	0·5	8·575
9	1	3·341	9	1	8·929
8	2	2·922	8	2	9·364
7	3	2·607	7	3	9·714
6	4	2·279	6	4	10·140
5	5	1·932	5·5	4·5	10·482
4	6	1·645	5·1	4·9	11·067
3	7	1·419	5	5	11·305
2	8	1·251	4·9	5·1	11·565
1	9	1·146	4·5	5·5	12·095
—	10	1·038	4	6	12·399
			3	7	12·674
			2	8	12·856
			1	9	12·972
			—	10	13·066

**Phosphatmischungen:**

ccm sek. Phos.	ccm pr. Phos.	$p_{\text{H}}$	ccm sek. Phos.	ccm pr. Phos.	$p_{\text{H}}$
10	—	8·302	4	6	6·643
9·9	0·1	8·171	3	7	6·468
9·75	0·25	8·038	2	8	6·239
9·5	0·5	7·863	1	9	5·910
9	1·0	7·648	0·5	9·5	5·800
8	2	7·347	0·25	9·75	5·305
7	3	7·140	0·1	9·9	4·976
6	4	6·976	—	10	4·529
5	5	6·813	—	—	—

**Citratmischungen (C):**

ccm C	ccm HCl	p <sub>H</sub>	ccm C	ccm NaOH	p <sub>H</sub>
10	—	4·958	10	—	4·958
9·5	0·5	4·887	9·5	0·5	5·023
9	1·0	4·830	9	1	5·109
8	2	4·652	8	2	5·314
7	3	4·447	7	3	5·568
6	4	4·158	6	4	5·969
5·5	4·5	3·948	5·5	4·5	6·331
5	5	3·692	5·25	4·75	6·678
4·75	5·25	3·529	5·0	5	9·052—
4·5	5·5	3·364			10·092
4	6	2·972	4·5	5·5	12·073
3·33	6·67	2·274	4	6	12·364
3	7	1·925	—	—	—
2	8	1·418	—	—	—
1	9	1·173	—	—	—
—	10	1·038	—	—	—

**Boratmischungen (B):**

ccm B	ccm HCl	p <sub>H</sub>	ccm B	ccm NaOH	p <sub>H</sub>
10	—	9·241	10	—	9·241
9·5	0·5	9·168	9	1	9·360
9	1	9·087	8	2	9·503
8·5	1·5	9·007	7	3	9·676
8	2	8·908	6	4	9·974
7·5	2·5	8·799	5	5	11·076
7	3	8·678	4	6	12·376
6·5	3·5	8·506	—	—	—
6	4	8·289	—	—	—
5·75	4·25	8·137	—	—	—
5·5	4·50	7·939	—	—	—
5·25	4·75	7·621	—	—	—
5	5	6·548	—	—	—
4·75	5·25	2·371	—	—	—

**Veronalpuffer nach Michaelis.**

Man löst 10·30 g diäthylbarbitursäures Natrium auf 500 ccm (0·1 m) mit CO<sup>2</sup> freiem Wasser. 10 ccm dieser Lösung mit 0·1 n-HCl titriert müssen genau 10 ccm Säure verbrauchen. (Indikator Methylrot.) — Folgende Mischungen mit 0·1 n-HCl geben die in der Tabelle angegebenen p<sub>H</sub>-Werte. (Wenn n ccm 0·1 m-Veronalnatrium mit 10 — n ccm 0·1 n-HCl vermischt werden, erhält man die folgende p<sub>H</sub>-Werte.)

n	p <sub>H</sub>	n	p <sub>H</sub>	n	p <sub>H</sub>
(5·10)	(6·40)	6·15	7·60	9·08	8·80
(5·14)	(6·60)	6·62	7·80	9·36	9·00
5·22	6·80	7·16	8·00	9·52	9·20
5·36	7·00	7·69	8·20	9·74	9·40
5·54	7·20	8·23	8·40	9·85	9·60
5·81	7·40	8·71	8·60	(9·93)	(9·80)

Zahlen in Klammern sind nicht genau reproduzierbar.

### Kallumbiphthalatpuffer von Clark und Lubs.

Kaliumbiphthalat wird hergestellt, indem man 60 g Ätzkali, das nur wenig Karbonat enthält, in 400 ccm Wasser auflöst, 50 g Orthophthalsäure oder doppelt sublimiertes Phthalsäureanhydrid zugibt. Die Lösung wird dann mit Phthalsäure oder Kalilauge auf ganz schwach alkalische Reaktion gegen Phenolphthalein eingestellt und dann nochmals die gleiche Menge Phthalsäure zugegeben. Die aufgekochte Lösung wird heiß filtriert und das Kaliumbiphthalat unter häufigem Umschütteln beim Abkühlen (nicht unter 20°!) gewonnen, zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 110 bis 115°. — Verwendet wird eine 0·1 m-Kaliumbiphthalatlösung (20,41 g/l) und 0·1 m-HCl (3·65 g HCl/l) oder 0·1 m-NaOH (4·0 g NaOH/l). Zur Herstellung der Puffer werden 50 ccm Phthalatlösung mit der in Spalte a angegebenen Zahl ccm 0·1 m-HCl gemischt und das Gemisch auf 100 ccm aufgefüllt.

a	p <sub>H</sub>	Indik.	a	p <sub>H</sub>	Indik.	a	p <sub>H</sub>	Indik.
ccm HCl			ccm NaOH			ccm NaOH		
46·70	2·2	Tropäolin 00; Thymolblau	0·40	4·0	Methylrot; Bromphenolblau	29·95	5·2	Methylrot; Bromkresolpurpur
39·60	2·4					35·45	5·4	
32·95	2·6					39·85	5·6	
26·42	2·8					43·00	5·8	
20·32	3·0	Methylorange; Bromphenolblau	12·15	4·6	Methylrot; Bromkresolpurpur	45·45	6·0	
14·70	3·2					17·70	4·8	
9·90	3·4					23·85	5·0	
5·97	3·6							
2·63	3·8					47·00	6·2	

### Reaktion der Körperflüssigkeiten.

	[H <sup>+</sup> ]		[H <sup>+</sup> ]
Arteriell. Blut (38°)	3·5 · 10 <sup>-8</sup>	Darmsaft	1·10 <sup>-8</sup>
Venöses „ (38°)	4·9 · 10 <sup>-8</sup>	Fäces	1·10 <sup>-8</sup>
„ „ (38°)	4·47 · 10 <sup>-8</sup>	Fäces bei	
„ Blut Frau (38°)	4·17 · 10 <sup>-8</sup>	Säuglingen	1·10 <sup>-7</sup> bis 1·10 <sup>-6</sup>
Harn	40—0·4 · 10 <sup>-7</sup>	Milch (frische	
Speichel	1·2—1·6 · 10 <sup>-7</sup>	Frauenm.)	ca. 10 <sup>-7</sup>
Magensaft	1·7 · 10 <sup>-2</sup>	„ (Kuhmilch)	2·69 · 10 <sup>-7</sup>
Magensaft	4·10 <sup>-3</sup> bis		
(hyperacid)	1·10 <sup>-1</sup>		

**Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mit Indikatoren nach L. Michaelis.** Notwendige Reagenzien: A. 1.  $\beta$ -Dinitrophenol (OH : NO<sup>2</sup> : NO<sup>2</sup> = 1 : 2 : 6) gesättigte wässrige Lösung. 2.  $\alpha$ -Dinitrophenol (OH : NO<sup>2</sup> : NO<sup>2</sup> = 1 : 2 : 4) 0.1 g in 200 cm<sup>3</sup> Wasser; 3.  $\gamma$ -Dinitrophenol (1 : 2 : 5), 0.1 g in 400 cm<sup>3</sup> Wasser; 4) p-Nitrophenol, 0.1%ige wässrige Lösung. 5. m-Nitrophenol 0.3%ige wässrige Lösung. 6. Phenolphthalein, 0.2 g gelöst in 50 cm<sup>3</sup> 90%igem Alkohol und 50 cm<sup>3</sup> Wasser. 7. m-Nitrobenzolzazosalizylsäure („Allzaringelb GG“), gesättigte alkoholische Lösung etwa 10fach mit 50%igem Alkohol verdünnt. B. Einige Reagensgläser von gleichem Durchmesser. C. Eine durch Verdünnung von n NaOH frisch bereitete Lauge von ungefähr 0.01 n NaOH-Gehalt. (Bei Verwendung des Indikators Nr. 6 statt dessen von etwa 0.1 n NaOH-Gehalt.) *Ausführung der Bestimmung.* In ein Reagensglas (Nr. I) werden 10 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden (farblosen) Lösung gebracht, dazu eine abgemessene Menge eines der obigen Indikatoren, zwischen 0.25 und 1.0 cm<sup>3</sup>; es soll eine ganz schwache Färbung entstehen. Derjenige der obigen Indikatoren ist der geeignete, der bei diesen Mengenverhältnissen eine zwar deutliche, aber schwache Färbung erzeugt. — Jetzt wird in eine Reihe von Reagensgläsern zunächst je 9 cm<sup>3</sup> der Lauge gebracht und abnehmende Mengen des gleichen Indikators hinzugefügt, bis diejenige Indikatormenge gefunden ist, die die gleiche Farbtiefe in der Lauge erzeugt, wie sie in dem Reagensglas Nr. I herrscht. Indikatormengen unter 0.25 cm<sup>3</sup> werden aus 10fach verdünnter Indikatorlösung entnommen; zum Schluß werden alle Röhrcchen mit der Lauge auf das Volumen des Röhrcchens I aufgefüllt. Farbenvergleichung gegen weißen Untergrund, Blick seitlich durch die Reagensgläser oder von oben durch die ganze Länge derselben. Immer nur zwei Gläser gleichzeitig betrachten. Der Versuch ist beendet, wenn ein Röhrcchen farbgleich mit Nr. I ist, ein zweites, das etwa 15% mehr Indikator enthält, deutlich zu dunkel, und ein drittes mit etwa 15% weniger Indikator deutlich zu hell erscheint. So wird (eventuell durch Interpolation) die Indikatormenge x ermittelt, die die Lauge ebenso stark färbt, wie die im Röhrcchen I angewendete Indikatormenge a. Es sei  $\alpha = \frac{x}{a}$ , dann ist für Indikator Nr. 1. bis 4.  $p_H = p_K + \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$

Die Werte für  $p_K$  findet man in Tabelle I, die für  $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$  in Tabelle II.

Tabelle I.

Temperatur	10°	20°	30°	40°	50°
$\beta$ -Dinitrophenol.....	3.74	3.68	3.62	3.56	3.51
$\alpha$ -Dinitrophenol.....	4.11	4.05	3.99	3.93	3.88
$\gamma$ -Dinitrophenol.....	5.18	5.14	5.09	5.04	4.99
p-Nitrophenol.....	7.27	7.16	7.04	6.93	6.81
m-Nitrophenol .....	8.89	8.81	8.22	8.15	8.07

**Tabelle II.**

$\alpha$	$\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$	$\alpha$	$\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$	$\alpha$	$\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$
0.005	-2.30	0.05	-1.28	0.3	-0.37
0.007	-2.15	0.06	-1.20	0.4	-0.18
0.008	-2.07	0.07	-1.12	0.5	+0
0.01	-2.00	0.08	-1.06	0.6	+0.20
0.015	-1.81	0.09	-1.00	0.7	+0.38
0.02	-1.69	0.1	-0.95	0.75	+0.48
0.03	-1.51	0.15	-0.75	0.8	+0.66
0.04	-1.38	0.2	-0.59	—	—

Für Indikator Nr. 5 (Phenolphthalein) gilt folgende Beziehung zwischen  $\alpha$  und  $p_H$  (für 18°):

$\alpha$	$p_H$	$\alpha$	$p_H$	$\alpha$	$p_H$
0.01	8.45	0.21	9.20	0.55	9.80
0.03	8.60	0.27	9.30	0.60	9.90
0.069	8.80	0.34	9.40	0.65	10.00
0.090	8.90	0.40	9.50	0.70	10.10
0.12	9.00	0.45	9.60	0.75	10.20
0.16	9.10	0.50	9.70	0.80	10.3

Für Indikator Nr. 6 (Alizarin gelb GG) gilt folgende Beziehung zwischen  $\alpha$  und  $p_H$  (für 20°):

$\alpha$	$p_H$	$\alpha$	$p_H$	$\alpha$	$p_H$
0.13	10.00	0.36	10.80	0.75	11.60
0.16	10.20	0.46	11.00	0.83	11.80
0.22	10.40	0.56	11.20	0.88	12.00
0.29	10.60	0.66	10.40	—	—

Anwendungsbereich der Indikatoren ( $p_H$ ):  $\beta$ -Dinitrophenol 1.7—4.4;  $\alpha$ -Dinitrophenol 2.0—4.7;  $\gamma$ -Dinitrophenol 4.2—5.6; p-Nitrophenol 5.4—7.0; m-Nitrophenol 6.3—9.0; Phenolphthalein 8.5—10.5; Alizarin gelb GG 10.2—11.7.

## Vereinfachung dieser Methode für technische Zwecke.

Stammlösung I. 0.3 g m-Nitrophenol in 100 cm<sup>3</sup> dest. Wasser.

„ II. 0.1 g p-Nitrophenol in 100 cm<sup>3</sup> Wasser.

„ III. 0.1 g  $\gamma$ -Dinitrophenol in 400 cm<sup>3</sup> Wasser.

„ IV. 0.1 g  $\alpha$ -Dinitrophenol in 200 cm<sup>3</sup> Wasser.

Hiervon werden folgende dauernd haltbare Reihen hergestellt. In eine Reihe von gleichkalibrigen Reagensgläsern werden die in den folgenden Tabellen genannten Mengen der 10fach mit 0.1 n Natriumcarbonatlösung verdünnten Stammlösungen eingefüllt, jedes Röhrchen mit 0.1 n Natriumcarbonat auf 7 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, luftdicht verschlossen und mit dem in den Tabellen angegebenen p<sub>H</sub>-Etikett versehen:

### I. Reihe für m-Nitrophenol

Glas Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Indikator cm <sup>3</sup> . . .	5.2	4.2	3.0	2.3	1.5	1.0	0.66	0.43	0.27
Etikettierung: p <sub>H</sub> =	8.4	8.2	8.0	7.8	7.6	7.4	7.2	7.0	6.8

### II. Reihe für p-Nitrophenol

Glas Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Indikator cm <sup>3</sup> . . .	4.05	3.0	2.0	1.4	0.94	0.63	0.40	0.25	0.16
Etikettierung: p <sub>H</sub> =	7.0	6.8	6.6	6.4	6.2	6.0	5.8	5.6	5.4

### III. Reihe für $\gamma$ -Dinitrophenol

Glas Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Indikator cm <sup>3</sup> . . .	6.6	5.5	4.5	3.4	2.4	1.65	1.1	0.74
Etikettierung: p <sub>H</sub> =	5.4	5.2	5.0	4.8	4.6	4.4	4.2	6.0

### IV. Reihe für $\alpha$ -Dinitrophenol

Glas Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Indikator cm <sup>3</sup> . . .	6.7	5.7	4.6	3.4	2.5	1.74	1.20	0.78	0.51
Etikettierung: p <sub>H</sub> =	4.4	4.2	4.0	3.8	3.6	3.4	3.2	3.0	2.8

Die zu untersuchende Flüssigkeit (z. B. Bier, Bouillon, Leimlösung u. dgl.) darf, wenn sie stark gefärbt oder getrübt ist, mit 2—4 Volumen Wasser verdünnt werden. In zwei Reagensgläser füllt man je 6 cm<sup>3</sup> dieser (eventuell verdünnten) Flüssigkeit ein, in das eine gibt man 1 cm<sup>3</sup> einer der 4 (unverdünnten) Stammlösungen der Indikatoren, in das zweite 1 cm<sup>3</sup> Wasser. Mit Hilfe eines einfachen Komparators (zu haben bei E. Leitz, Berlin, Luisenstr. 45) probiert man aus, welches Röhrchen der betreffenden Indikatorreihe farbgleich ist mit der unbekanntem Lösung und liest am Etikett einfach p<sub>H</sub> ab. Die Eigenfarbe der Lösung wird durch die Einrichtung des Komparators unschädlich gemacht (s. Gebrauchsanweisung des Komparators).

### Milch.

Spez. Gew. 1.028—1.034 (Kuhmilch). 102.6—1.036 (Frauenmilch). Gefrierpunktniedrigung 0.54—0.59. Zusammensetzung in %.

	Von der Trockensubstanz									
	Trocken- sub- stanz	Wasser	Casein	Albumin + Globulin	Fett	Milch- zucker	Lecithin	Salze	Gase (Vol.-%)	
Frauenmilch . .	9.4—13.7	86.3—90.6	0.2—1.8	0.2—2.5	1.4—5.2	5.0—7.7	0.06	0.16—0.36		
Kuhmilch . . . .	12—12.8	87.2—88.0	2.7—3.0	0.3—0.5	3.4—3.7	4.4—4.9	0.05—0.06	0.7		
	Anorganische Bestandteile									
	K	Na	Ca	Mg	Fe	P	Cl	CO	N	O
Frauenmilch . .	0.044	0.014	0.023	0.003	0.00015	0.013	0.044	2.3—2.9	3.4—	38.1—1—1.4
	—0.056	—0.027	—0.027	—0.005	—0.00044	—0.020	—0.059			
Kuhmilch . . . .	0.140	0.037	0.140	0.012	0.00026	0.077	0.100	5.7—8.6	0.8—	2.3 0.1—1.1

**Fettbestimmung** in der Milch. Man mischt 10 cm<sup>3</sup> Milch in einer Soxhlet'schen Papierhülle mit reinem Sand, trocknet bei 100° und extrahiert im Soxhlet'schen Extractor mit Ather bis zur Erschöpfung. Der Verdampfungsrückstand wird gewogen.

Nach Bujard und Baier hat gute Voll-Mischmilch folgende mittlere Zusammensetzung (%). Wasser 87.75, N-Substanz 3.50, Fett (Ätherextrakt) 3.40, Milchzucker 4.60, Asche 0.75, Kochsalz 0.15, Kalorien in 100 g 65.

Nach Langstein und Meyer entfallen auf 1 Liter Kuhmilch im Durchschnitt (g) Kali 1.88, Natron 0.46, Kalk 1.72, Magnesia 0.07, Eisenoxyd 0.0004—0.0007, Phosphorsäure 2.06—2.44, Chlor 0.82.

**Magermilch (v. Noorden-Salomon) Prozente**

	Eiweiß	Fett	Milchzucker	Kalorien
Satten-Magermilch	3.0	0.2—2.5	4.8	84—55
meistens ...	3.0	0.8	4.8	89
Zentrifugen-Magermilch.....	3.0	0.05—0.5	4.8	82—86
meistens ...	3.0	0.2	4.8	84

**Trockenmilch (J. König) auf 100 g**

	N-Substanz	Fett	Kohlehydrate	Asche	Kalorien
Vollmilchpulver g ...	25.1	26.8	37.0	5.8	504
Halbfettmilchpulver g	31.9	14.2	41.4	6.6	493
Magermilchpulver g .	33.5	1.6	50.0	7.6	357

**Frauenmilch (E. Abderhalden, „Lehrbuch der physiol. Chem.“).**

Laktations-tag	In 1000 cm <sup>3</sup> sind enthalten								Fett	Sum. d. Eiweißkörper
	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Na <sup>2</sup> O	K <sup>2</sup> O	CaO	MgO	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	Cl	Kohlehydrate		
8—14	0.0042	0.3468	0.8412	0.3812	0.0654	0.5884	0.9982	61.25	34.15	26.12
14—21	0.0035	0.3212	0.8315	0.3821	0.0612	0.4912	0.8912	66.12	36.25	20.12
21—28	0.0031	0.3108	0.7912	0.3754	0.0644	0.4805	0.6342	68.05	32.05	18.55
28—35	0.0029	0.2968	0.7912	0.3608	0.0618	0.4615	0.5112	71.25	28.25	17.99
35—42	0.0034	0.2612	0.7613	0.3716	0.0621	0.4420	0.5114	70.12	26.14	17.89
42—49	0.0029	0.2214	0.7115	0.3652	0.0628	0.4518	0.5121	70.18	24.18	16.54
49—56	0.0028	0.2318	0.7286	0.3441	0.0618	0.4213	0.5232	70.44	24.22	16.44
56—63	0.0024	0.2415	0.7291	0.3580	0.0654	0.4119	0.5448	68.15	24.14	16.32
63—70	0.0021	0.2412	0.7288	0.3444	0.0644	0.3985	0.5451	69.32	34.82	15.88
70—77	0.0019	0.2516	0.7267	0.3385	0.0675	0.4012	0.5512	68.25	35.18	15.87
77—84	0.0018	0.2386	0.7413	0.3486	0.0680	0.4015	0.5513	64.82	36.12	15.65
84—91	0.0021	0.2414	0.7339	0.3225	0.0712	0.4015	0.4812	65.12	36.75	15.44
91—98	0.0023	0.2113	0.7380	0.3315	0.0705	0.4009	0.4912	64.32	34.12	15.67
98—105	0.0024	0.2232	0.7115	0.3485	0.0685	0.4007	0.4813	61.15	32.12	15.84
105—112	0.0025	0.2315	0.7125	0.3512	0.0665	0.3998	0.4065	62.14	34.88	15.45
112—119	0.0021	0.2412	0.7289	0.3532	0.0666	0.3988	0.4025	63.12	29.15	14.89
119—126	0.0017	0.2228	0.7334	0.3214	0.0675	0.3877	0.3825	62.75	29.20	14.67
126—133	0.0018	0.2314	0.7412	0.3318	0.0681	0.4111	0.3612	62.75	30.15	14.17
133—140	0.0021	0.2512	0.7119	0.3215	0.0622	0.3878	0.3112	61.89	31.24	15.12

**Milch verschiedener Tiere (E. Abderhalden).**

Tierart	Vor eingetretener Verdopplung des Anfangsgewichtes des Säuglings; in 1000 cm <sup>3</sup>												
	Kasein	Albumin	Eiweiß	Fett	Zucker	K <sup>2</sup> O	Na <sup>2</sup> O	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	CaO	MgO	Cl	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	Asche
Schwein . . .	37.1	16.5	53.6	63.2	31.9	1.05	0.82	0.04	2.68	0.17	0.83	3.29	8.71
Schaf . . . .	40.8	8.0	48.8	92.9	50.4	0.97	0.86	0.04	2.45	0.15	1.29	2.93	8.41
Ziege . . . .	29.1	7.6	36.7	43.9	36.1	1.30	0.62	0.04	1.97	0.15	1.02	2.04	7.71

**Nach eingetretener Verdopplung des Anfangsgewichtes des Säuglings; in 1000 cm<sup>3</sup>**

Schwein . . .	32.3	10.6	42.9	72.1	37.1	0.99	0.74	0.04	2.41	0.14	0.67	3.00	7.83
Schaf . . . .	40.7	5.2	45.9	94.4	52.2	0.96	0.85	0.04	2.35	0.15	1.21	2.81	8.09
Ziege . . . .	25.6	5.8	31.4	29.3	39.2	1.33	0.62	0.04	1.99	0.16	1.11	2.85	7.84

**Aschegehalt der zu verschiedenen Zeiten der Säugungsperiode entnommenen Milch (E. Schloß).**

	Kolostrum		Übergangsmilch		Reife Milch	
	abs. Menge in 1000 ccm; g	auf 100 Gesamtasche	abs. Menge in 1000 ccm; g	auf 100 Gesamtasche	abs. Menge in 1000 ccm; g	auf 100 Gesamtasche
Gesamtasche	3.048	100.00	2.331	100.00	1.839	100.00
Na <sup>2</sup> O	0.5324	19.00	0.3378	15.31	0.1886	10.36
K <sup>2</sup> O	0.7948	28.37	0.6780	30.72	0.5291	29.07
CaO	0.3350	11.96	0.4000	18.12	0.3785	20.65
MgO	0.0689	2.46	0.0689	3.12	0.0857	4.71
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0.3804	13.58	0.3931	17.81	0.4046	22.29
Cl	0.8917	31.82	0.4254	19.28	0.3055	16.79

**Stickstoffgehalt der Frauenmilch.**

(E. B. Meigs und H. L. Marsh; nach Abderhalden.)

	In 100 g sind enthalten			N-Gehalt der nicht mit MgSO <sup>4</sup> und ferner mit Essigsäure und Kochen ausfällbaren Verbindungen
	Gesamt-N	N im Kaseinogen u. im Globulin	N im Albumin	
Kolostrum	2.962	1.572	0.514	0.876
Milch (aus der ersten Zeit nach der Geburt)	2.186	1.377	0.267	0.542

Bei der Acidobutyrometrie von Gerber bringt man in das Butyrometer 10 cm<sup>3</sup> konz. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, schichtet dann 11 cm<sup>3</sup> der Milch und 1 cm<sup>3</sup> Amylalkohol darüber, zentrifugiert, erwärmt das Butyrometer im Wasserbad und bestimmt die Länge der Fettschicht.

### Magensaft.

*Nachweis der freien Salzsäure.* 1. Rotes Kongopapier wird durch freie Salzsäure blau, gelbes Tropaeolin 00 violett. 2. Günsburgsche Probe: 2 g Phloroglucin und 1 g Vanillin werden in 30 g absolutem Alkohol gelöst, ein wenig Magensaft mit einigen Tropfen des Reagens in einer Porzellanschale vorsichtig eingedampft. Bei Anwesenheit von freier Salzsäure färbt sich der Eindampfungsrückstand karminrot.

*Nachweis von Milchsäure.* Die Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen des Uffelmannschen Reagens (eine mit etwas Eisenchlorid versetzte 1% ige Karbollösung) versetzt. Zeisiggelbe Färbung.

*Gesamtacidität.* Man titriert 10 cm<sup>3</sup> der filtrierten Flüssigkeit mit  $\frac{1}{10}$  n NaOH unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator.

*Freie Salzsäure.* 10 cm<sup>3</sup> der Flüssigkeit werden mit  $\frac{1}{10}$  n NaOH unter Benutzung von Dimethylamidoazobenzol (1% ige alkoholische Lösung) auf orangerote Färbung titriert.

*Gesamt-Salzsäure* (nach Mörner-Sjöquist). 10 cm<sup>3</sup> Magensaft werden in einer Platinschale mit 0.5 g Bariumcarbonat versetzt und eingedampft. Den Rückstand verkohlt man, die erkaltete Kohle zieht man mehrmals mit heißem Wasser (bis zum Verschwinden der Chlorreaktion) aus, versetzt das Filtrat (etwa 50 cm<sup>3</sup>) mit verdünnter H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, wäscht das gefällte BaSO<sup>4</sup> mit Wasser gut aus, glüht und wägt. Gesamt-HCl = BaSO<sup>4</sup> · 0.3123.

Nach L. Michaelis sind durch folgende 3 Punkte die Aziditätsverhältnisse des Magensaftes hinreichend definiert. 1. Lachs-farbener Punkt des Dimethylamidoazobenzols, 2. endgültiger Umschlag des Dimethylamidoazobenzols in Zitroungelb, 3. Phenolphthaleinumschlagspunkt. Der erste Punkt bedeutet das Ende der freien HCl, die Mitte zwischen dem 2. und 3. Punkt das Ende der gesamten HCl.

### Fermente.

Bei den Ferment-Versuchen ist es vorteilhaft, die Fermentverteilung in geometrischer Reihe erfolgen zu lassen (Fuld):

Anzahl der Glieder								
10	9	8	7	6	5	4	3	
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	In dieser Tabelle erhält man durch Verschiebung d. Kommas um eine Stelle nach rechts aus den über 0.1 stehenden Zahlen den Faktor, der anzeigt, das Wievielfache die folgende Zahl v. der vorhergehenden darstellt
0.77	0.75	0.72	0.68	0.64	0.56	0.46	0.32	
0.6	0.56	0.52	0.46	0.4	0.32	0.215	0.1	
0.46	0.42	0.37	0.32	0.25	0.18	0.1		
0.86	0.32	0.27	0.22	0.16	0.1			
0.28	0.24	0.19	0.15	0.1				
0.22	0.18	0.139	0.1					
0.17	0.133	0.1						
0.129	0.1							
0.1								

Formel für geometrische Verdünnungsreihen bei beliebigen Quotienten (W. Deutsch)

$$v = \frac{q \cdot c}{1 - q}$$

v = Überpipettierungsvolumen

q = Quotient der Reihe

c = Volumen der Verdünnungsflüssigkeit.

Beispiel: Herstellung einer Verdünnungsreihe mit dem Quotienten 0.3.

Die Reihe lautet 1 0.3 0.09 0.027 . . .

z. B. für c = 10 wird  $v = \frac{0.3 \cdot 10}{0.7} = 4.3$ .

Ausführung: In Röhrchen I c + v = 14.3 ccm Ausgangslösung.

In Röhrchen II = folgende je 10 ccm Verdünnungsflüssigkeit (Wasser), dann 4.3 ccm aus Röhrchen I in II hinüberpipettiert, gemischt und so fortgefahren von II in III usw.

**Übersicht über p<sub>H</sub>-Abhängigkeit, Vorkommen und Aktivierbarkeit der wichtigsten eiweißspaltenden Fermente.**

(Aus Graßmann: Ergebnisse der Enzymforschung, Bd. 1, S. 145.)

Opt p <sub>H</sub>	Proteinasen	Peptidasen	Verhalten gegen Aktivatoren und Hemmungskörper	Vorkommen
1.5—2	Pepsin	—	—	Sekret der Magenschleimhaut; vielleicht einzelne in-sektivore Pflanzen.
4—7	Papain Kathepsin	Kathept. Carboxy-Polypeptidase	HCN, H <sub>2</sub> S, Glutathion aktivieren, Enterokinase ohne Wirkung	Zellen und Gewebe des Tier- und Pflanzenreiches
8—9	Pankreasproteinase (Trypsin)	Trypt. Carboxy-Polypeptidasen und Acylasen	Enterokinase aktiviert; HCN, H <sub>2</sub> S. Glutathion ohne Wirkung oder hemmend	Leucocyten, Pankreasdrüse, Verdauungstrakt der höheren Tiere
	Protaminase			
7—8.5	—	Amino-Polypeptidase, Dipeptidase	Enterokinase ohne Wirkung. HCN, H <sub>2</sub> S hemmen	Zellen und Gewebe des gesamten Tier- u. Pflanzenreiches; Leucocyten, Pankreas, Darmschleimhaut

**Übersicht über die Spezifität der wichtigsten Proteasen.**

(Graßmann: l. c. S. 146) + spaltbar; — unspaltbar.

Ferment		Genuine Proteine	Protamine	Poly-peptide	Dipeptide	Acylierte Peptide	Peptid-ester, -amide usw.
Proteinasen	Pepsin . . . . .	+	—	—	—	—	—
	Pankreasproteinase (aktiviert) . . . . .	+	+	—	—	—	—
	Papainasen (aktiviert) . . . . .	+	+	—	—	—	—
Peptidasen	Tryptische Carboxy-Polypeptidasen (aktiviert)	—	spaltbar durch Protaminase	zumeist spaltbar	zumeist unspaltbar	—	—
	Acylasen . . . . .	—	—	—	—	+	—
	Amino-Polypeptidasen . . . . .	—	—	+	—	—	+
	Dipeptidase . . . . .	—	—	—	+	—	+ und —

Beispiel der Trennung eines Fermentgemisches nach der Willstätterschen Methode.

Roher Pankreasauszug  
(Proteinase, Carboxy-Polypeptidasen, Amino-Polypeptidase, Dipeptidase)

↓ Adsorption an Tonerde C<sub>γ</sub> bei p<sub>H</sub> 4

Adsorptionsrestlösung: „Pankreas-Trypsin“ = Proteinase + Carboxy-Polypeptidasen

Elution: „Pankreas-Erepsin“ = Amino-Polypeptidase + Dipeptidase

↓ Adsorption an Tonerde C<sub>γ</sub> bei p<sub>H</sub> 7·0

↓ Adsorption an Fe(OH)<sub>3</sub> bei p<sub>H</sub> 4·0

Adsorptionsrestlösung: Proteinase

Elution: Carboxy-Polypeptidasen

Adsorptionsrestlösung: Amino-Polypeptidase

Elution: Dipeptidase

**Pepsin. Nachweis und Bestimmung.** 1. Nach Grützner wird die zu untersuchende Flüssigkeit mit einem durch Carmin rot gefärbten Fibrinflocken versetzt, 3—4 Stunden im Thermostaten, bei 38—40° stehen gelassen. Je mehr von Fibrin verdaut wird, desto mehr Carmin geht in Lösung. 2. Nach Mett. Kleine (2 bis 3 cm<sup>2</sup> lange) mit geronnenem Eiereiweiß gefüllte Röhrchen werden mit der zu untersuchenden Flüssigkeit einige Stunden in den Brutschrank gesetzt. Das koagulierte Eiweiß wird von beiden Enden der Kapillaren in Lösung gebracht. Die Verkürzung der Eiweißsäule ist ein Maßstab der Verdauungsstärke resp. des Pepsingehaltes der Lösung.

3. Nach Fuld. 0·1 g Edestin werden mit 100 cm<sup>3</sup> ca. 0·1 % igem HCl gelöst. Dann wird eine Reihe Reagensgläser mit absteigenden Mengen der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickt, das Volumen mit ca. 0·1 % HCl ergänzt, in jedes Gläschen 2 cm<sup>3</sup> der Edestinlösung eingefüllt. Man läßt die Gläschen im Reagensglasgestell ½ Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Nach Ablauf von 30 Minuten gibt man zu jedem Gläschen 0·5 cm<sup>3</sup> (10 Tropfen) gesättigte (ca. 88 %ige) Kochsalzlösung. Diejenigen Gläschen, die sich auf NaCl-Zusatz nicht mehr trüben, enthalten kein Eiweiß mehr.

**Quantitative Bestimmung des Pepsins nach L. Michaelis.** 1. Herstellung der Standardlösung. Pepsin Grübler eine Woche lang mit der 10fachen Menge 10%iger NaCl-Lösung ausgelaut, filtriert, mit gleichen Teilen Glycerin versetzt. Die Lösung ist in der Kälte unbegrenzt haltbar. Unmittelbar vor dem Gebrauch wird diese Stammlösung mit destilliertem Wasser 100fach verdünnt („Kontrollferment“). 2. Herstellung der Eiweißlösung:

12fach mit destilliertem Wasser verdünntes Menschenserum oder 15fach verdünntes Hammelserum wird mit 10%iger Sulfosalicylsäurelösung versetzt, bis Kongopapier etwas violett (nicht tiefblau) wird. Die Mischung ist milchig getrübt, sedimentiert aber nicht bei richtigem Zusatz von Sulfosalicylsäure. 3. Ausführung der Pepsinbestimmung. In eine Reihe von Reagensgläsern wird je 1 cm<sup>3</sup> Magensaft gebracht in der Verdünnung  $\frac{1}{1}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$  . . . bis  $\frac{1}{128}$ , dazu je 5 cm<sup>3</sup> der Eiweißlösung; ferner 1 cm<sup>3</sup> „Kontrollferment“ + 5 cm<sup>3</sup> Eiweißlösung. Alle Röhrchen gleichzeitig in ein Wasserbad von 38° setzen und den Verlauf der Aufhellung beobachten. In der Regel genügt 10—20 Minuten Beobachtung; das Kontrollferment soll bis zu deutlicher, aber nicht zu starker Aufhellung vorgeschritten sein. Wenn die Magensaftverdünnung  $\frac{1}{n}$  in der Aufhellung mit der Kontrolle gleichen Schritt hält, so enthält der ursprüngliche Magensaft die n-fache Fermentkonzentration, im Vergleich zur Kontroll-Lösung. Eventuell interpolieren oder Wiederholen des Versuches mit feinerer Abstufung der Magensaftverdünnungen. Erreichbare Genauigkeit  $\pm 10\%$  des Gesamtwertes.

**Lab. Nachweis.** Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit HCl resp. Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> genau neutralisiert. Zu 2 cm<sup>3</sup> dieser Lösung werden 10 cm<sup>3</sup> frische Milch hinzugefügt, die Mischung in den Brutschrank gestellt. Bei Anwesenheit großer Mengen Lab ist die Milch nach 5 resp. 10 spätestens 30 Minuten vollkommen geronnen.

**Quantitative Bestimmung des Labferments nach L. Michaelis.** Die Methode gibt relative Werte in demselben Sinne wie die Pepsinmethode.

1. Die Standardlösung ist dieselbe wie für Pepsin.
2. Das Kontrollferment ist eine frisch hergestellte 10 000fache Verdünnung der Standardlösung.

3. Herstellung der Milch: Gekochte, auf Zimmertemperatur gekühlte Milch wird mit  $\frac{1}{10}$  Volumen 10%iger Lösung von kristallisiertem Calciumchlorid versetzt.

4. Ausführung der Labbestimmung. Der Magensaft darf nicht neutralisiert werden. Je 2 cm<sup>3</sup> des Magensaftes in steigender Verdünnung (normale Magensäfte etwa von  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{100}$ , achylische Säfte etwa von  $\frac{1}{1}$  bis  $\frac{1}{10}$ ) mit 2 cm<sup>3</sup> der Milch, gleichzeitig 2 cm<sup>3</sup> der Kontrollfermentlösung + 2 cm<sup>3</sup> Milch. Wasserbad nicht notwendig. Beobachten, welches Röhrchen gleichzeitig mit der Kontrolle körnig gerinnt. Wiederholung des ganzen Versuchs nach Maßgabe dieses Vorversuchs mit feiner abgestuften Magensaftverdünnungen. Gerinnungszeit in der Kontrolle soll 7—10 Minuten betragen; ist sie kürzer, muß das Kontrollferment stärker verdünnt werden. Wenn der Magensaft in der Verdünnung  $\frac{1}{n}$  gleichzeitig mit der Kontrolle Gerinnung hervorruft, so enthält der Magensaft

die n-fache Labkonzentration wie die Kontrolle. Genauigkeit + 5% des Gesamtwertes.

**Trypsin. Nachweis.** Nach Grützner oder Mett wie beim Pepsin.

**Methode Fuld-Groß. Erforderliche Lösungen.** 1. 1%ige Kaseinlösung. 0.1 g reines Kasein werden mit 5 cm<sup>3</sup> 0.1 n NaOH und 25 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen die überschüssige NaOH mit 0.1 n HCl neutralisiert (ca. 4.5 cm<sup>3</sup> erforderlich), mit Wasser auf 100 ergänzt. 2. Essigsäure alkoholische Lösung. (1 Teil Essigsäure, 49 Teile Wasser 50 Teile 96%iger Alkohol.) Eine Reihe von Reagenzgläsern wird mit der Fermentlösung in absteigenden Mengen beschickt, mit dest. Wasser das Volumen ergänzt, zu jedem Gläschen 2 ccm der Kaseinlösung zugesetzt, 1 Stunde bei 38° stehen lassen. Nach dem Abkühlen wird zu jeder Portion 6 Tropfen der essigsäuren alkoh. Lösung gegeben. Wo noch unverändertes Kasein vorhanden ist, entsteht eine Trübung.

**Trennung der Eiweißabbauprodukte nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz.** Aminosäuren wie Polypeptide kann man in alkoholischer Lösung alkalimetrisch bestimmen. Die Alkoholkonzentrationen die zur Ausschaltung der Aminogruppen erforderlich sind, sind verschieden. Darauf ist die Methode gegründet. Ausführung: Man ermittelt die zur Neutralisation auf Phenolphthalein in 50%iger (a) und in 97%iger alkoholischer Lösung erforderliche Alkalimenge. Der Alkalianteil x für Aminosäuren ist dann, da die Mehrzahl derselben, und zwar die in den Mischungen allgemein überwiegenden, in 50%iger alkoholischer Lösung 28% der zu ihrer völligen Absättigung erforderlichen Alkalimenge verbrauchen:

$$x = \frac{100 - (\sigma - a)}{100 - 28} \text{ und der Alkalianteil für Polypeptide} = \sigma - x.$$

**Bestimmung der Wirkung des Erepsins nach Waldschmidt-Leitz.** 0.1320 g Glyzylglyzin werden in 500 ccm 0.2 molar Phosphatpuffer von 7.8 aufgelöst, die Lösung mit 0.2 NaOH auf p<sub>H</sub> 7.8 gebracht. Nun setzt man die zu prüfende Fermentlösung hinzu und läßt das auf 10.0 ccm mit Wasser verdünnte Reaktionsgemisch im Thermostaten bei 30° stehen. Nach Ablauf der Versuchsdauer wird die Enzymwirkung durch Eintragen in 130 ccm Methylalkohol unterbrochen. Man titriert das Verdauungsgemisch nach Zusatz von 1.0 ccm 0.5%igem Thymolphthalein und 20 ccm Wasser mit 0.2 n 90%iger alkoholischer KOH bis zum Auftreten der ersten schwachblauen Indikatorfärbung.

**Titrimetrische Bestimmung des Aminostickstoffes nach Linderstrom-Lang.** Die meisten Aminosäuren, Dipeptide usw. können unter Zugabe von Azeton mit alkoholischer HCl titriert werden. Indikator: Naphthylrot (0.1 g davon werden in 100 ccm 96%igem Alkohol aufgelöst); Azeton

käuflich (Gehalt zu 99%). Salzsäure: 0·1 n in 90%igem Alkohol. — Die Titration wird zu zwei verschiedenen Indikatorfarben orange und rötlich ( $p_{II}$  5·1 bzw. 4·8 in Wasser) ausgeführt, mit drei verschiedenen Azetonkonzentrationen: 100, 150 und 200 ccm Azeton zu 10 ccm Versuchsflüssigkeit. Bei jeder Titration wird eine Kontrolle hergestellt, bestehend aus 10 ccm Wasser, 10 Tropfen Indikatorlösung und der gewünschten Menge Azeton. Die Indikatorfarben sind mit 0·53 ccm bzw. 1·10 ccm 0·1 n-HCl sicherzustellen. — Nach Herstellung der Kontrolle werden 10 ccm Versuchsflüssigkeit abpipettiert, 10 Tropfen Indikator zugesetzt und die Titration wird angefangen, indem man so viel HCl zugibt, daß die wässrige Lösung deutlich rot wird. Dann wird ein Teil des Azetons darauf gegossen, und zwar nicht mehr, als daß die Lösung klar bleibt, und man titriert bis zu ein wenig röterer Farbe als der der Kontrolle. Man setzt nun den Rest des Azetons hinzu und titriert zur Farbe der Kontrolle, was mit einer Genauigkeit von 0·02—0·04 ccm 0·1 n-HCl geschehen kann. — Durch dieses Verfahren kann man bestimmen die Monaminomonokarbonsäuren, die Diamino-Monokarbonsäuren, die Monoamino-Dikarbonsäuren, die Oxysäuren dieser Gruppen, Prolin und Oxyprolin zu 100%, Asparagin und Arginin, Tryptophan, Dipeptide zu 50%, Kreatin, Guanidin zu 33·3%, Histidin zu 66·6% des gesamten Stickstoffes.

**Fettpaltende Fermente (Lipasen).** *Nachweis.* Zwei Kölbchen werden mit der zu untersuchenden Fermentlösung beschickt, in dem einen (Kontrolle) das Ferment durch Kochen zerstört, dann zu beiden Kölbchen gleiche Mengen (10 cm<sup>3</sup>) einer neutralen Fett-Emulsion oder Milch gegeben. Man fügt nun zu beiden Portionen so viel Alkali, daß sie sich auf Zusatz von einigen Tropfen Lackmustinktur schwach blau färben und stellt sie in den Brutschrank. Bei Fettpaltung wird die Lösung rot.

Nach Bona und Michaelis. Gesättigte wässrige Mono- oder Tributyrinlösung ändert ihre Oberflächenspannung, wenn sie eine fermentative Zersetzung erleidet. Diese Änderung dokumentiert sich durch die veränderte (geringere) Anzahl Tropfen, die beim Entleeren eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens aus einer Kapillarröhre gebildet werden.

**Diastase.** *Nachweis und Bestimmung* nach Wohlge-muth. Eine Reihe Reagensgläser werden mit absteigenden Mengen der zu untersuchenden Fermentlösung beschickt, zu jeder Fermentlösung die gleiche Menge einer 1%igen Stärkelösung zugefügt, die Gläschen einige Zeit bei 38—40° gehalten, dann abgekühlt und durch Zusatz von mehreren Tropfen 0·1 n Jodlösung festgestellt, welche kleinste Fermentmenge noch imstande ist, die angewandte Stärkemenge bis zum Dextrin abzubauen.

Die für die Fermente günstigste Wasserstoffionenkonzentration.

Aus C. Oppenheimer. Lehrbuch der Enzyme.

Ferment	pH	Ferment	pH
Lipasen: Pankreas ...	8	Lichenase .....	5
Serum .....	8	Aspariginase .....	7·6—8·0
Darm .....	8·5	Urease .....	7·2—7·5
Magen .....	4—5	Peptidasen .....	8
Leber .....	7·8—8·8	Tryptase: Hefe .....	7—8
Ricinus .....	5	Pankreas ..	8·2—8·7
Saccharase: Darm ...	6—8	Papain .....	ca. 5
Leukocyten	7—9	Proteasen: Hefe .....	6·0
Kartoffel	4	Autolyse .	5·6
Hefe .....	4·2	Milz .....	4·3—5·0
Takadia-		Pepsin: Magen .....	1·5—1·6
stase ..	5·0—5·5	Lab. fäll.-Wirkung ...	6·0—6·4
Maltase .....	7	„ Kaseinlösung ...	5
Cellobiase .....	5·2	Succinodehydrase .....	8
Laktase .....	ca. 7	Xanthindehydrase ...	6—9
Amygdalase .....	6	Peroxydase .....	ca. 6
Galaktoraffinase .....	4·1	Laccase .....	6·7—8·4
Amylase: Malz .....	4·9	Tyrosinase .....	6·5
Kartoffel ..	6—7	Hefegärung .....	4·5—6·5
Aspergillus	3·5—5·5	„ Trockenhefe	6·4
Speichel ...	um 6·7	Carboxylase .....	5·3—6·2
Pankreas ..	6·8	Katalase .....	7
		Synth. Zymphophatase	6·2—6·6

**Zusammensetzung einiger Nahrungs- und Genußmittel (nach J. K. König).  
Tabelle 1.**

	In der ursprünglichen Substanz						In der Trockensubstanz								
	Wasser	Stickstoff	Substanz	Fett	N-treue Extrakte	Rob-faser	Asche	N-treue Extrakte	Rob-faser	Fett	Substanz	N-treue Extrakte	Rob-faser	Asche	N
	Prozente														
Weizen	13.87	12.08	1.85	68.67	2.81	1.77	18.89	2.18	79.26	2.67	2.06	2.22			
Roggen	13.87	11.19	1.68	69.36	2.16	2.24	12.91		80.28			2.07			
Gerste	12.95	9.68	1.96	68.51	4.40	2.50	11.12		77.14			1.78			
Hafer	12.81	10.26	5.27	59.68	9.97	3.02	11.75		68.44			1.88			
Mais	13.32	10.10	5.36	67.22	2.41	1.56	11.79		77.41			1.88			
Reis	13.17	8.13	1.29	75.50	0.88	1.03	9.36		86.89			1.50			
Erbsen	13.80	23.25	1.88	52.65	5.57	2.75	27.09		66.67			4.33			
Ackerbohne	14.00	25.68	1.68	47.29	8.25	3.10	29.86		56.80			4.78			
Linzen	12.33	25.94	1.93	52.84	3.92	3.04	29.59		60.27			4.74			
Lupinen, gelbe	14.71	37.79	4.25	25.48	14.23	3.54	44.31		29.88			7.09			
Sojabohne	10.93	33.58	17.06	28.76	4.85	4.81	37.71	19.15				6.34			
Lein	8.96	22.77	34.38	22.86	6.78	4.25	25.01	37.76				4.00			
Raps	7.28	19.55	42.23	20.78	5.95	4.21	21.08	48.55				3.97			
Mohn	8.15	19.53	18.72	18.72	5.58	7.23	21.26	44.41				3.40			
Hanf	8.92	18.23	32.58	21.06	14.97	4.24	20.01	35.77				3.20			
Sonnenblumensamen (ganz)	8.58	13.67	31.32	18.05	25.35	3.05	14.96	34.26				2.89			
Walnußkerne, frische	23.53	13.80	48.17	10.69	2.45	1.36	18.04	62.99				3.09			
Süße Mandeln, frische	27.72	16.50	41.00	10.65	2.81	1.77	22.83	56.71				3.65			
Rizinus	6.46	18.78	51.37	1.50	18.10	3.10	20.33	55.83				3.23			
Paranaß	5.94	15.48	67.65	3.83	3.21	3.89	16.45	71.89				2.63			
Boßkastanie	10.80	7.31	5.33	81.25	2.95	2.16	8.13		91.09			1.81			

Tabelle 2.

	In der ursprünglichen Substanz							In der Trockensubstanz		
	Wasser	N-Substanz	Fett	Zucker	N-freie Extraktstoffe	Bohfaser	Asche	N-Substanz	N-freie Extraktstoffe	N
	Prozente							Prozente		
Kartoffeln .....	74.93	1.99	0.15	—	20.86	0.98	1.09	7.98	83.21	1.27
Runkelrübe .....	88.00	1.26	0.13	—	8.63	0.89	1.04	10.49	71.92	1.68
Zuckerrübe .....	81.34	1.24	0.10	12.25	2.92	1.16	0.99	6.67	81.30	1.07
Mohrrübe .....	86.77	1.18	0.29	6.42	2.64	1.67	1.03	8.92	68.48	1.43
Kohlrübe .....	86.88	1.39	0.18	—	7.37	1.44	0.74	12.46	66.28	2.09
Teltower Rübe ....	81.90	3.52	0.14	1.24	10.10	1.82	1.28	19.44	62.68	3.11
Kohlrabi, Knollen ..	85.89	2.87	0.21	0.38	7.80	1.68	1.17	20.63	58.97	3.30
Zwiebeln .....	86.51	1.60	0.15	2.70	7.68	0.71	0.65	11.89	76.95	1.80
Gurke .....	95.36	1.09	0.11	1.12	1.09	0.78	0.45	23.09	47.64	3.69
Kürbis .....	90.32	1.10	0.13	1.34	5.16	1.22	0.73	11.41	67.15	1.82
Tomate .....	93.42	0.95	0.19	3.51	0.48	0.84	0.61	14.41	60.64	2.31
Grüne Gartenerbsen	77.67	6.59	0.52	—	12.43	1.94	0.85	29.53	55.66	4.72
Saubohnen .....	84.07	6.43	0.33	—	7.35	2.08	0.74	33.08	46.69	5.29
Spargel .....	83.72	1.95	0.14	—	2.40	1.15	0.64	30.99	38.22	4.96
Blumenkohl .....	90.98	2.48	0.34	1.21	3.34	0.91	0.83	27.63	49.94	4.42
Winterkohl .....	80.03	3.99	0.90	1.21	10.42	1.88	1.57	18.46	61.04	2.95
Rosenkohl .....	85.63	4.83	0.46	—	6.22	1.57	1.29	33.44	47.22	5.35
Rotkohl .....	90.11	1.80	0.18	1.44	4.08	1.29	0.77	18.10	58.95	2.89
Weißkohl .....	90.11	1.83	0.18	1.92	3.13	1.65	1.18	18.58	51.66	2.97
Spinat .....	89.24	3.71	0.50	0.10	3.51	0.94	2.00	34.51	31.63	5.62
Kopfsalat .....	94.33	1.41	0.31	0.10	2.09	0.73	1.03	24.31	38.62	3.89

Tabelle 3.

	In der ursprünglichen Substanz							In der Trockensubstanz		
	Wasser	N-Substanz	Fett	N-freie Extraktstoffe	Bohfaser	Asche	N-Substanz	N-freie Extraktstoffe	N	
	Prozente							Prozente		
Feinstes Weizenmehl	12.63	10.68	1.13	74.69	0.30	0.52	12.22	85.49	1.96	
Gröberes „	12.58	11.60	1.59	73.39	0.92	1.02	13.27	86.24	2.12	
Roggenmehl .....	12.58	9.62	1.44	73.84	1.35	1.17	11.00	84.46	1.76	
Gerstenmehl .....	14.06	12.29	2.44	68.47	0.89	1.85	15.43	79.67	2.47	
Graupen .....	12.31	7.82	0.93	76.46	1.36	1.12	8.92	88.45	1.43	
Hafermehl .....	9.09	13.87	6.18	67.06	1.71	2.07	15.26	73.77	2.44	
Maismehl .....	12.99	9.62	3.14	71.70	1.41	1.14	11.06	82.44	1.77	
Bohnenmehl .....	10.57	23.28	2.14	58.92	1.78	3.36	25.98	65.88	4.15	
Erbsenmehl .....	11.28	25.72	1.78	57.18	1.26	2.78	29.00	64.45	4.64	
Weizenstärke .....	13.94	1.13	0.19	74.11	0.17	0.46	1.31	86.11	0.21	
Maisstärke .....	13.31	1.20	0.01	85.11	Spur	0.37	1.38	98.19	0.22	
Reisstärke .....	13.71	0.81	85.18	85.18	85.18	0.30	0.94	—	0.15	
Kartoffelstärke ..	17.76	0.88	0.05	80.68	0.06	0.75	1.02	98.18	0.16	

	In der ursprünglichen Substanz							In der Trocken- substanz		
	Wasser	N-Substanz	Fett	Zucker	N-freie Extrakt- stoffe	Rohfaser	Asche	N-Substanz	N-freie Extrakt- stoffe	N
	Prozente							Prozente		
Weizenbrot (fein) ..	33.66	6.81	0.54	2.01	55.79	0.31	0.88	10.27	84.10	1.64
Weizenbrot (gröber)	37.27	8.44	0.91	3.19	47.80	1.12	1.27	13.46	76.20	2.15
Grahambrot .....	41.08	8.10	0.72		47.56	1.02	1.52	13.74	80.72	2.20
Roggenbrot .....	39.70	6.43	1.14	2.51	47.93	0.80	1.49	10.67	82.65	1.71
Pumpnickel .....	42.22	7.16	1.30	3.28	43.16	1.48	1.40	12.40	80.36	1.98
Aleuronatbrot .....	8.53	66.19	4.99		17.67		2.62	72.80	19.32	11.65
Schiffszwieback ...	9.54	9.91	2.55	2.20	73.55	0.55	1.70	10.96	83.74	1.76

**Fleisch.**

	In der natürlichen Substanz				In der Trocken- substanz		
	Wasser	N-Substanz	Fett	Asche	N-Substanz	Fett	N
	Prozente				Prozente		
Ochsenfleisch, sehr fett .....	54.76	18.92	23.65	1.08	41.82	54.52	6.69
„ mittelfett .....	72.52	20.59	5.53	1.12	74.93	20.14	11.99
„ mager .....	76.47	20.56	1.74	1.17	87.38	7.41	13.98
Kalbfleisch, fett .....	72.31	18.88	7.41	1.33	68.87	26.04	11.02
„ mager .....	78.84	19.86	0.82	0.50	93.86	3.87	15.01
Hammelfleisch, sehr fett .....	51.27	17.05	29.47	0.97	35.00	60.47	5.61
„ halbfett .....	75.99	17.11	5.77	1.33	71.33	23.71	11.43
Schweinefleisch, fett .....	47.40	14.54	37.34	0.72	28.16	70.44	4.50
„ mager .....	72.57	20.25	6.81	1.10	73.87	24.56	11.82
Pferdefleisch .....	74.27	21.71	2.55	1.01	85.69	8.46	13.71
Reh .....	75.76	19.77	1.92	1.13	81.86	7.92	13.10
Hase .....	74.16	23.34	1.13	1.18	90.34	4.37	14.46
Kaninchen .....	66.85	21.47	9.76	1.17	64.77	29.74	10.84
Haushuhn .....	72.22	21.33	4.55	1.15	76.79	16.39	12.29
Gans .....	40.87	14.21	44.26	0.66	24.03	74.85	3.84
Lachs .....	67.01	19.73	10.74	1.39	59.80	32.55	9.57
Hering .....	75.09	16.11	8.47	1.72	64.28	28.34	10.28
Hecht .....	79.84	18.33	0.47	1.00	90.90	2.32	14.54
Schellfisch .....	81.50	16.93	0.26	1.31	91.51	1.40	14.60
Seezunge .....	86.14	11.94	0.25	1.22	86.15	1.80	13.78
Karpfen .....	76.97	21.86	1.09	1.33	94.92	4.73	15.19
Flunder .....	84.00	14.03	0.69	1.28	87.61	4.38	14.02
Lachsforelle .....	80.5	17.52	0.74	0.80	89.82	3.80	2.28

**Vitamine.** Lebenswichtige, auf die Dauer in der Nahrung unentbehrliche organische Nahrungsbestandteile, die bestimmte biologische Wirkungen ausüben.

Tabelle 1. Übersicht über die Vitamine und die Vitamin-Mangelkrankheiten. (Nach Rudy.)

*I. Fettlösliche Vitamine.*

Vitamin A: Anti-xerophthalmisches, anti-infektiöses, Epithelschutz-Vitamin  $C^{20}H^{30}O$ . Öl.

Pro-Vitamine A:  $\alpha$ -Karin C<sup>40</sup>H<sup>66</sup>. Spez. Dreh. + 380°;  $\beta$ -Karin C<sup>40</sup>H<sup>66</sup>. Spez. Dreh. 0°;  $\gamma$ -Karin C<sup>40</sup>H<sup>66</sup>. Spez. Dreh. 0°; Kryptoxanthin C<sup>40</sup>H<sup>64</sup>O. Spez. Dreh. 0°. Schmp. 169°.

Vitamin D: Antirachitisches Vitamin. Ergosterin (C<sup>28</sup>H<sup>44</sup>O; Schmelzp. 180°. Spez. Dreh. -133°). Vitamin D<sub>2</sub> oder Kalziferol (C<sup>28</sup>H<sup>44</sup>O Schmelzp. 117°. Spez. Dreh. +102° (in Alkohol).

Vitamin E: Anti-Sterilitäts-Vitamin. Fertilitäts- oder Fruchtbarkeits-Vitamin C<sup>28</sup>H<sup>40</sup>O<sup>2</sup>, kryst.

Vitamin K: Antihämorrhagisches Vitamin.

Fettlöslicher Wachstumsfaktor.

*II. Wasserlösliche Vitamine.*

Vitamin B: Antineuritisches Vitamin. Antineurin C<sup>12</sup>H<sup>16</sup>ON<sup>4</sup>S. Schmelzp. 220°.

Vitamin B<sub>2</sub>: Wachstumsvitamin der Ratte C<sup>17</sup>H<sup>20</sup>N<sup>4</sup>O<sup>6</sup>. Schmelzp. 292°. Spez. Dreh. -115° (in Lauge). Laktoflavin 6,7-Dimethyl-9-d-riboflavin.

Vitamin B<sub>3</sub>—Phosphorsäure — Eiweiß. Gelbes Oxydationsferment. Krystallin. Spez. Dreh. 30°. — 6,7-Dimethyl-9-l-araboflavin. Schmelzp. 296°. Spez. Dreh. -80°. 7-Methyl-9-d-riboflavin. Schmelzp. 286°; Eigenschaften wie Laktoflavin.

Vitamin B<sub>5</sub>: Alkalilabiler Wachstumsfaktor der Taube.

Vitamin B<sub>6</sub>: Alkalilabiler Wachstumsfaktor der Ratte.

Vitamin B<sub>7</sub>: Alkalistabiles Wachstumsvitamin der Taube.

Anti-Dermatitisfaktor der Ratte.

Antianämischer Faktor.

Faktor H: Hautvitamin, seborröeverhütendes Vitamin.

Faktor J: Antipneumoniefaktor.

Faktor Y:

Vitamin C: Antiskorbutvitamin, 1-Askorbinsäure. Schmelzp. 192°. Spez. Dreh. + 24°. 1-Rhamnoaskorbinsäure, Schmelzp. 199°. Spez. Dreh. + 28°. d-Araboaskorbinsäure. Schmelzp. 174°. Spez. Dreh. - 19°. 1-Glykoaskorbinsäure. Schmelzp. 194°. Spez. Dreh. + 17°.

Mit einer mangelhaften Nahrung (Mais!) hängt auch das Auftreten der Pellagra zusammen.

Tabelle 2. Vitamingehalt einiger Nahrung- und Genußmittel.  
(Nach Rudy.)

Es ist zu berücksichtigen, daß der Vitamingehalt stark schwanken kann. Ferner muß man bedenken, daß die Art des Zubereitens eine wichtige Rolle spielt. 3 = sehr hoher, 2 = reichlicher, 1 = mäßiger Vitamingehalt. 0 = ohne Vitamin. · = unbekannt.

	A	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C	D	E
Schweinefleisch . . . . .	0	1-2	·	·	·	1
Ochsenfleisch . . . . .	0-1	1	1	0-1	·	1
Leber (Rind, Kalb) . . . . .	3	1-2	2	1	·	2
Schellfisch . . . . .	0-1	0-1	0	·	1	·
Kuhvollmilch, roh . . . . .	3	1-2	2	1	1	1
„ „ bestrahlt . . . . .	3	1-2	·	0	3	·
„ „ pasteurisiert . . . . .	1-2	1-2	2	0	1	1
Kondensmilch . . . . .	2-3	1	2	0-1	1	1
Kuhmagermilch . . . . .	0	1-2	2	1	0	0
Frauenmilch . . . . .	1-2	0-1	0-1	1-2	0-1	·
Hühnerei, Dotter . . . . .	3	2	1	0	2	1
„ „ Eiklar . . . . .	0	0	2	·	0	·
Käse . . . . .	2	0-1	·	·	·	·
Butter . . . . .	3	0	·	0	1-2	1
Ochsenfett . . . . .	2	0	·	·	0-1	·
Hammeffett . . . . .	0-1	0	0-1	0	0	0
Schweinefett . . . . .	1-2	0	·	0	·	0-1
Dorschlebertran . . . . .	3	0	·	0	3	0-1
Palmöl . . . . .	1-2	·	·	·	·	1
Olivenöl . . . . .	0-1	0	·	0	0-1	1
Leinsamenöl . . . . .	0-1	·	·	·	0	0-1
Margarine . . . . .	0	0	0	0	0	0
Roggen . . . . .	1	1-2	·	0	1	1
Weizen . . . . .	0-1	2	·	0	1	1
Gerste . . . . .	1	1-2	·	0-1	1	·
Hafer . . . . .	0-1	1-2	·	0-1	0-1	·
Mais, weiß . . . . .	0	·	·	·	·	·
„ „ gelb . . . . .	2	1	·	·	0-1	0-1
Reis, gesamt . . . . .	1	1-2	·	0	·	1
„ „ poliert . . . . .	0	0	0	0	0	0
Weißbrot . . . . .	0	0-1	·	0	·	·
Mandeln . . . . .	1-2	2	·	·	·	·
Leinsamen . . . . .	2	2	·	·	·	·
Erbsen, grün . . . . .	1-2	2	1	2	·	·
Bohnen, grün . . . . .	0-1	1-2	0-1	1-2	·	1
Sauerkraut . . . . .	0-1	1	·	1-2	·	·
Spinat, roh . . . . .	3	2	2	2-3	0-1	·
Tomaten, roh . . . . .	2	2	1	3	·	0-1
Karotten . . . . .	3	2	·	1	0-1	·
Kartoffeln . . . . .	0-1	0-1	0-1	2-3	·	·
Spargel, roh . . . . .	0	0-1	·	3	·	·
Steinpilze . . . . .	0	1	·	0	1	·
Äpfel . . . . .	1	0-1	·	1	·	·
Birnen . . . . .	0-1	0-1	·	0-1	·	·
Johannisbeeren, rot . . . . .	2	1-2	·	2	·	·
Orangen . . . . .	1	1	·	3	·	·
Zitronen . . . . .	0-1	1	·	3	·	·
Bier, hell . . . . .	·	0-1	1	0	·	·
„ „ dunkel . . . . .	·	0	·	0	·	·
Honig . . . . .	0	0	1	0	·	·
Hefe . . . . .	1	3	3	1	2	·

**Biologische Vitamin-Einheiten.** (Nach Tabulae biolog.)

1. F ü r V i t a m i n A: Die Wirkung von 1  $\gamma$  (0.001 mg) eines vom National Institute for Medical Research, London, hergestellten Standard-Carotin-Präparates. — 3—5  $\gamma$  dieses Präparates genügen, täglich an eine Ratte verabreicht, die sich im Zustande des Vitamin-A-Mangels befindet, um Wiederanstieg des Gewichtes und Heilung der Xerophthalmie (Keratomalazie) herbeizuführen.

2. F ü r V i t a m i n B<sup>1</sup>: Die antineuritische Wirkung von 10 mg eines vom Medizinischen Laboratorium Batavia (Java) hergestellten Standard-Absorptions-Produktes des antineuritischen Vitamins B<sup>1</sup>. Von diesem Präparat sind täglich 10—20 mg zur Unterhaltung normalen Wachstums einer jungen Ratte bei vitamin-B<sup>1</sup>-freier Ernährung erforderlich.

3. F ü r V i t a m i n B<sup>2</sup> (G): Diejenige Menge einer Substanz, die bei täglicher Verabreichung an eine vorher Vitamin-B<sup>2</sup>-frei ernährte Ratte genügt, um eine wöchentliche Gewichtszunahme von etwa 3 g zu unterhalten.

4. F ü r V i t a m i n C: Die antiskorbutische Wirkung von 0.1 ccm frischem Zitronensaft. Diese Menge entspricht etwa  $\frac{1}{10}$  der täglichen Dosis, die erforderlich ist, um bei einem jungen Meer-schweinchen auf skorbutogener Kost die Entwicklung makroskopisch erkennbarer skorbutischer Veränderungen zu verhüten.

5. F ü r V i t a m i n D: Die Wirkung von 1 mg einer vom National Institute for Medical Research, London, hergestellten Standard-Lösung von bestrahltem Ergosterin. 1 mg dieser Lösung (= 0.1  $\gamma$  Ergosterin) täglich während 8 aufeinanderfolgenden Tagen verabreicht, bewirkt, daß bei einer rachitischen Ratte in den Metaphysen der proximalen Enden der Tibiae und der distalen Enden der Radii eine breites Verkalkungsband entsteht.



**Zusammensetzung des Hühnerfles. (Nach Kestner und Knipping.)**

	In 100 g des Lebensmittels:										für den Menschen verwertbar:									
	Stickstoff		„Eiweiß“		„Fett“		„Kohlenhydrate“		„Rohfaser“		„Zellmembran“		Asche		Wasser		Wärmewert			
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	
<b>Eier:</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12								
Eier ohne Schale . . . . .	2.2	14	11	0.6	—	—	0.0	74	162	2.1	13	150								
1 Ei mittlerer Größe (50 g Inhalt) . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	75								
Eiklar (Weißel) . . . . .	2.1	13	0.3	0.7	—	—	0.6	86	59	1.9	12	60								
Eigelb . . . . .	2.6	16	31	0.5	—	—	1.2	51	356	2.5	15	340								
Trockenvollerei . . . . .	8.0	50	40	2	—	—	3.3	5	585	7	46	550								
Trockeneiweiß . . . . .	13.6	85	2	4	—	—	3.9	5	383	12	80	370								
Trockeneigelb . . . . .	5.0	31	60	1	—	—	2.3	5	689	4.5	28	650								
Gesalzenes Eigelb . . . . .	2.3	15	28	0.4	—	—	10.2	46	323	2.2	14	300								

**Wärmewert der Nahrungsstoffe.**

Art des Nahrungsstoffes	Wärmewerte in Kz-Kalorien (kcal.)					
	Für 1 g Substanz	Für 1 g Kohlenstoff	Für 1 g Kohlen- säure	best. von A. Loewy	Für 1 g Sauerstoff nach Pflüger	nach E. Voit
Eiweiß . . . . .	4.424 <sup>1)</sup>	10.41	2.84	3.14	3.00	3.28
Fett . . . . .	9.417	12.96	8.37	8.28	8.27	8.27
Kohlenhydrate . . . . .	4.2 <sup>2)</sup>	9.42 <sup>2)</sup>	2.57 <sup>2)</sup>	3.53 <sup>2)</sup>	3.56 <sup>2)</sup>	3.53

<sup>1)</sup> Physiol. Nutzeffekt. <sup>2)</sup> Stärke. <sup>3)</sup> Rohrzucker.

### Alkoholische Getränke. Bier (in 100 cm<sup>3</sup> Gramme).

	Spez. Gew. bei 15°	Alkohol	Extrakt	N-Fuchtsäure (Basid)	Maltsäure	Glycerin	Säure (Milchsäure)	Asche	Phosphorsäure	Kohlensäure
Leichtere Biere	1-0130	8-69	5-39	0-52	1-26	Dextrin	0-178	0-207	0-063	0-207
Schwerere Biere	1-0178	4-29	6-50	0-66	1-65	3-07	0-194	0-239	0-078	0-207
Doppelbiere	1-0255	4-64	8-34	0-72	2-77	4-90	0-181	0-276	0-095	0-221
Porter	1-0256	5-16	7-97	0-68	2-06	Dextrin	0-325	0-880	0-086	0-888
Weißbier	1-0141	2-79	5-29	0-64	1-56	2-48	0-353	0-142	0-086	0-289
Maibier	1-0479	3-74	11-74	0-86	5-85	0-291	0-275	0-292	0-094	—

### Wein (in 100 cm<sup>3</sup> Gramme).

	Spez. Gew. bei 15°	Alkohol	Extrakt	Ges. Säure (Wein-säure)	Fuchtsäure (Basid)	Wein-säure	Zucker	Glycerin	Mineralsalze	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>
Mosel und Saar	0-9963	7-36	2-81	0-77	0-05	0-84	0-20	0-66	0-16	—	—	—	0-053	0-017
Rheingau	0-9977	8-12	2-91	0-77	0-06	0-18	0-28	0-85	0-20	—	—	—	0-045	0-014
Pfalz	0-9946	8-54	2-26	0-64	0-05	0-19	0-13	0-71	0-21	0-011	0-086	0-019	0-032	0-022
Frankreich	0-9983	9-84	3-03	0-66	0-090	—	0-84	0-97	0-25	0-010	0-015	0-098	0-032	0-086
Tirol	0-9927	11-10	1-88	0-57	0-075	0-122	0-15	0-74	0-17	—	—	—	0-079	0-022
Ungarn	0-9950	8-97	2-45	0-55	—	—	0-25	0-94	0-20	—	—	—	0-074	0-048
<b>Rotweine</b>														
Rheingau	0-9960	9-26	2-81	0-56	0-07	—	0-10	0-63	0-24	0-019	0-019	0-112	0-048	0-021
Pfalz	—	11-60	2-94	0-49	—	0-07	0-51	1-29	0-24	0-004	0-017	0-096	0-038	0-029
Frankreich	0-9959	8-16	2-42	0-58	0-098	—	0-23	0-73	0-25	—	0-018	0-103	0-029	0-034
Tirol	0-9934	11-05	2-16	0-58	0-068	—	0-15	0-63	0-23	—	—	0-106	0-028	0-028
Spanien	—	9-91	2-96	0-53	—	—	0-19	0-86	0-24	—	—	—	0-037	0-029
Maisga	1-0749	12-00	22-09	0-51	0-134 kohlen.	—	8-82	0-55	0-42	—	—	0-199	0-044	0-052
Schaumwein, trocken	0-9925	10-42	2-86	0-61	0-26	—	—	0-71	0-14	—	—	0-048	—	—
„ süß	1-0347	9-50	12-88	0-63	—	—	10-92	0-70	0-15	—	—	0-063	0-022	0-026
Apfelwein	1-0019	5-09	2-52	0-63	0-088	—	0-21	0-47	0-27	—	—	0-149	0-018	0-013

**Branntwein.**

	Alkohol Vol.-%	In 100 cm <sup>3</sup> mg						
		Extrakt	Höhere Alkohole	Aldehyde	Furfurol	freie Essig- säure = Essigsäure	Ester = Essigsäure- Äthylester	Blausäure
Gewöhnl. Brannt- wein .....	45.0	65.0	190.0	—	1.5	28.5	150	—
Kirschbranntwein .	50.0	91.8	68.8	5.2	0.4	49.8	91.0	4.1
Kognak .....	56.1	538.2	162.0	18.6	0.9	45.9	119.4	—
Rum .....	61.1	549.4	151.8	13.0	2.3	101.5	270.7	—
Arrak .....	58.8	78.8	215.0	—	—	116.2	184.6	—

**Die Oberfläche des Körpers im Verhältnis zum Gewicht.**

Alter	Gew.	Oberfläche	Alter	Gew.	Oberfläche
5 Monate	5 kg	0.35 qm	15 Jahre	40 kg	1.44 qm
1—2 Jahre	10 „	0.56 „	17-18 „	50 „	1.67 „
5 „	15 „	0.73 „	Erwachsene	60 „	1.89 „
7—8 „	20 „	0.91 „	„	70 „	2.09 „
10—11 „	25 „	1.07 „	„	80 „	2.32 „
12—18 „	30 „	1.21 „			

**Grundumsatz nach Benedict und Harris. (Nach Kestner-Knippling.)**

**Beispiel:**

**Männliche Person von 60 kg, 163 cm und 25 Jahren.**

Grundzahl für Gewicht . . . . . 892 kcal.

Zweite Zahl für Alter und Größe . . 647 „

also Grundumsatz 1539 kcal.

(Zwischenliegende, nicht angegebene Werte lassen sich leicht errechnen.)

**Grundzahl für Gewicht.**

kg	Personen		kg	Personen		kg	Personen	
	männ- liche	weib- liche		männ- liche	weib- liche		männ- liche	weib- liche
5	180	700	35	550	990	65	960	1280
10	200	750	40	620	1040	70	1040	1390
15	270	800	45	690	1090	75	1100	1370
20	340	850	50	750	1130	80	1160	1420
25	400	900	55	820	1180	85	1235	1470
30	480	940	60	890	1230	90	1280	1520

Der Grundumsatz schwankt also bei erwachsenen Männern zwischen 1000 kcal. (50 kg, 150 cm, 70 Jahre) und 2000 kcal. (85 kg, 180 cm, 20 Jahre), um bei 70 kg, 40 Jahren, 170 cm 1600 kcal. zu betragen. Bei erwachsenen Frauen schwankt er zwischen 1000 kcal. (45 kg 140 cm, 70 Jahren) und 1700 kcal. (80 kg, 175 cm, 20 Jahre), um bei 40 Jahren, 60 kg, 160 cm 1400 kcal. auszumachen.

Zweite Zahl für Alter und Größe.

Männer.

cm	Jahre						
	5	10	15	20	30	50	70
70	190						
100	490	300					
120		500	380				
140		700	580				
150		800	680	620	550	420	280
160			780	660	600	460	330
170			900	710	640	520	380
180			980	760	700	560	490

Zweite Zahl für Alter und Größe.

Frauen.

cm	Jahre						
	5	10	15	20	30	50	70
70	— 70						
100	40	30					
120		120	80				
140		220	160	140	120	30	— 60
150		260	200	180	140	50	— 40
160			240	210	160	60	— 30
170			280	240	180	80	— 10
180			320	270	190	100	— 10

Der respiratorische Quotient.

(Vgl. Magnus-Levy; Noorden, Handb. d. Stoffwechsels. I. B.)

Respirat. Quotient: ausgeschied. CO <sup>2</sup> Vol. verbrauchtes O <sup>2</sup> Vol.	Kal. Wert für 1 Liter O <sup>2</sup>	Verteilung in % auf	
		Kohlehydr.	Fett
1.000	5.047	100	0
0.950	4.986	88	17
0.900	4.924	66	34
0.850	4.863	49	51
0.800	4.801	32	68
0.750	4.740	15	85
0.707	4.686	0	100

**Berechnung des Nahrungsverbrauchs.**

1. Oberfläche des Menschen in  $\text{cm}^2$  =  $12,3 \sqrt[3]{\text{Gewicht in gr.}}$

2. Für 1  $\text{m}^2$  erforderlich bei „mittlerer Arbeit“ rund 1400 kcal., davon  $\frac{1}{6}$  aus Eiweiß,  $\frac{1}{6}$ — $\frac{2}{6}$  aus Fett, bei hohem Umsatz auch mehr.

**Energie- und Eiweißverbrauch eines 70 kg schweren erwachsenen Mannes pro Tag nach Voit, Rubner, Atwater**

	kcal.	Eiweiß g
Erhaltungsminimum . . . . .	2100	60—90
bei leichter Arbeit . . . . .	2400—2700	100—125
„ mittlerer „ . . . . .	2700—3400	110—125
	rd. 3000	
„ schwerer „ . . . . .	3400—4200	145—165

**Die Kost verschiedener Berufs- und Volksarten (J. König).**

Stand und Beschäftigung	Eiweiß g	Fett g	Kohlehydrate g	kcal. (roh)
Arbeiter bei mäßiger Arbeit . . . . .	118	56	500	3091
„ „ starker „ . . . . .	137	173	352	3678
Gut bezahlter Handwerker . . . . .	151	54	479	3148
Rechtsanwalt (München) . . . . .	80	125	222	2437
Zimmerleute, Schlosser in Bayern . . . . .	122	34	570	3206
Bayerischer Waldarbeiter . . . . .	135	208	876	6091
Bauernknecht . . . . .	143	108	788	4848
Bergleute bei schwerer Arbeit . . . . .	133	113	634	4240
Italienischer Ziegelarbeiter . . . . .	167	117	675	4605
Französischer Arbeiter . . . . .	138	80	502	3419
Englischer Arbeiter . . . . .	140	34	435	2733
Norddeutscher Arbeiter . . . . .	198	109	710	4811
Gut genährter Schneider in England . . . . .	131	39	525	3096
Näherinnen in London . . . . .	54	29	292	1699
Studenten in Japan . . . . .	83	14	622	3019
Schwed. Arbeiter bei } mittlerer Arbeit	134	79	485	3322
} schwerer „	189	101	673	4545
Fabrikarbeiter in } Männer . . . . .	132	80	584	3708
Zentralrußland } Frauen u. Knaben	98	51	487	2896

**Ausnützung der Nahrungsmittel (J. König).**

Nahrungsmittel	In Prozenten der verzehrten Menge werden ausgenutzt				
	Trocken- substanz	N-Sub- stanz	Fett	Kohle- hydrate	Min- eralstoffe

**Tierische Nahrungsmittel.**

Milch	bel Kindern .....	96.0	95.5	97.0	99.0	60
	bel Erwachsenen .....	94.5	93.5	95.0	99.0	50
Käse .....		92.0	95.0	90.0	98.0	60
Eier .....		95.0	97.0	95.0	—	80
Fleisch	von Schlachttieren ...	95.5	97.5	94.0	—	82
	von Fischen .....	95.0	97.0	91.0	—	77.5
Fett	Kuhbutter .....	—	—	97.0	—	—
	Margarine .....	—	—	96.5	—	—
	Schweineschmalz .....	—	—	96.0	—	—
	Kunstspeisefett .....	—	—	95.5	—	—

**Pflanzliche Nahrungsmittel.**

Weizenmehl bzw. Weizenbrot	fein .....	95.0	81.0	75.0	98.5	60.0
	mittel .....	93.5	75.0	60.0	97.5	70.0
Roggenmehl bzw. Roggenbrot	grob .....	90.0	72.0	55.0	92.5	55.0
	fein .....	93.0	73.0	—	95.8	50.0
	mittel .....	88.5	68.0	—	93.3	57.4
	grob .....	84.0	60.0	—	90.0	38.0
Reis .....		96.0	80.0	93.0	99.0	85.0
Maismehl .....		93.5	83.0	70.0	96.5	70.0
Hülsenfrüchte	mit Schale ..	81.5	70.0	30.0	84.5	70.0
	mit Mehl ...	90.5	84.5	40.0	95.0	63.0
Erbsen, Bohnen		93.0	78.0	97.5	95.8	85.0
Kartoffeln .....		82.0	72.0	93.0	83.5	78.5
Gemüse .....		80.0	70.0	—	—	—
Pilze .....		—	41.5	94.5	98.0	—
Kakao .....		—	—	—	—	—

**Gemischte Nahrung.**

Tierische Nahrung	reichlich ..	95.0	91.0	95.0	97.0	—
	wenig ....	90.6	78.0	86.0	93.0	—
	mittel .....	94.0	85.0	92.0	95.0	—
Desgl. mit Weizenbrot .....		95.0	88.0	92.0	96.0	—
„ „ Roggenbrot .....		91.0	82.0	92.0	93.0	—

**Isodyname Werte der Nährstoffe.**

100 g Fett sind isodynam mit		
	Nach Tier- versuchen	Nach der Ver- brennungswärme
Syntonin .....	225	213
Muskelfleisch (trocken) ..	243	235
Stärke .....	232	229
Rohrzucker .....	234	235
Traubenzucker .....	256	255

**Verbrennungswärme von 1 g Substanz in Kalorien.**

Substanz	cal.	Substanz	cal.
Albumin aus Serum ...	5917.8	Kleber (Gluten) .....	5994.8
Äpfel, reines Fleisch....	675.0	Laktose, wasserfrei ...	3952.0
Äthylalkohol .....	7082	Lachsschinken.....	1554.0
" .....	6980.0	Lävulose .....	3755
Bier.....	570	Lebertran .....	9107.0
Blutfibrin.....	5637.1	Lecithin aus Eidotter,	
Brotkruste .....	4458.0	Merck .....	7699.0
Brotkrume .....	2231.0	Legumin .....	5.7931
" .. trocken .....	3984.0	Leim .....	5269.0
Butter .....	9179.0	Leinöl .....	9488.0
Cakes .....	4712.0	Leinsamen .....	9262.0
" Hildebrandt.....	4658.0	Maltose .....	3949.8
Casein .....	5858.0	Marmelade .....	1877.0
Cellulose .....	4146.0	Milch .....	662.0
Chitin .....	4650.3	" .....	609.0
Chondrin .....	5131.0	Milchkasein .....	5867.0
Dextroseanhydrid .....	3939.0	Milchzucker, kryst. ...	3951.5
Ei, hartgekocht .....	3423.0	Milchzuckeranhydrid ..	3877.0
" getrocknet .....	6460.0	Mohnöl .....	9597.0
Eidotter .....	5840.9	Mohnsamen .....	9470.0
Eieralbumin .....	5735.2	Muskel (entfettetes	
" .....	5577.0	Fleisch) .....	5345.0 <sup>1)</sup>
Eiweiß <sup>1)</sup> .....	5754.0	Olivenöl .....	9467.0
Eiweiß, kryst. aus Kür-		Oasein .....	5039.9
bissamen .....	5672.0	Palmitin .....	8888.0
Elastin .....	5961.0	Paraglobulin aus Pferde-	
Erythroextrin .....	4325.0	blutserum .....	5634.0
Fett vom Rind .....	9357.0	Pepton .....	5299.0
" .. Schwein .....	9380.0	Pflanzenfibrin .....	5942.0
" .. Hammel .....	9406.0	Proteinstoff .....	5711.0
" von der Gans .....	9345.0	Rapsamen .....	9594.0
" .. Ente .....	9324.0	Reis .....	3873.0
Fleisch, fettfrei.....	5662.6	Bohrzucker .....	3955.2
" trocken, fettfrei	5434.5	Rüböl .....	9627.0
Galaktose.....	3722.0	Schinken .....	1980.0
Glyzerin .....	4305.0	" .. trocken .....	4343.0
Glykogen .....	4190.6	Schokolade .....	5760.0
d-Glukose .....	3742.6	Schoten .....	3911.0
Hafermehl .....	4004.0	Stärke .....	4116.0
Harnstoff .....	2542.0	Stärkemehl .....	4182.5
Harnsäure .....	2741.0	Spinat .....	3543.0
Hämoglobin.....	5885.0	Stearin .....	9036.0
Kakao .....	6873.0	Syntonin .....	5907.8
" van Houten .....	5841.0	Terpentinöl .....	10852.0
Karotten .....	4519.0	Vitellin.....	5784
Käse (Schweizer) .....	5703.0	Wachs, japanisches ..	9130.0
" .. ..	4647.0	Carnauba .....	10287.0
" trocken .....	6114.0	Wein .....	614.0
Kartoffel .....	1018.0	Weizenmehl .....	3941.9
" trocken .....	3752.0	Weizenbrot wasserfrei.	4302

<sup>1)</sup> Fleisch mit Wasser, Alkohol und Äther ausgezogen.

<sup>2)</sup> Aschefreie Substanz 5656.

## Vergiftungen.

Von Behrend Behrens-Kiel.

Die Abgrenzung des Begriffes Gift bereitet Schwierigkeiten. Der Sprachgebrauch bezeichnet damit Stoffe, die in besonders kleiner Menge in den Organismus gebracht, Störungen seiner normalen Funktion hervorrufen. Im weiteren Sinne können auch an und für sich lebensnotwendige Stoffe zu Giften werden, wenn sie in anormal hohen Dosen verabfolgt werden, z. B. Kochsalz (ebenso führen Heilmittel in zu hohen Gaben leicht zu sogenannten medizinalen Vergiftungen). Im Laboratorium und auch allgemein im Leben spielen nur die Gifte eine größere Rolle, die unbeabsichtigt in entsprechender Menge in den Körper gelangen können. Es sind dies 1. Gase und Dämpfe, 2. Stoffe, die durch die Haut resorbiert werden können, 3. Stoffe, die schon in so kleiner Menge Erkrankungen hervorrufen, wie sie unbeabsichtigt (durch beschmutzte Hände oder als Staub) durch den Mund aufgenommen werden können. Die letzte Gruppe umfaßt vorzugsweise Stoffe, die im Gegensatz zu der „akuten“ chronische Vergiftungen erzeugen, d. h. Schädigungen, die erst nach monate-, oft jahrelang fortgesetzter Einwirkung kleinster Mengen auftreten, zum Teil infolge Anreicherung des Giftes im Körper (kumulierende Gifte).

Wird ein Organismus wiederholt mit demselben Gift akut vergiftet, so beobachtet man bei manchen Giften schließlich eine Steigerung der Resistenz des Organismus dem Gift gegenüber (Gewöhnung), bei anderen steigt dagegen die Empfindlichkeit. Die Widerstandsfähigkeit einem Gift gegenüber schwankt von Mensch zu Mensch innerhalb bestimmter für das betreffende Gift geltender Grenzen. Die Reaktion gewisser Menschen auf sonst absolut unwirksame Mengen eines Stoffes meist mit abweichenden Krankheitserscheinungen bezeichnet man als Überempfindlichkeit (Idiosynkrasie). Als Rauschgifte (Morphin, Kokain) pflegt man vornehmlich solche Stoffe zu bezeichnen, die eine Vergiftung erzeugen, bei der als wesentlich das unbezwingbare Bestreben des Vergifteten anzusehen ist, sich weiter das Gift zuzuführen (Sucht).

Gelangen zwei Gifte gleichzeitig in den Körper, so können sich die Wirkungen unter Umständen ganz oder zum Teil aufheben (Antagonismus); bei ähnlich wirkenden Stoffen kann aber auch die Wirkung größer sein als einer einfachen Addition entspräche (Synergismus, Potenzierung).

Ein Stoff kann keine Giftwirkung entfalten, wenn er nicht in den Körpersäften löslich ist, oder wenn er aus anderen Gründen, nicht resorbiert werden kann. Für das Zustandekommen einer Giftwirkung ist von ausschlaggebender Bedeutung das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit der Resorption und der Geschwindigkeit, mit der der Stoff wieder ausgeschieden wird, bzw. mit der der Organismus in der Lage ist, das Gift zu zerstören oder in unschädlicher Form zu fixieren (hauptsächlich in der Leber).

## I. Giftige Gase und Dämpfe.

(Wirkungsweise, Symptome,  $\frac{1}{2}$ stündiges Verweilen in einer Atmosphäre von mg/Liter gilt als lebensgefährlich.)

Acrylaldehyd: Reizgas, Verätzung der Luftwege, Bronchitis.

Ammoniak: Lungenödem, Unruhe, Schwindel, Erbrechen, zentral erregend, Krampf. 2·5—4·5 mg/L.

Anilin: Siehe II.

Antimonwasserstoff: Starkes Nervengift.

Arsenwasserstoff: Nerven- und Blutgift (Auflösen der roten Blutkörperchen). Erscheinungen oft erst einige Zeit nach der Einwirkung. Kopfschmerz, Erbrechen, Schmerzen in Oberbauch und Nierengegend. Nach 1—2 Tagen Gelbsucht, blutiger Urin, Cyanose, Atemnot. 0·02 mg/L.

Äther: Narkotisch. Äthyläther etwa 100 mg/L.

Benzin (Petroleum usw.): Narkotisch, Rauschzustände. 25 bis 30 mg/L.

Benzol: Siehe Kohlenwasserstoffe. Akute Vergiftung 10 bis 20 mg/L.

Blei-Tetraäthyl: Akute Vergiftung meist tödlich. Psychische Erscheinungen, Nerven- und Kreislaufstörungen. Chronische Vergiftung wie Bleivergiftung, siehe diese.

Brom: Reizgas, siehe Chlor. 0·04—0·06 mg/L.

Chlor: Reizgas. Oxydation und Chlorierung des Lungengewebes; Husten, Bronchitis, Lungenödem, Erstickungsanfälle. 0·04—0·06 mg/L.

Chlorwasserstoff: Reizgas. 1·5—2·0 mg/L.

Cyanwasserstoff: Lähmt die fermentativen, insbesondere die oxydativen Prozesse der Gewebe. Übelkeit, Erbrechen, Angstgefühl. Atemlähmung, Bewußtlosigkeit. Bei Einatmen hoher Konzentrationen (0·3 mg/L) sehr rascher Verlauf, infolge Atemlähmung Krämpfe. Blut hellrot. 0·12 mg/L.

Eisenkarbonyl: Erscheinung wie beim Gießfieber, s. Zinkoxyd.

Kohlendioxyd: Erstickung, Atemnot, Krämpfe. 60—80 mg/L.

Kohlenoxyd: Blutgift (Bildung von Kohlenoxydmethämoglobin, wodurch die O<sup>2</sup>-Aufnahme unmöglich wird). Verwirrung, Erbrechen, Bewußtlosigkeit, Krämpfe. Nach überstandener Vergiftung häufig Dauerschädigung. 2—3 mg/L.

Kohlenwasserstoffe, ungesättigte aliphatische: In hohen Konzentrationen narkotisch. Zunahme der Wirkung mit steigendem C. Äthylen, Propylen, Amylen, Azetylen.

Kohlenwasserstoffe, aromatische: Akut: Nervengift, vorwiegend narkotisch. Bei chronischer Einwirkung Blut- und Gefäßgift. Durch Benzol Verminderung vor allem der weißen Blutkörperchen, durch Toluol, Xylol auch der roten.

Kohlenwasserstoffe, halogenierte der aliphatischen Reihe: Zum Teil stark narkotisch. Nach Abklingen der Narkose häufig Spätschädigung der Organe. Zelldegeneration, Verfetten von Leber, Nieren, Herz. Methylchlorid, -bromid, Äthylchlorid, Methylen-

chlorid, Äthylenchlorid, Chloroform, Bromoform, Trichloräthan, Tetrachloräthan, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen.

Kohlenwasserstoffe, halogenierte der aromatischen Reihe: Wirkung wie Benzol. Bei Chlorierung in der Seitenkette zum Teil sehr starke Reizgase (Kampfstoffe, Tränengase). Benzylbromid, Benzyljodid, Brombenzylcyanid, bromierte Xylole usw.

Nickelkarbonyl: Wahrscheinlich Fermentgift; Reizgas, Lungenödem. 7 mg/L gilt als gefährlich.

Nitrobenzol: Siehe II.

Nitrose Gase: Reizgas, Lungenödem. Bei höheren Dosen Blutdrucksenkung durch Gefäßerweiterung, Methämoglobinbildung. Zentrale Narkose; Atemnot, Cyanose, Erbrechen, Schwindel. Etwa 0·5 mg/L.

Ozon: Reizgas. Chronisch: Erschöpfungszustände, Kopfschmerz.

Phosgen: Tödlich schon bei geringer Empfindung bei der Einatmung. Schwaches Reizgas, starke Schädigung der Lungen, erschwerte Atmung, Lungenödem. Gesichtsfarbe cyanotisch, später infolge Herzschwäche blaß. Bewußtsein erst spät gestört. 0,05 mg/L.

Phosphor: Siehe II.

Phosphortrichlorid und -pentachlorid: Dämpfe stark reizend.

Phosphorwasserstoff: Wirkung auf Nerven, Stoffwechsel und Blutgefäße. Atemnot, Betäubung, Zucken der Glieder, Pupillenerweiterung. 0·4—0·6 mg/L.

Quecksilber: Siehe II.

Schwefeldioxyd: Reizgas 0·4—0·5 mg/L.

Schwefelkohlenstoff: In größerer Menge narkotisch; chronisch in kleineren Mengen, allgemeines Nervengift. Symptome wechselnd: Geistige Stumpfheit und andere Geistesstörungen, Sehnervenerstörung, Lähmungen.

Schwefelwasserstoff: Schwaches Reizgas auch für die Hornhaut des Auges, starkes Nervengift. Störung der Zellatmung (Fermentlähmung). Krämpfe, Betäubung, Atemlähmung. 0·5—0·7 mg/L.

Stickstoffwasserstoffsäure: Reizgas, Blutgift (Methämoglobin), Schwindel, Kopfschmerz, Kollaps.

Zinkoxyd: Einatmen von Zinkoxyd beim Messingguß. Nach 6—8 Stunden Schüttelfrost von kurzer Dauer (Gießfieber). Wirkungsweise ungeklärt.

## II. Sonstige Stoffe, die zu Vergiftungen häufiger Anlaß geben.

(Wirkungsweise, Symptome. Tödliche Dosis für den Menschen.)

Alkaloide: Viele hierhergehörige Substanzen sind von hoher Giftigkeit infolge spezifischer Wirkung auf Großhirn und Nervensystem. — Atropin = racemisches Hyoscyamin (Tollkirsche, Stechapfel). Lähmung der parasympathischen Nervenendigungen, zentrale Erregung mit nachfolgender Lähmung. Trockenheit im Halse, Hitzegefühl im Kopf, Pupillenerweiterung, Pulsbeschleunigung, Aufregungszustände, Schwindel, später Lähmungserscheinungen. 0·1 g. — Coniin: Gefleckter Schierling. Aufsteigende Lähmung. —

**Kokain:** Erregung des Sympathikus. Wirkung auf das Zentralnervensystem (Euphorie). Lokal: Lähmung der sensiblen Nervenendigungen. Angstzustände, Halluzinationen, Nebeneinander von Erregungen und Lähmungen, auch Krämpfe, Pupillenerweiterung; Sucht. 0.2—0.3 g. — **Morphin:** Zentrale Lähmung, enge Pupillen, Herabsetzung der Schmerzempfindung, Euphorie, narkoseähnlicher Zustand, stark verlangsamte, unregelmäßige Atmung; Tod durch Atemlähmung. Wegen der Euphorie: Sucht. Bei chronischer Zufuhr allgemeines Siechtum. Akut tödliche Dosis nicht sicher anzugeben wegen wechselnder Empfindlichkeit etwa 0.05 bis 1 g. — **Heroin, Dicodeid, Eucodal** usw. zeigen ähnliche Wirkung. — **Nikotin:** Erbrechen, Herzklopfen, Schweiß, Atembeschleunigung, Krämpfe, Tod durch Atemlähmung. 0.05 g. — **Physostigmin** (Eserin): Erregung des Parasympathikus. Schwitzen, Speichelfluß, Erbrechen, Durchfall, enge Pupillen, Schwindel, zentrale Lähmung. 0.01 g. — **Pilocarpin:** Vergiftungsbild ähnelt dem des Physostigmins. — **Strychnin:** Steigerung der Erregbarkeit der reflexübertragenden Apparate im Rückenmark. Reflexkrämpfe bei erhaltenem Bewußtsein. Tod meist im Krampfanfall durch Ersticken. 0.03—0.2 g.

**Anilin:** Blutgift (Methämoglobin). Blaufärbung. Nach vorübergehender Erregung (in manchen Fällen) Kopfschmerz, Müdigkeit, beschleunigter Puls, Lähmungen. Resorption auch durch die Haut. Bei jahrelangem Arbeiten mit Anilin und ähnlichen Verbindungen häufig bösartige Geschwülste der Harnblase. Akut: 25 g.

**Antimon:** Brechweinstein. Erbrechen, evtl. Durchfälle. Ähnelt dem Arsen, jedoch viel schwächer wirksam.

**Arsen:** Vor allem  $As^2O^3$  ( $As^2O^5$  weniger giftig). Akut: 0.1 bis 0.2 g. Kapillarlähmung, als Folge Kollaps. Sehr heftige Durchfälle und Erbrechen. Zentral bedingte Lähmungen. Chronisch: Kopfschmerz, Kribbeln in den Händen, Schmerzen in Armen und Beinen, Haarausfall, Flecken auf der Haut, Verhornungen, Verdauungsstörungen, auch Verblödung. Viele organische As-Verbindungen sind als solche von hoher Giftigkeit. Zur As-Vergiftung geben sie nach dem Grad der As-Abspaltung im Organismus Anlaß. (Schneeberger Lungenkrankheit, siehe Kobalt.)

**Barium:** Kontraktion der Eingeweide- und Herzmuskulatur, Erbrechen, Durchfall, Unbehagen in der Herzgegend; Krämpfe, Muskellähmungen, Störungen der Sinnesorgane, Herzlähmung. 3—4 g.

**Blei:** Akute Vergiftung selten, da Erbrechen. Chronisch: mehr als 1 mg/Tag. Besonders gefährlich Einatmen von bleihaltigem Staub. Blutarmut, braunroter Harn (Hämatoporphyrin), Nervenlähmungen, Blutgefäßstörungen, Darmkoliken, Kopfschmerz, Nierenstörungen, auch schwere psychische Störungen, blasse Hautfarbe, Bleisaum (PbS-Abscheidung im Zahnfleisch).

**Chlorate:** Blutgift; Zerfall der roten Blutkörperchen, Methämoglobinbildung. Blaue Verfärbung der Haut, Nierenstörungen, Atemnot usw.

**Chromverbindungen, Chromate:** Nierenschädigung, entzündliche Veränderungen am Darm. Chronisch durch Ätzwirkung des Staubs:

Hautgeschwüre vor allem an der Nasenscheidewand. Toxisch: 0.5–1 g.

Cyanide: Starke lokale Ätzwirkung durch alkalische Reaktion (z. B. Cyankali). Resorptive Wirkung vgl. Cyanwasserstoff I. — Ferro- und Ferricyanide sind praktisch ungiftig.

Fluoride auch Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure: Wirkung durch Kalkfällung vgl. Oxalsäure. Akut: Fluornatrium etwa 8–16 g. Auch chronische Vergiftung.

Glykoside: Manche Glykoside sind ausgesprochene Herzgifte, z. B. Digitalisglykoside (Fingerhut), Strophanthin, Convallamarin (Maiglöckchen).

Kobalt: Arbeit mit Arsenkobalterzen führt bisweilen zu böartigen Lungengeschwülsten. (Schneeberger Lungenkrebs.)

Kupfersalze (auch Grünspan): relativ ungiftig; Erbrechen, Durchfall.

Manganverbindungen: Staub. Chronisch. Schwere nervöse Erscheinungen, Lähmungen, vor allem der unteren Extremitäten, Sprachstörungen usw.

Methylalkohol: Akut: zunächst berauschend wie andere Alkohole, später schwere Organschädigungen (wahrscheinlich durch Entstehen starkwirksamer Abbauprodukte innerhalb der Zelle). Sehstörung, Brechneigung, Leibscherzen, schwere Bewußtlosigkeit, Herzschädigung, Erblindung. Idiosynkrasie. 5–10 g machen häufig schon ausgesprochene Vergiftungserscheinungen. Wiederholte Zufuhr besonders gefährlich.

Nitrite: Kreislaufstörungen durch Blutgefäßerweiterungen, Blutgift (Methämoglobin).

Oxalsäure und ihre Salze: Wirkungsweise sicher zum Teil bedingt durch Calciumfällung. Krankheitsbild wechselnd. Verlangsamung des Herzschlages, Atemnot, Schmerz in den Gliedern, vor allem Nierenentzündung; schnell eintretende Bewußtlosigkeit. Mengen zwischen 1–4 g können tödlich sein.

Phenole: Resorption auch durch die Haut. Ätzwirk., Ohnmacht, Bewußtlosigkeit, Temperaturabfall, Krämpfe. Längere Einwirkung auf die Haut führt zum Absterben derselben, Gangrän. 10–15 g.

Phosphor: Roter ungiftig; gelber Phosphor. Akut: Stoffwechselstörung. Fettige Degeneration in Leber, Herz usw. Zunächst Erbrechen, nach einer Zeit relativen Wohlbefindens (2–3 Tage) Gelbsucht, Schmerz in der Magengegend, Herzschwäche, Haut- und Schleimhautblutungen, Bewußtseinsstörungen. Chronisch: (Einatmen der Dämpfe) Knochennekrosen besonders der Kiefer. 0.2 bis 0.5 g.

Quecksilber: Spez. Sublimat 0.5 g. Akut: Wirkung vor allem am Orte der Resorption und der Ausscheidung, daher: Erbrechen, Durchfall, Nierenschädigung bis zu völligem Versagen der Harnsekretion; weiter Wadenkrampf. Chronisch: (auch Hg-Dampf) Zahnfleischentzündungen, Wirkung auf das Zentralnervensystem, Gedächtnisschwäche, Nervosität, Zittern, Lähmungen, Kachexie (unter 1 mg/Tag).

Saponine: Starke Herz- und Blutgifte (Auflösen der roten Blutkörperchen). Vergiftung fast nur nach Einspritzung, da vom Darm meist nicht resorbiert.

**Thallium** und Verbindungen: Haarausfall, Verdauungsstörungen, Nierenschädigung. 0.5 g verursachen schon schwere Schädigungen.

### **Behandlung und Schutz vor Vergiftungen.**

Als besonders gefährdet haben bei vielen Giften Jugendliche, Frauen und Alkoholiker zu gelten. Diese Personen sollten nicht in gefährdeten Betrieben beschäftigt werden.

Mit Giftgasen angefüllte Räume sollen nur mit Sauerstoffatmungsgeräten bzw. Gasmasken (Gasfilter) betreten werden. Die Filter für Gasmasken sind für die einzelnen Gifte verschieden, worauf genauestens geachtet werden muß. Auch ist für manche Gifte die schützende Wirkung der Maske nur von sehr kurzer Dauer. (Einzelheiten erfrage man bei den herstellenden Firmen z. B. Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft Berlin O, Drägerwerk Lübeck.)

Ist durch Giftgase ein Unglück entstanden, so ist in allen Fällen für Entfernung des Vergifteten aus der Gefahrzone zu sorgen. Entfernung beengender Kleidungsstücke, aber Schutz vor Abkühlung. Bei Nachlassen der Atmung künstliche Atmung, wenn möglich Sauerstoff. Zur Erregung der Atmung ist unter Umständen Zugabe einiger Prozente Kohlensäure vorteilhaft, eventuell atmungserregende Mittel, z. B. Lobelin. Jede unnütze Bewegung des Vergifteten ist zu vermeiden (wesentlich!).

Bei peroralen Vergiftungen, falls nicht von selbst Erbrechen erfolgt ist, versuche man Erbrechen zu erzeugen (mechanisch durch Kitzeln des Gaumens), besser Magenspülung durch den Arzt. Wenn der Patient noch gut schlucken kann (nie bei Bewußtlosigkeit!), gebe man große Mengen Tierkohle (eßlöffelweise in Wasser); bei ätzenden Stoffen, auch bei Schwermetallsalzen Milch. Bewußtlose suche man durch äußere Reize zu erwecken und wach zu halten. Die weiteren Maßnahmen müssen dem Arzt überlassen werden, da sie sich nach dem jeweiligen Zustand des Verunglückten richten müssen. Kritiklose Anwendung sogenannter Gegengifte usw. kann hier leicht größeren Schaden stiften als der erzielte Nutzen ist.

Die Abgabe starkwirkender Gifte an das Publikum unterliegt besonderer gesetzlicher Regelung. Die wesentlichen chronischen Vergiftungen, die in Gewerbebetrieben vorkommen, sind als sogenannte Berufskrankheiten in die Unfallversicherung einbezogen.

### **Literatur.**

Starkenstein, Rost, Pohl: Lehrbuch der Toxikologie. Urban & Schwarzenberg 1929. — Flury, Zangger: Lehrbuch der Toxikologie. Julius Springer 1928. — Flury, Zernik: Schädliche Gase. Julius Springer 1931. — Leschke: Die wichtigsten Vergiftungen. J. F. Lehmann 1933. — Egli, Rüst: Die Unfälle beim chem. Arbeiten. Rascher & Cie. 1925. — Fühner: Sammlung von Vergiftungsfällen. F. C. W. Vogel.

# I. Der Aufbau der Materie<sup>1)</sup> 2.

Von R. Swinne, Berlin-Siemensstadt.

## I. Teil: Die Atome der chemischen Elemente<sup>3</sup>.

Inhalt.	Seite
Einleitung . . . . .	1
A. Die Atome . . . . .	2
1. Die Existenz der Atome und ihre Größe. 2. Die Elektronen. 3. Die Ionen. 4. Die Atomkerne. 5. Das Neutron. 6. Das Bohrsche Atom. 7. Das neue Atombild.	
B. Die empirischen Tatsachen über die Elemente . . . . .	11
1. Das periodische System. 2. Die Ordnungszahl. 3. Die natürlichen radioaktiven Elemente. 4. Die Isotopen.	
C. Der Bau der Atomkerne . . . . .	23
1. Das Potentialnapfmodell. 2. Die künstliche Elementumwandlung. 3. Die künstlich erregte Radioaktivität. 4. Der Atomkerndrall. 5. Die Bausteine der Atomkerne. 6. Die Einheit der Materie.	
D. Die Quantentheorie der Elektronenhülle der Atome . . . . .	38
1. Allgemeines. 2. Die Theorie des Wasserstoffspektrums. 3. Das Paulische Eindeutigkeitsprinzip. 4. Die Theorie des periodischen Systems der Elemente.	

<sup>1)</sup> Unter Verwendung der älteren Bearbeitung von H. G. Grimm.

<sup>2)</sup> Empfehlenswertes Schrifttum: A. Eucken: Lehrbuch der chemischen Physik, Leipzig 1930, S. 633—1002. — Grundriß der physikalischen Chemie, Leipzig 1934, S. 445—667. S. Flügge u. A. Krebs: Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik. Dresden und Leipzig 1936. H. Geiger und K. Scheel: Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bde. XXII—XXIV. Berlin 1933. Müller-Pouillet: Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., Bd. 4, 3; herausgegeben von A. Eucken. Braunschweig 1933. Des weiteren sei auf das bei den Teilen I und II, sowie den einzelnen Abschnitten angeführte Schrifttum verwiesen.

<sup>3)</sup> Empfehlenswertes Schrifttum: Grimsehl's Lehrbuch der Physik, bearbeitet von R. Tomaschek. 2. Bd., 2. Teil. Leipzig u. Berlin 1936. A. Haas: Die Umwandlungen der chemischen Elemente. Berlin u. Leipzig 1935. L. Meitner u. M. Delbrück: Der Aufbau der Atomkerne. Berlin 1935. E. Rutherford, J. Chadwick und C. D. Ellis: Radiations from Radioactive Substances. Cambridge 1930. A. Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien, 5. Aufl. Braunschweig 1931. R. Swinne: Der Feinbau der Stoffe, Lehrbuch der technischen Physik, Bd. III. Leipzig 1929.

Einleitung. Gewisse Grundvorstellungen der exakten Naturwissenschaften finden sich als spekulative Annahmen bereits bei den antiken Kulturvölkern. So die Vorstellung des Aufbaus aller Materie aus gewissen kleinsten, unzerlegbaren Dingen, den „Atomen“, sowie die Annahme, daß alle Materie aus einem oder mehreren Urstoffen bestehe.

Der Gedanke eines allen Stoffen gemeinsamen Urstoffes umschloß die Möglichkeit, die Elemente ineinander zu verwandeln, und führte bei den Alchemisten zu zahllosen vergeblichen Versuchen. Erst die Forschungsergebnisse der letzten Jahrzehnte haben jedoch den alten Gedanken vom gemeinsamen Urstoff aller Materie wieder zu Ehren gebracht, nachdem festgestellt war, daß die verschiedenartigsten chemischen Stoffe bei gleicher durchstrahlter Masse, in erster Annäherung gleich stark schwächend auf schnelle Elektronen und Röntgenlicht kurzer Wellenlänge wirken. Ferner wies die physikalische Forschung das Elektron als Bestandteil aller Atome nach und schrieb jeder Art von Energie träge und schwere Masse zu. Die Elementenumwandlung verläuft spontan, von menschlichen Eingriffen unbeeinflussbar, bei den radioaktiven Elementen und ist künstlich hervorrufbar bei vielen Elementen, besonders mit niedrigen Atomgewichten.

## A. Die Atome.

1. Die Existenz der Atome und ihre Größe. Die Atom- und Molekulartheorie, auf der die chemische Wissenschaft seit J. Dalton (1802) basiert, enthielt die Existenz der Atome und Molekeln zunächst nur als hypothetische Annahme. Durch die Fortschritte der Forschung, namentlich der physikalischen, verlor sich jedoch der hypothetische Charakter der Atomvorstellung immer mehr. Daher darf heute die Existenz der Atome und Molekeln als selbständiger Gebilde bestimmter Größe, Masse und Art als experimentell wohlbegründete Tatsache angesehen werden. Nach mehreren, verschiedenen Methoden und Überlegungen gelang es, die sog. Loschmidtsche Zahl  $N$  übereinstimmend zu berechnen, welche angibt, wieviel Einzelatome oder Molekeln in 1 g-Atom (Atomgewicht  $\times$  Gramm) bzw. 1 g-Molekel (Molekulargewicht  $\times$  Gramm = 1 Mol) eines Stoffes enthalten sind. Der zuverlässigste Wert ist  $6.020 \cdot 10^{23}$ , vgl. Tab. 1.

Hieraus folgt, daß eine Wasserstoffmolekel  $3.332 \cdot 10^{-24}$  g wiegt, und daß sich in 1 cm<sup>3</sup> Wasserstoffgas oder eines beliebigen anderen Gases bei 0° und 760 mm Druck  $27 \cdot 10^{18}$  Molekeln bewegen. Der Durchmesser der Atome (der Molekeln) zeigt nach verschiedenen Methoden stets die Größenordnung  $10^{-8}$  cm, solange als eine Zustandsänderung der Atome nicht eintritt, und die zur Atomsondierung dienenden Teilchen Geschwindigkeiten aufweisen, welche unterhalb etwa  $10^9$  cm/sec bleiben. Über die Anordnung der Atome oder Atomgruppen in Krystallen zu Gittern vgl. Chem.-Kalender 1933 III, S. 527ff.; über empirische Wirkungssphären („Radien“) der Atome usw. in Krystallen vgl. Chem.-Kalender

Tabelle 1. Loschmidtsche Zahl. (A. Eucken: Lehrbuch, S. 73; H. Landolt u. R. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., 13. Erg.-Bd., S. 737/8. Berlin 1935.)

Nr.	Verfahren	Verfasser	N · 10 <sup>-23</sup> nach neueren Messungen
1	Kinetische Gastheorie . . .	J. Loschmidt 1865 W. Sutherland 1893	5·95 bis 6·8
2	Brown'sche Molekularbewegung: a) Höhenverteilung der Teilchen b) Lagenänderung der Teilchen	J. Perrin 1909 A. Einstein 1905	6·09 6·08 ± 0·01
3	Oberflächenspannung verdünnter wässriger Natriumoleatlösungen . . .	P. L. de Noüy 1924	6·004 ± 0·009
4	Zerstreung von Licht durch Gas usw. . . . .	Lord Rayleigh 1899	6·03 ± 0·07
5	Gesetze der Wärme-Strahlung . . . . .	M. Planck 1900	6·03 ± 0·05
6	Bestimmung des elektrischen Elementarquantums: a) Nebeltröpfchen . . . . .	J. S. Townsend 1897 R. A. Millikan 1910	6·020 ± 0·005 6·04
7	b) α-Teilchen-Zählung . . . Feinstruktur der Spektrallinien . . . . .	E. Regener 1908 A. Sommerfeld 1916	6·08
8	Elementarkörpergröße von Krystallen (durch Röntgenlichtbeugung an künstlichen Gittern) . . . . .	A. H. Compton 1922	6·022 ± 0·003

1935 III, S. 535 und über ihre Abstände in Krystallen vgl. Chem.-Kalender 1935 III, S. 536 ff. Die zahlenmäßigen Angaben gehen besonders auf die Beugung von Röntgenstrahlen durch Krystalle (M. v. Laue 1912) zurück.

2. Die Elektronen. Die atomistische Auffassung der Elektrizität (J. Stoney; H. Helmholtz, 1881) knüpfte an die Gesetze der Elektrolyse flüssiger Lösungen an und nahm ähnlich wie bei der Materie auch bei der Elektrizität Elementarteilchen, Elektronen genannt, an. Bald begann man die Spektren der verschiedenen chemischen Elemente als Folgen elektrischer Eigenschwingungen ihrer Atome aufzufassen, nachdem H. Hertz (1887) elektrische Wellen nachgewiesen hatte. Ursprünglich dachte man an die Existenz sowohl negativer als auch positiver Elektronen.

Die Erfahrung lehrte aber, daß man negative Elektrizität gelöst von jeder Bindung an Materie leicht erhalten kann, während positive Elektrizität immer nur gebunden an Materie vorzukommen schien. Daher stellte sich die Übung ein, unter einem „Elektron“ stets ein negatives Elektron zu verstehen. Entsprechend den sehr verschiedenartigen Abtrennungsweisen dieser negativen Elektronen aus Materie wurden sie als ein gemeinsamer Baustein aller Materie angesehen.

Diese Elektronen oder negativen Elektrizitätsatome treten beim Durchgang von Elektrizität durch verdünnte Gase als Kathodenstrahlen auf (P. Lenard u. a.); sie lassen sich aus freien oder gebundenen Atomen durch Erhitzen, durch kurzwelliges Licht, durch schnell bewegte Atome oder Molekeln, wie auch durch sehr hohe elektrische Feldstärken freimachen; sie treten in Flammen und bei bestimmten chemischen Reaktionen auf und werden beim Zerfall radioaktiver Elemente als  $\beta$ -Strahlen ausgesandt. Am besten untersucht sind schnell bewegte Elektronen; ihr Nachweis erfolgt durch Auf- oder Entladung isolierter Leiter, mittels der photographischen Platte oder mit Hilfe von Leuchtschirmen. Die Elektronen lassen sich durch magnetische oder elektrische Felder aus ihrer geraden Bahn ablenken, sie verursachen beim Auftreffen auf Materie Wärme- und Lichterscheinungen, sie spalten Elektronen aus Atomen bzw. Molekeln ab oder lagern sich an diese an, indem sie elektrische Träger, sog. Ionen, bilden und machen das von ihnen durchsetzte Gas dadurch elektrisch leitend; sie gelten ferner als Träger der metallischen Leitfähigkeit sowie der Serienspektren der Atome und eines Anteils der Bandenspektren der Molekeln. Die nach verschiedenen Methoden ausgeführten Messungen führten zu der Feststellung, daß die Ruhmasse  $m_0$  eines Elektrons nur  $1/1825$  der Masse eines Wasserstoffatoms ausmacht, daß seine Ladung  $e = (4.818 \pm 0.011) 10^{-10}$  elektrostatische Einheiten, und daß die Elektronen Geschwindigkeiten fast bis zur Lichtgeschwindigkeit erreichen können. Der Nachweis der Gleichartigkeit aller freien Elektronen einschließlich der  $\beta$ -Strahlen wurde dadurch erbracht, daß man bei allen Elektronen die gleichen Zahlen für das Verhältnis von Ladung zur Ruhmasse nachweisen konnte. Da es außerdem durch das Studium der Veränderung der Spektrallinien zum Leuchten angeregter Atome im Magnetfeld (Zeemaneffekt) gelang, die gleiche Zahl für die spezifische Ladung des Elektrons zu erhalten wie bei freien Elektronen, so ist auch der Nachweis der Gleichartigkeit der freien und der im Atom vorhandenen Elektronen erbracht. Die Sichtbarmachung der Bahnen einzelner Elektronen gelingt nach C. T. R. Wilson dadurch, daß man in ein mit übersättigtem Dampf, z. B. Wasserdampf, gefülltes Gefäß Elektronen eintreten läßt. Diese erzeugen auf ihrem Wege Gasionen, welche ihrerseits als Kondensationskerne für die Bildung von Wassertropfchen wirken und so Nebelpunkte und -Linien erzeugen, die man photographieren kann. Dieses Verfahren gilt allgemein für Teilchen oder Strahlen, welche beim Durchgang durch Dampf in diesem Ionen erzeugen.

Die spiralförmigen Bahnen freier Elektronen in einem paramagnetischen Gase, wie sie aus Nebelspuren zu erkennen sind, lassen sich nach A. H. Compton (1921) verstehen, falls die Elektronen nicht als punktförmige Ladungen, sondern als räumlich ausgedehnt angesehen werden und sich dank ihrer Rotation (Drall, englisch „spin“) wie mechanische und magnetische Kreisel verhalten. Für diese Hypothese des magnetischen oder Kreisel-Elektrons sprechen besonders optische Erfahrungen (S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck 1925) an gebundenen Elektronen in Atomen. Man schreibt daher dem Elektron nicht nur eine bestimmte elektrische Ladung, sondern auch ein bestimmtes mechanisches sowie magnetisches Moment der Rotation (Eigenmoment) zu (vgl. S. 31).

Wie bereits erwähnt, lassen sich die negativen Elektronen, also die schlechtweg Elektronen genannten Elektrizitätsatome, bereits mit relativ geringen Energien von der Materie abtrennen, so daß die Meinung entstand, es gäbe überhaupt keine positiven Elektronen. In letzter Zeit ist es aber gelungen, auch positive Elektronen frei nachzuweisen. Sie sind zuerst von C. A. Anderson (1932) bei der Untersuchung der energiereichen Ultrastrahlung (vgl. S. 38) in einem Magnetfeld nach dem Nebelspurverfahren nachgewiesen und von P. Blackett und G. Occhialini (1933) umfassend bestätigt worden. Anderson nannte das positive Elektron kurz „Positron“. Man kann es auch durch Wechselwirkung von genügend harter  $\gamma$ -Strahlung mit Materie erhalten, falls das Energiequant des  $\gamma$ -Strahls mindestens  $10^6$  eVolt ausmacht; der Anteil positiver im Vergleich zu dem negativer Elektronen ist um so größer, je größer das Energiequant der  $\gamma$ -Strahlung und je höher das Atomgewicht des Sekundärstrahlers. Hierbei verwandelt sich ein  $10^6$  eV gleicher Energieanteil des  $\gamma$ -Strahls in ein aus einem positiven und einem negativen Elektron bestehenden Paar („Zwilling“). Die kinetische Energie dieses Elektronenpaares ist gleich der um  $10^6$  eV verringerten Energie des  $\gamma$ -Strahlquants. Es liegt hier augenscheinlich eine Bildung von Elektronen aus strahlender Energie vor. Nach der Äquivalenz von Energie und Masse. (F. Hasenöhrl 1904, A. Einstein 1908) entspricht ja einem Elektron der Ruhmasse  $m_0$  eine „Ruhenergie“  $m_0 c^2$ , wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bedeutet, d. h.  $0.5 \cdot 10^8$  eV; dann hat ein Elektronpaar eine Ruheenergie gleich  $10^6$  eV.

Auch die Wechselwirkung von  $\alpha$ -Strahlen mit Materie liefert bei verschiedenen Elementen Positronen, besonders bei Al, nach F. Joliot und I. Curie (1933). Hierbei werden radioaktive Elemente künstlich gebildet, welche unter Positronenausstrahlung zerfallen (S. 27 f.). Die Eigenschaften der positiven Elektronen scheinen mit denjenigen der negativen bis auf das verschiedene Zeichen der Ladung übereinzustimmen. Aber bei Wechselwirkung mit den negativen Elektronen der Materie scheinen die positiven Elektronen nur sehr kurze Zeit zu existieren, indem Paare eines positiven und eines negativen Elektrons in  $\gamma$ -Strahlen zerstrahlen. Dieser Vorgang ist augenscheinlich der Bildung eines Elektronenpaares aus

einem  $\gamma$ -Strahlquant gerade umgekehrt. Dabei scheinen bei der „Vernichtung“ eines Positrons (also der Zerstrahlung eines Elektronenpaares) 2  $\gamma$ -Strahlquanten von je  $0.5 \cdot 10^6$  eV zu entstehen (J. Thibaud).

3. Die Ionen sind elektrisch geladene Atome oder Molekeln, welche durch Verlust eines oder mehrerer negativer Elektronen eine entsprechende positive Ladung oder durch Anlagerung negativer Elektronen eine entsprechende negative Ladung angenommen haben.

Ionen von großer Geschwindigkeit bilden die Kanalstrahlen (E. Goldstein 1886), die neben den Kathodenstrahlen beim Durchgang von Elektrizität durch verdünnte Gase entstehen und durch Kanäle in der Kathode isoliert werden können. Die Analyse der Kanalstrahlen hat zahlreiche Ionen erkennen lassen, die dem Chemiker unbekannt waren, so außer dem positiven H<sup>+</sup> auch negatives H<sup>-</sup>, ferner O<sup>-</sup> und O<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sup>-</sup>, C<sup>+</sup>, C<sup>2+</sup>, C<sub>2</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub><sup>+</sup> usw. Die neuere Untersuchung der Spektralerscheinungen hat solche geladenen Atome oder Molekeln (z. B. H<sub>2</sub><sup>+</sup>, He<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, BeH<sup>+</sup>, BH<sup>+</sup>, AlH<sup>+</sup>, CH<sup>+</sup>, HCl<sup>+</sup>, CO<sup>+</sup>) auch als Träger von Serienspektren bzw. Bandenspektren erkannt (neben neutralen Atomen oder Molekeln).

Positive Ionen großer Geschwindigkeit entstehen beim natürlichen radioaktiven Zerfall und bei der künstlichen, durch schnell bewegte Teilchen bewirkten Atomumwandlung gewisser Elemente als sog.  $\alpha$ -Teilchen, d. h. doppelt positiv geladene He-Atome; bei der künstlichen Atomumwandlung durch schnell bewegte Teilchen, z. B.  $\alpha$ -Teilchen, können auch positiv geladene H-Atome hoher Geschwindigkeit frei werden (vgl. Abschn. C 2, S. 24 ff.). Nun lehrt die Erfahrung, daß bei H-Ionen in Gasen die positive Ladung nur eine, bei He-Ionen aber höchstens zwei Einheiten betragen kann; bei den positiven Atomionen der Elemente mit größerem Atomgewicht konnten auch größere Ladungen festgestellt werden. Es fragt sich, was bei den positiven Atomionen übrig bleibt, falls alle, von den Atomen abtrennbaren negativen Elektronen abgetrennt sind. Dieser dann verbleibende, positiv geladene Atomrest ist der Atomkern.

4. Die Atomkerne. Das Studium des Durchgangs schneller Elektronen durch Materie hatte P. Lenard (1903) zu der Vorstellung geführt, daß die Stoffe eine außerordentlich weitmaschige Struktur besitzen, indem nur ein äußerst geringer Bruchteil des von Stoff erfüllten Raumes für schnelle Elektronen undurchdringlich ist. Diesen undurchdringlichen Teil aller Stoffe bezeichnete Lenard als Dynamide. Da gleiche Massen verschiedener Stoffe schnelle Elektronen annähernd gleich stark absorbieren, so setzte Lenard die auf die verschiedenen Atome entfallende Dynamidenzahl proportional dem Atomgewicht.

Die Erforschung des Durchgangs von  $\alpha$ -Strahlen durch Materie führte E. Rutherford (1911) zu einem ähnlichen Bilde; was ihn weiterführte, waren besonders die scharfen Knicke, die gelegentlich am Ende der nach Wilson sichtbar gemachten Nebelspurbahn eines  $\alpha$ -Teilchens in einem Gas auftreten. Nach der Deutung von

Rutherford müssen die in den Knicken sichtbar werdenden starken Ablenkungen auf die elektrostatische Abstoßung der in den Atomen vorhandenen positiven Elektrizitätsladungen zurückgeführt werden. Da diese Abstoßung dem Coulombschen Gesetz folgt, kann man die Beobachtungen dadurch erklären, daß beide positive Ladungen, die des  $\alpha$ -Teilchens und die des Atoms, auf sehr kleine Räume zusammengedrängt sind und auf sehr nahe Entfernungen aneinander herangelangen können. Als obere Grenze des Radius der als Kugel angesehenen materiellen Träger der positiven Ladung, der Atomkerne, folgt bei Cu höchstens  $1 \cdot 10^{-12}$  und bei Au höchstens  $3 \cdot 8 \cdot 10^{-13}$  cm. Über den Verlauf des elektrischen Potentials der Atomkerne vgl. S. 24.

Von allen positiv geladenen Atomkernen hat der H-Kern, das Proton, die kleinste Masse gleich  $1 \cdot 66 \cdot 10^{-24}$  g. Die Protonen können durch Abspaltung negativer Elektronen aus H-Atomen auf den in A 2 angegebenen Wegen erhalten werden. Das in wässrigen Lösungen gewisser Elektrolyte angenommene H<sup>+</sup>-Ion ist sehr wahrscheinlich nie isoliert vorhanden, sondern stets an H<sup>+</sup>O unter Bildung von H<sup>+</sup>O<sup>+</sup> (Hydroxonium) gebunden.

5. Das Neutron. J. Chadwick hat (1932) elektrisch neutrale Teilchen von der ungefähren Masse des H-Atoms als Atomrümpfer nachgewiesen, die Neutronen. Ihre Existenz war bereits von mehreren Seiten vermutet worden [P. Lenard 1903, als Dynamide, somit als Baustein aller Materie; frei von E. Rutherford 1920, A. von Antropoff u. a. (vgl. S. 14, 28)]. Nach dem Nachweis des Neutrons sah man es zuerst als eine enge Kernverbindung eines Protons mit einem negativen Elektron an. Doch spricht sein Verhalten bei Wechselwirkung mit Materie eher dafür, daß das Neutron ein Urteilchen ist, welches sich in Atomkernen in ein (positives) Proton und ein (negatives) Elektron umwandeln kann, während andererseits das (positive) Proton sich in ein Neutron und ein Positron umsetzen kann (vgl. a. S. 35). Die anfänglich erhaltenen Neutronenstrahlen, deren Energie mehrere  $10^6$  eVolt beträgt, erwiesen sich für Stoffe mit mittleren und mit hohen Atomgewichten als sehr durchdringend.

Beim Durchgang durch Stoffe mit niedrigem Atomgewicht, besonders durch H-haltige Stoffe, werden aber die Geschwindigkeiten schneller Neutronen durch wiederholte Zusammenstöße mit den Atomkernen dieser Stoffe überwiegend bis auf thermische Geschwindigkeiten der gewöhnlichen Gase herabgesetzt. Solche langsamen Neutronen erweisen sich beim Durchgang durch bestimmte Stoffe sehr verschiedenen Atomgewichts als relativ wenig durchdringungsfähig, indem sie sich mit relativ großer Wahrscheinlichkeit an diese Atomkerne anlagern [E. Fermi u. Mitarbeiter (1934)], vgl. S. 28. Während die Wirkungsquerschnitte der verschiedenen Atomkerne bei der Neutronenstreuung praktisch gleich  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup> sind, weisen die Wirkungsquerschnitte der Neutroneneinfangung bei vielen Atomkernen viel höhere Werte auf, besonders bei Cd, Sm und Gd (etwa  $10^{-20}$  cm<sup>2</sup>), nach J. R. Dunning und G. B. Pegram (1935).

Außer der normalen Absorption von Neutronen thermischer Energie wurde eine selektive Einfangung von Neutronen größerer Energie eng begrenzter Geschwindigkeit (so durch Br, Rh, Ag, In, J, Ir) festgestellt.

6. Das Bohrsche Atom. Die Entdeckung der Atomkerne führte E. Rutherford 1911 und N. Bohr 1913 zu einer Vorstellung über den Bau der einzelnen Atome, die in mehrfacher Hinsicht verwandte Züge mit dem Bau eines Planetensystems aufweist. Nach dieser Vorstellung besteht ein Atom aus einem zentralen Kern mit positiver Elektrizitätsladung und einer „Wolke“ oder Hülle von negativen Elektronen, die in geschlossenen, spez. Kreisbahnen den Kern umlaufen und die Ladung des Kerns neutralisieren, d. h. nach außen abschirmen. Die äußerste Bahn im normalen Atomzustande bestimmt den Durchmesser des Atoms, der von der Größenordnung  $10^{-8}$  cm ist. Die an der Oberfläche des Atoms sich bewegenden Elektronen bestimmen seine chemischen und optischen Eigenschaften; sie sind durch äußere Kräfte, elektrische und magnetische Felder, Temperatur, Druck usw. leicht zu beeinflussen. Die in Kernnähe gebundenen Elektronen sind gegen äußere Einwirkungen stärker geschützt und werden nur durch energiereichere Mittel, wie Röntgen- und Kathodenstrahlen, „angeregt“, wobei die charakteristische Röntgenstrahlung (S. 50 f.) emittiert wird. Die Atomkerne sind der Sitz der Masse und der radioaktiven Eigenschaften. Sie sind durch keines der erwähnten Mittel zu beeinflussen, sondern reagieren erst bei Anwendung geladener Korpuskularstrahlen sehr großer Energie, z. B. von  $\alpha$ - und  $H^+$ -Strahlen, oder durch Röntgenstrahlen sehr großer Energie. Neutronen können schon bei geringer Energie sich an Atomkerne anlagern (vgl. oben).

Dieses schon 1904 von H. Nagaoka aufgestellte und dann von E. Rutherford verfochtene Atommodell weist jedoch gewisse Schwierigkeiten auf, welche Niels Bohr durch Verknüpfung mit der Planckschen Quantentheorie so glücklich zu umgehen verstand, daß seine Quantentheorie des Atoms zur Grundlage einer vorläufigen Theorie der Spektrallinien und anderer Erscheinungen wurde; sie ermöglichte bereits Bohr in großen Zügen eine Theorie des periodischen Systems aufzustellen.

Die Quantentheorie wurde von M. Planck 1900 bei der Theorie der Wärmestrahlung aufgestellt und sagt aus, daß bei Erscheinungen, die wie Licht und Wärme auf der Abgabe (Emission) schneller Schwingungen beruhen, die Gesetze der Elektrodynamik nicht mehr gültig sind, und daß bei diesen Vorgängen die Energie nicht stetig und in beliebig kleinen Teilbeträgen, sondern in „Quanten“ abgegeben wird. Die Größe dieser Quanten hängt von der Frequenz  $\nu$  der Schwingungsenergie ab: es werden nur Energiebeträge  $E = h \nu$  oder ganze Vielfache davon abgegeben. Der Proportionalitätsfaktor  $h = 6.61 \cdot 10^{-27}$  erg sec, das Plancksche Wirkungsquantum, ist eine sehr wichtige Naturkonstante.

Der Hauptzweck der Heranziehung der Planckschen Quantenlehre zur Behandlung von Atomvorgängen durch Bohr war, eine

Überwindung der Schwierigkeiten des Rutherford'schen Atommodells zu erreichen. Diese Schwierigkeit besteht in dem Zusammenhalt eines Systems elektrischer Ladungen, falls zwischen ihnen allein Coulombsche Anziehungskräfte herrschen. Zu diesem Zweck postulierte Bohr, indem er über die bekannten mechanischen und elektrodynamischen Gesetze hinausging, die strahlungslosen stationären Zustände der Atome und ließ sie quantenmäßig bestimmt sein. Bei dem Übergang von einem stationären Zustände zu einem zweiten findet nach Bohr eine — abermals quantenmäßig bestimmte — Energieänderung statt. Da ein jeder stationärer Zustand eines Atoms durch einen quantenmäßig bestimmten Energiegehalt ausgezeichnet ist, kann letzterer als Energieniveau oder Energiestufe bezeichnet werden und zur Charakterisierung des einzelnen stationären Atomzustands dienen. Eine kurze Darstellung der Bohrschen Theorie der einfachsten Atome findet sich in den früheren Jahrgängen des Chemikerkalenders (vgl. auch 1937 III. 379 ff.: Spektroskopie).

7. Das neue Atombild. Bei der Weiterentwicklung der Bohrschen Quantentheorie des Atoms und ihrer Anpassung an die Erfahrung kam es zu mancherlei Schwierigkeiten, deren Überwindung anfänglich in zwei Richtungen versucht wurde<sup>1)</sup>.

Der eine Weg wurde von der Wellenmechanik eingeschlagen (L. de Broglie, E. Schrödinger). Sie knüpft an die vor 100 Jahren entstandene Wellenmechanik Hamiltons an und legt der Bewegung von Elektronen oder Atomen Schwingungsvorgänge zugrunde (Materiewellen), ganz wie vor einem Jahrhundert A. Fresnel anstatt der Newton'schen Korpuskulartheorie eine Wellentheorie des Lichtes aufstellte.

Die Wellenmechanik von Broglie (1924) verbindet mit jedem, mit der Masse  $m$  behafteten Teilchen eine Welle, welche sich mit Überlichtgeschwindigkeit  $u = \lambda \nu$  fortpflanzt, während der nach der Trägheit der Energie vorhandene Energiegehalt des Teilchens  $mc^2$  (wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeutet) gleich dem Energiegehalt der Welle  $h \nu$  ist (wo  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum bedeutet). Bedeutet  $v$  die Fortbewegungsgeschwindigkeit des betrachteten Teilchens, so ergibt sich für die Brogliesche Wellenlänge  $\lambda$  der Materiewelle  $\lambda = h/mv$ . Bei Elektronen mit einer Energie gleich mehreren Volt beträgt  $\lambda$  etwa  $10^{-7}$  cm. Die Wellenmechanik der

<sup>1)</sup> Als Einführung in diese Gedankengänge sei empfohlen: A. Haas: Materiewellen und Quantenmechanik, 4. u. 5. Aufl. Leipzig 1934. H. Dänzer: Grundlagen der Quantenmechanik. Dresden u. Leipzig 1935. K. K. Darrow: Elementare Einführung in die Wellenmechanik. Leipzig 1929. A. March: Die Grundlagen der Quantenmechanik. Leipzig 1931. Zum tieferen Eindringen dienen: W. Heisenberg: Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie. Leipzig 1930. E. Schrödinger: Vier Vorlesungen über Wellenmechanik. Berlin 1928. A. Sommerfeld: Wellenmechanischer Ergänzungsband. Braunschweig 1928. P. A. M. Dirac: Quantenmechanik. Leipzig 1930. P. Jordan: Anschauliche Quantentheorie. Berlin 1936.

Atomvorgänge faßt somit das Versagen der älteren Dynamik des bewegten Punktes bei atomistischen Abmessungen ( $10^{-8}$  cm) vollständig analog der Unbrauchbarkeit der Strahlenoptik bei Abmessungen auf, welche die Größenordnung der Wellenlänge des Lichts erreichen.

Die vielfach experimentelle nachgewiesene Beugung von Elektronen bei Reflexion oder Durchgang durch regelmäßig gebaute materielle Schichten, wie Krystalle, geritzte Gitter, Gasstrahlen, Adsorptionen, spricht für die Berechtigung dieser wellenmechanischen Auffassung [C. J. Davisson (1923) mit L. H. Germer (1927), G. P. Thomson]. Hierbei ergab sich eine schöne Bestätigung der Broglieschen Wellenlängengleichung, ebenso wie bei den Beugungsversuchen von O. Stern (1929) an Molekularstrahlen von He und H<sup>+</sup> und bei den Versuchen von T. H. Johnson und von Y. Sugiura an Atomkernen.

Der andere Weg wurde von der Quantenmechanik verfolgt (W. Heisenberg). Diese Quantenmechanik benutzt die Frequenzen und Intensitäten der Spektrallinien der Atome, sowie deren Energiestufen. Die Ausgestaltung der Quantenmechanik führte zur Heranziehung besonderer mathematischer Hilfsmittel, der Matrizenrechnung (M. Born und P. Jordan). Trotz abweichender Verfahren ergab sich eine weitgehende Übereinstimmung der Ergebnisse der quantenmechanischen mit der wellenmechanischen Behandlung der atomistischen Vorgänge. Die Wechselwirkung zwischen Elektron, Atom und Strahlung erscheint mathematisch vollständig äquivalent, einerlei ob man die Quantenmechanik Heisenbergs oder die Undulationsmechanik Schrödingers verwendet. Eine Verschmelzung der verschiedenen, diesen zwei Theorien zugrunde liegenden Auffassungen, einer Diskontinuitätstheorie und einer Kontinuumstheorie, ergab ihre statistische Interpretation (M. Born). Nach letzterem wäre, wenn man die „Verschmierung“ der Ladung eines Elektrons auf seiner stationären Bahn um den Atomkern betrachtet, nur die Frage nach der Wahrscheinlichkeit der Ladungsverteilung längs der Bahn berechtigt. In diesem Sinne stellen die Schrödingerschen Materiewellen nur das mittlere Verhalten der materiellen Elementarteilchen im wirksamen Kraftfelde dar. Ganz analog beschreiben die aus den Fresnelschen Wellengleichungen des Lichtes sich ergebenden Lichtwellen nur das mittlere Verhalten des Lichtes.

Im Sinne der Wellenmechanik erscheinen die Bohrschen Quantenpostulate bei den Atomvorgängen als in erster Annäherung brauchbare Ergänzungen der klassischen Punktdynamik. Die Undulationsmechanik Schrödingers versucht die klassische Punktdynamik als Spezialfall einer allgemeinen Wellenmechanik aufzufassen, ebenso wie die geometrische Strahlenoptik ein Spezialfall der allgemeinen Wellenoptik ist. Diese als abgeschlossen anzusehende Undulationsmechanik Schrödingers ist aber nur auf Teilchen anwendbar, die sich langsam im Vergleich mit der Lichtgeschwindigkeit bewegen. Verallgemeinert man die Schrödingersche Gleichung im Sinne der Relativitätstheorie, so ergeben sich Elektronen negativer

und positiver Ladung, sowie die Erzeugung solcher Elektronenpaare mit entgegengesetzter Ladung aus Licht und ihre Zerstrahlung in Licht (vgl. S. 5f.). Es führt aber auch diese verallgemeinerte skalare Wellengleichung nicht zum Elektronendrall. Diese und andere Unzulänglichkeiten der Undulationsmechanik haben Erweiterungen der Wellenmechanik zur Folge gehabt.

J. C. Maxwell gelang 1873 die Aufstellung seiner Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes, aus welchen die Fresnelsche Wellengleichung des Lichtes ableitbar ist. P. A. M. Dirac nahm 1928 eine Erweiterung der Maxwellschen Gleichungen vor, wobei das Verhalten eines Materieurteilchens im elektromagnetischen Felde vom Standpunkt der Wellenmechanik beschrieben wird. Die Diracschen Gleichungen ergeben als erste Näherung die Schrödingersche Gleichung der Materiewellen; außerdem folgt als zweite Näherung ohne besondere Annahme der Drall der Materieurteilchen. Die Brauchbarkeit der Diracschen Wellengleichung hat sich bei ihrer Anwendung auf viele Atomfragen ergeben. Doch führt diese Gleichung zu widerspruchsvollen Elektronenzuständen negativer kinetischer Energie („Diracschen Löchern“). Trotz mancher Versuche, eine die Wechselwirkung zwischen Materie und dem elektromagnetischen Felde umfassende und dabei eindeutige Quanten-Elektrodynamik auszubilden, ist dies noch nicht gelungen.

## **B. Die empirischen Tatsachen über die Elemente.**

1. Das periodische oder natürliche System der Elemente. Für die Frage nach Zusammenhängen zwischen den Elementen war von Bedeutung, daß einfache Beziehungen zwischen den Verbindungsgewichten und den Eigenschaften der Atome entdeckt wurden. So fand J. W. Döbereiner schon 1817 „Triaden“ ähnlicher Elemente, deren Atomgewichtsunterschiede nahezu gleich waren (z. B. Ca 40·1, Sr 87·6, Ba 137·4). In der Folgezeit gingen zahlreiche Forscher (L. Gmelin 1843, M. A. E. B. de Chancourtois 1862, Loth. Meyer 1864, J. A. R. Newlands 1863—66 „Gesetz der Oktaven“) derartigen Zusammenhängen nach, bis Lothar Meyer und D. Mendelejeff im Jahre 1869 mit der Aufstellung des periodischen oder natürlichen Systems der Elemente einen Ausdruck für die vorhandenen Gesetzmäßigkeiten fanden. Das periodische System ist in Tab. 2 in einer auf Mendelejeff zurückgehenden Form wiedergegeben; es wurde durch die inzwischen entdeckten Elemente ergänzt. Das System bringt bekanntlich in seiner ursprünglichen Fassung zum Ausdruck, daß die nach steigenden Atomgewichten geordneten chemischen Grundstoffe sich in eine Anzahl von Perioden mit einer gewissen Zahl von Elementen zerlegen lassen, bei denen chemisch ähnliche Elemente in entsprechender Reihenfolge wiederkehren, d. h. also, daß die Eigenschaften der Elemente eine periodische Funktion ihrer Atomgewichte darstellen.

Die Verfolgung dieser Periodizität des chemischen Verhaltens der Elemente, welcher eine Periodizität bei verschiedenen physikalischen

Eigenschaften entspricht, zeigt an vier Stellen Unstimmigkeiten gegenüber der Folge der Atomgewichte (bei A und K, bei Co und Ni, bei Te und J, sowie bei Th und Pa). Dies führte dazu, daß man den Elementen die natürlichen Zahlen der Reihe nach zuordnet (schon J. A. R. Newlands 1864). Entsprechenderweise ist Tab. 2 durch die fettgedruckten „Ordnungszahlen“ (Atomnummern) vervollständigt.

Die Elementenzahl der Perioden ist auf die Formel  $2n^2$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) zu bringen (J. R. Rydberg, 1906, 1913). Sie beträgt in der ersten Periode  $2 = 2 \times 1^2$ , nämlich H und He (W. Palmaer hat 1917 als erster das einmalige Vorkommen der Zweierperiode erkannt, während Rydberg deren zwei angenommen hatte); bei den zwei „kleinen“ Perioden, und zwar der II. und III. je  $8 = 2 \times 2^2$ ; bei 2 „großen“ Perioden, und zwar der IV. und V. Periode je  $18 = 2 \times 3^2$ ; bei der VI. Periode  $32 = 2 \times 4^2$  Elemente. Die ersten beiden großen Perioden zerfallen in je 2 Reihen, innerhalb deren normaler Wertigkeitszuwachs wie in den 2 kleinen Perioden stattfindet. So nimmt z. B. in der IV. Periode die Wertigkeit in der Hauptreihe von K bis Mn und in der Nebenreihe von Cu bis Br regelmäßig zu. Zwischen beiden Reihen schiebt sich eine Gruppe von 3 chemisch ähnlichen Elementen, eine Triade, ein, die in der VIII. Gruppe beiseite gesetzt wurde. In der VI. Periode treten außer Haupt- und Nebenreihe und Triade weitere 14 Elemente auf, bei denen der Grad chemischer Ähnlichkeit ein viel höherer ist als bei allen anderen Elementen. Diese 14 „seltene Erden“ sind in der 3. Gruppe an dem mit \* bezeichneten Platz unterzubringen. Schreibt man, wie bei manchen Darstellungen des Systems, alle Perioden untereinander, so erhält man 9 Gruppen (I bis VIII und 0) gleichwertiger und chemisch ähnlicher, homologer Elemente, deren Gruppennummer mit der Höchstwertigkeit gegen Sauerstoff übereinstimmt. Innerhalb der Gruppen werden Untergruppen a und b unterschieden, um den verschiedenen chemischen Charakter der in den Haupt- und Nebenreihen stehenden Elemente hervorzuheben. Der metallische, elektropositive Charakter nimmt im periodischen System von links nach rechts ab, von oben nach unten dagegen zu, so daß die Elemente mit unmetallischem Charakter sich hauptsächlich im rechten oberen Viertel des Systems befinden.

Das periodische System bietet die beste Grundlage für die Systematik der Elemente, deren chemische und physikalische Eigenschaften durch ihre Stellung im periodischen System weitgehend festgelegt sind.

2. Die Ordnungszahl. Die Verwendung der Ordnungszahlen Z anstatt der Atomgewichte im System der Elemente ist von J. R. Rydberg (1897) vertreten worden. Aber erst die Entdeckung einfacher Beziehungen der Ordnungszahl Z zu den Röntgenserienspektren durch H. G. J. Moseley (1913/14) und ihre Deutung durch die Bohrsche Quantentheorie entschied endgültig zugunsten der Ordnungszahlen. Besonders als durch die Entdeckung der Isotope (vgl. S. 16, 18 ff.) zuerst bei den radioaktiven, dann auch bei

Tabelle 2. Das periodische System der Elemente.

Nr. der Periode und Zahl der Elemente	Gruppe I		Gruppe II		Gruppe III		Gruppe IV		Gruppe V		Gruppe VI		Gruppe VII		Gruppe VIII	O
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b		
I	1 H															2 He
2=2×1 <sup>1</sup>	1-0078		4 Be		5 B		6 C		7 N		8 O		9 F		10 Ne	4-002
III	3 Li		9-02		10-82		12-00		14-008		16-0000		19-00		20-183	10 Ne
8=2×2 <sup>2</sup>	6-940		12 Mg		13 Al		14 Si		15 P		16 S		17 Cl		18 Ar	20-183
8=2×2 <sup>2</sup>	22-997		24-32		26-97		28-06		31-02		32-06		35-457		39-944	18 Ar
IV	4 19 K		20 Ca		21 Sc		22 Ti		23 V		24 Cr		25 Mn		26 Fe	27 Co
18=2×3 <sup>3</sup>	39-096		40-08		45-10		47-90		50-95		52-01		54-93		55-84	58-69
	29 Cu		30 Zn		31 Ga		32 Ge		33 As		34 Se		35 Br		36 Kr	36 Kr
	63-57		65-38		69-72		72-60		74-91		78-96		79-916		83-7	83-7
V	6 37 Rb		38 Sr		39 Y		40 Zr		41 Nb		42 Mo		43 Ma		44 Ru	45 Rh
18=2×3 <sup>3</sup>	85-44		87-63		88-92		91-22		92-91		96-0		—		101-7	102-91
	47 Ag		48 Cd		49 In		50 Sn		51 Sb		52 Te		53 J		54 X	54 X
	107-880		112-41		114-76		118-70		121-76		127-61		126-92		131-3	131-3
VI	8 55 Cs		56 Ba		57 La		72 Hf		73 Ta		74 W		75 Re		76 Os	77 Ir
32=2×4 <sup>4</sup>	132-91		137-36		188-90		178-6		180-88		184-0		186-31		191-5	195-23
	192-91		197-2		200-61		207-22		209-00		210-00		85-		86 Rn	86 Rn
	79 Au		80 Hg		81 Tl		82 Pb		83 Bi		84 Po		85-		222	222
VII	11 87 —		88 Ra		89 Ac		90 Th		91 Pa		92 U		93 —		94 —	94 —
	197-2		226-05		(227)		232-12		231		238-14		—		—	—
	—		—		—		—		—		—		—		—	—

\* Seltene Erden.

\* 58Ce 59Pr 60Nd 144-27 — 150-43 152-0 157-3 159-2 162-46 163-5 165-2 169-4 173-04 175-0  
 140-13 140-92 144-27 — 150-43 152-0 157-3 159-2 162-46 163-5 165-2 169-4 173-04 175-0

Neben den Symbolen der Elemente sind ihre Ordnungszahlen angegeben. Die eingesetzten Atomgewichte sind die von der Atomgewichtskommission d. Internat. Union für Chemie für 1936 festgelegten. Die eingeklammerten Atomgewichte von Po und Ac sind rechnerisch ermittelt. Die Nummerierung der Perioden folgt der Bohrschen Theorie, die lateinische Periodenziffer ist dann identisch mit der Hauptquantenzahl der äußersten Elektronen. Ma = Masurium (O. Berg, W. Nodack u. I. Tacke) sowie Il = Ithium (Harris, Yntema und Hopkins) wurden bisher nur röntgenspektrographisch nachgewiesen. Der Nachweis der Elemente 85 und 87 ist unsicher; über 93 bis 96 vgl. S. 28, 31, 49.

Über die Unterteilung der Eisenreihe (21 . . . 28) und der seltenen Erden (53 . . . 71) vgl. S. 72.

den beständigen Elementen festgestellt wurde, daß das Atomgewicht kein eindeutiges Kennzeichen des für ein Element charakteristischen Komplexes von Eigenschaften ist.

Als sehr fruchtbar hat sich die von A. van den Broek (1913) im Sinne des Rutherford'schen Atommodells ausgesprochene Hypothese bewährt, daß die positive Ladung des Atomkernes eines Elements, ausgedrückt in elektrischen Elementarquanten, der Ordnungszahl des Elements gleich sei. Damit soll auch die Zahl der den Atomkern neutralisierenden Elektronen (Elektronenzahl) der Ordnungszahl des Elements gleichkommen. Die Bestimmung der Kernladungszahl durch E. Rutherford sowie J. Chadwick, sowie die Moseleyschen Gesetze der Röntgenserienspektren (vgl. Chem.-Kal. 1936 III, S. 373) haben die van den Broeksche Hypothese bestätigt. Alle diese Erfahrungen können als experimenteller Beweis für die folgenden Sätze dienen:

Das periodische System stellt eine Systematik der Elemente auf Grund ihrer Elektronenzahlen (d. h. der Summe der den Atomkern umgebenden Elektronen) dar. Die Eigenschaften der Elemente sind periodische Funktionen ihrer Elektronenzahlen und damit ihrer Kernladungen, denn im neutralen Atom sind diese beiden Ladungszahlen gleich. Obwohl das Atomgewicht  $A$  keine einfache physikalische Bedeutung hat, ist es in erster Annäherung als Grundlage des periodischen Systems der Elemente deshalb geeignet gewesen, weil es der Kernladungs- oder Elektronenzahl  $Z$  angenähert proportional anwächst:  $A \approx 2Z$ . Die Zahl der Stellen des Systems entspricht der Zahl der möglichen Kernladungen. Bis zum  $U$  sind 92 Stellen vorhanden, von denen zwei unbesetzt sind, und zwar kennt man nur von den Elementen mit den (ungeraden) Kernladungen 85 (Ekajod) und 87 (Ekacäsium) noch keine einzige Atomart. Die Einordnung der Elementenpaare  $Ar$  und  $K$ ,  $Co$  und  $Ni$ ,  $Te$  und  $J$ ,  $Th$  und  $Pa$  in das periodische System auf Grund der chemischen Eigenschaften erfolgte zu Recht, da die Fig. 5 zeigt, daß auch bei diesen Elementen die Frequenzen der Röntgenserien Grenzen dem Quadrat der Ordnungszahl proportional anwachsen, ohne daß Anomalien auftreten (s. S. 50 f.).

An die Spitze des Systems der Elemente kann man als Element mit der Ordnungszahl  $Z = 0$  das als Atomtrümmer von J. Chadwick (1932) nachgewiesene Neutron stellen, wie schon 1926 von A. v. Antropoff vermutet wurde (vgl. S. 7 u. 28); man könnte dem Neutron als Element Neutronium das Symbol  $Nn$  zuschreiben.

3. Die natürlichen radioaktiven Elemente<sup>1)</sup>. Am Ende des periodischen Systems treten von  $Tl$  bis  $U$  radioaktive Elemente auf, falls man von  $K$  und  $Rb$  absieht, deren Radioaktivität bereits 1906 N. R. Campbell und A. Wood entdeckt haben. Erst 1932 kam  $Sm$  durch G. von Hevesy und M. Pahl hinzu, mit welchem das von J. Joly vorher auf Grund pleochroitischer Höfe vermutete

<sup>1)</sup> S. „Radioaktivität“, Chem.-Tb. 1937 III, S. 265.

Hibernium identisch sein dürfte. Alle diese Radioelemente kann man als natürliche bezeichnen im Gegensatz zu den auf S. 27 ff. zu behandelnden künstlich erzeugten, die erst bei Einwirkung von (meist energiereichen) Strahlungen aus gewöhnlichen Elementen entstehen.

Die Radioelemente verhalten sich in ihren chemischen Reaktionen wie gewöhnliche Elemente, unterscheiden sich jedoch von diesen dadurch, daß sie spontan Strahlen verschiedener Art aussenden und dabei eine nachweislich begrenzte Lebensdauer haben. Die Zerfallstheorie von E. Rutherford und F. Soddy (1902) deutet das Auftreten dieser Strahlungen als Begleiterscheinung eines Zerfalls der radioaktiven Atome, der zur Bildung neuer Elemente mit anderen chemischen Eigenschaften führt. Hier liegt eine freiwillig verlaufende Elementumwandlung vor, deren Geschwindigkeit bis jetzt durch kein physikalisches oder chemisches Mittel zu beeinflussen ist. Bei den natürlichen Radioelementen kommen als solche Zerfallsstrahlungen in Frage die aus Heliumkernen bestehenden  $\alpha$ -Strahlen, die aus negativen Elektronen bestehenden  $\beta$ -Strahlen, sowie  $\gamma$ -Strahlen, das sind kurzwellige Röntgenstrahlen. Bei den künstlich erzeugten Radioelementen kommen ferner Positronen, d. h. positive Elektronen, als Zerfallsstrahlung vor.

Die Tab. 3 (S. 17) gibt einen Überblick über die natürlichen Radioelemente. Ihre Zusammenfassung zu 3 Gruppen kennzeichnet ihre Zugehörigkeit zu 3 Zerfallsreihen, der U-Ra-Reihe, der Ac-Reihe und der Th-Reihe. Die Aufeinanderfolge der Radioelemente in diesen 3 Gruppen ist durch ihren genetischen Zusammenhang bestimmt. Die Beständigkeit der einzelnen Radioelemente wird durch die Zerfallskonstante  $\lambda$  bzw. die Halbwertszeit  $T$  (vgl. S. 17) charakterisiert. In der Tab. 3 sind die Konstanten für die natürlichen Radioelemente der Internationalen Radium-Standard-Kommission von 1930 angegeben. Weiter unten (Tab. 5, S. 29ff.) wird auf die künstlich erzeugten Radioelemente eingegangen.

Die Anfangsgeschwindigkeit  $v_\alpha$  der von den Radioelementen ausgeschleuderten  $\alpha$ -Teilchen ist für ein jedes Element charakteristisch und liegt zwischen etwa  $1/18$  und  $1/28$  Lichtgeschwindigkeit. Einer bestimmten  $\alpha$ -Teilchengeschwindigkeit entspricht eine bestimmte Reichweite  $R_\alpha$  der  $\alpha$ -Teilchen in einem Gase, wie z. B. Luft; diese Reichweite ist bei gegebenen Werten von Druck und Temperatur des durchstrahlten Gases eine charakteristische Konstante des einzelnen  $\alpha$ -strahlenden Elementes, da (nach H. Geiger)  $R_\alpha$  proportional  $v_\alpha^2$  ist. Bei der Bremsung der  $\alpha$ -Teilchen entsteht nach Neutralisierung He; so bildet z. B. 1 g Ra mit seinen Zerfallsprodukten im Laufe eines Jahres 163 mm<sup>3</sup> He.

Die Geschwindigkeit der  $\beta$ -Strahlen liegt zwischen etwa 30 und 99,8% Lichtgeschwindigkeit, die Höchstgeschwindigkeit der bisher untersuchten radioaktiven Positronen beträgt etwa 91 bis 97% Lichtgeschwindigkeit, während die Wellenlängen der  $\gamma$ -Strahlen zwischen 1300 und  $4,7 \cdot 10^{-11}$  cm liegen. In erster Annäherung können diese drei Strahlen durch ihren Absorptionskoeffizienten

$\mu$  in einem Medium, wie z. B. Al oder Pb, charakterisiert werden. Die Absorption dieser Strahlen gehorcht einem Exponentialgesetz, indem für die nach Durchstrahlung einer Schicht d vorhandene Strahlenintensität  $I = I_0 e^{-\mu d}$  gilt, falls  $I_0$  die ursprüngliche Strahlenintensität und  $\mu$  eine Konstante bedeutet.

Man kennt folgende Arten radioaktiver Umwandlungen: 1.  $\alpha$ -Strahlenumwandlungen, bei denen ein  $\alpha$ -Teilchen, d. i. ein Heliumkern mit doppelt positiver Ladung, ausgeschleudert wird, wodurch das Atomgewicht des entstehenden Elements um das Atomgewicht des Heliums (4.00) kleiner wird als das des ursprünglichen, und gleichzeitig die positive Kernladung sich um 2 Einheiten vermindert; 2.  $\beta$ -Strahlenumwandlungen, bei welchen nur ein negatives Elektron ausgesandt, das Atomgewicht also praktisch nicht verändert wird, wohl aber die positive Kernladung sich um 1 Einheit erhöht; 3. Positronenumwandlungen, bei welchen nur ein positives Elektron ausgesandt, das Atomgewicht also praktisch nicht verändert wird, wohl aber die positive Kernladung um 1 Einheit vermindert wird.

Bei 1. verwandelt sich das radioaktive Element in ein Element, das im periodischen System um 2 Spalten nach links verschoben ist; bei 2. findet eine Verschiebung nach rechts in die nächsthöhere Spalte statt. Durch diese Verschiebungssätze (K. Fajans, F. Soddy 1913) wurde der Zusammenhang zwischen radioaktiven und chemischen Eigenschaften klargestellt und die Unterbringung der zahlreichen natürlichen Radioelemente im periodischen System ermöglicht. Hierbei mußten alle chemisch untrennbaren, radioaktiv jedoch unterscheidbaren Stoffe auf den gleichen Platz des Systems gebracht werden, so daß in dem zwischen Tl und U liegenden Teil des periodischen Systems auf eine Stelle statt eines einheitlichen Elements ganze Gruppen (Plejaden) von radioaktiv unterscheidbaren Atomarten (bis 7) gelangen (s. Tab. 4, S. 20 f.). Bei 3., d. h. bei der erst seit 1934 bekannten Positronenumwandlung, verwandelt sich das radioaktive Element in ein ihm im periodischen System direkt vorangehendes Element; es findet also eine Verschiebung um 1 Spalte nach links statt. Diese 3. Umwandlungsart ist bisher nur bei künstlich hergestellten Radioelementen beobachtet worden.

4. Diese Isotopen Atomarten oder Isotope zeigen trotz der bis zu 12 Einheiten betragenden Atomgewichtsunterschiede in ihren meisten Eigenschaften eine so weitgehende Übereinstimmung (s. Tab. 4, S. 19 ff.), daß es kaum möglich ist, ein Gemisch solcher Isotope durch die üblichen Trennungsmethoden in die Bestandteile zu zerlegen, solange als man nicht zu niedrigen Atomgewichten übergeht. Diese Erscheinung wurde zunächst bei den Radioelementen festgestellt, die meist in unwägbaren Mengen vorkommen; sie konnte dann auch bei den in wägbaren Mengen zugänglichen Endprodukten der radioaktiven Reihen durch direkte Atomgewichtsbestimmungen (O. Hönigschmid, Th. W. Richards u. a.) nachgewiesen werden. Trotz der verschiedenen Atomgewichte ist nicht nur das ganze qualitativ-chemische Verhalten der Blei-

**Tabelle 3. Die natürlichen radioaktiven Elemente.**

Element	Ordnungszahl	Massenzahl	Halbwertszeit T	Art der Umwandlung	R <sub>α</sub> (bei 15°) in Luft in cm	Absorption	
						β- Strahlen	γ- Strahlen
						μ cm <sup>-1</sup> Al	μ cm <sup>-1</sup> Pb
Uran I	92	238	4·4 · 10 <sup>8</sup> a	α	2·70	—	—
Uran X <sub>1</sub>	90	234	24·5 d	β	—	462	2·3
Uran X <sub>2</sub>	91	234	1·14 m	β	—	18	0·72
Uran II	92	234	3 · 10 <sup>8</sup> a	α	3·2	—	—
Ionium	90	230	8·3 · 10 <sup>4</sup> a	α	3·19	—	—
Radium	88	226	1590 a	α	3·89	312	—
Radon	86	222	3·825 d	α	4·12	—	—
Radium A	84	218	3·05 m	α	4·72	—	—
Radium B	82	214	26·8 m	β	—	13, 80, 890	46; 4·6; 1·5
Radium C	83	214	19·7 m	α, β	4·1	13 u. 50	0·54
Radium C'	84	214	10 <sup>10</sup> sec	α	6·96	—	—
Radium C''	81	210	1·32 m	β	—	19	—
Radium D	82	210	22 a	β	—	5500	—
Radium E	83	210	5·0 d	β	—	45·5	—
Ra F (Polon.)	84	210	140 d	α	3·87	—	—
Radium G	82	206	stabil	—	—	—	—
Actinuran	92	235	4·10 <sup>8</sup> a	α	?	—	—
Uran Y	90	231	24·6 h	β	—	ca. 900	—
Protactinium	91	231	3·2 · 10 <sup>4</sup> a	α	3·67	126	—
Actinium	89	227	13·5 a	β	—	?	—
Radioactin.	90	227	18·9 d	α	4·68	175	—
Actinium X	88	223	11·2 d	α	4·37	?	—
Actinon	86	219	3·92 s	α	5·79	—	—
Actinium A	84	215	0·002 s	α	6·58	—	—
Actinium B	82	211	36·0 m	β	—	ca. 1000	—
Actinium C	83	211	2·16 m	α, β	5·51	—	—
Actinium C'	84	211	ca. 5 · 10 <sup>10</sup> s	α	(6·5)	—	—
Actinium C''	81	207	4·76 m	β	—	29	1·8 bis 4·2
Actinium D	82	207	stabil	—	—	—	—
Thorium	90	232	1·8 · 10 <sup>10</sup> a	α	2·6	—	—
Mesothor 1	88	228	6·7 a	β	—	?	—
Mesothor 2	89	228	6·13 h	β	—	20 bis 40	11·3; 2·8;
Radiothor	90	228	1·90 a	α	4·02	420	— [0·7
Thor X	88	224	3·64 p	α	4·35	—	—
Thoron	86	220	54·5 s	α	5·06	—	—
Thor A	84	216	0·14 s	α	5·68	—	—
Thor B	82	212	10·6 h	β	—	153	—
Thor C	83	212	60·5 m	α, β	4·78	14·4	—
Thor C'	84	212	10 <sup>-11</sup> s	α	8·62	—	—
Thor C''	81	208	3·1 m	β	—	21·5	0·46
Thor D	82	208	stabil	—	—	—	—
Kallium	19	—	7·5 · 10 <sup>11</sup> a	β	—	49; 74	0·50
Rubidium	37	—	—	β	—	900; 190	—
Samarium	62	—	1·2 · 10 <sup>12</sup> a	α	1·13	—	—

arten völlig gleich, sondern es ist auch das Atomvolumen, die molare Löslichkeit der Salze, das elektro-chemische Normalpotential u. a. nicht unterscheidbar gewesen. Die Übereinstimmung in diesen Eigenschaften und die Verschiedenheit der Atomgewichte der Isotope ergibt im Einklang mit der Erfahrung eine Verschiedenheit der Dichte im festen Zustande, der Dichte gesättigter Lösungen der Salze usw. Auch die radioaktiven Eigenschaften (vor allem die Lebensdauer) der Isotope sind verschieden.

Die Frage, ob die Erscheinung der Isotope auch bei unradioaktiven Elementen auftritt (F. Soddy 1910), wurde durch Versuche mit Methoden beantwortet, bei denen die Massenunterschiede der Isotope in die Erscheinung treten. Die bedeutsamsten Ergebnisse hat die Methode der Kanalstrahlen- bzw. Anodenstrahlenanalyse gezeitigt. Diese beruht darauf, daß man die in einer Entladungsröhre entstehenden positiv geladenen, schnell bewegten Atome, Molekeln oder Atomgruppen nacheinander durch ein elektrisches und ein magnetisches Feld von ihrer geradlinigen Bahn ablenkt. Die Größe dieser Ablenkung hängt von dem Verhältnis der Ladung zur Masse der Atome ab, und da letztere bei den Atomen isotoper Elemente verschieden ist, gelingen Trennung und Nachweis der Isotope desselben Elements. Mit diesem „Massenspektrographen“ hat F. W. Aston (1920) gezeigt, daß die Isotope eine sehr verbreitete Erscheinung ist, und daß zahlreiche Elemente keine „Reinelemente“, sondern „Mischelemente“ sind, die sich aus mehreren Atomarten mit verschiedenen Atomgewichten zusammensetzen. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die bisherigen, hauptsächlich von Aston bei unradioaktiven Elementen massenspektrographisch festgestellten Isotope, sowie auch die radioaktiven Isotope. Dabei sind alle bisher bekannten Isotopen nach ihren auf ganze Zahlen (Massenzahlen) abgerundeten Atomgewichten in 4 Reihen angeordnet:  $4n$ ,  $(4n + 1)$ ,  $(4n + 2)$  und  $(4n + 3)$ , wo  $n$  eine ganze Zahl bedeutet, welche mit 0 bzw. 1 beginnt.

In der Tab. 4 sind bei H, C, N und O Isotope angegeben; diese sind zuerst nicht durch die Massenspektrometrie, sondern aus den entsprechenden Bandenspektren erschlossen [F. W. GIAUQUE und H. L. JOHNSTON (1929) u. a.]. Bereits früher war der spektralanalytische Nachweis von Isotopen gelungen, aber nur in Fällen, wo die Massenspektrometrie ihr Vorhandensein gelehrt hatte, so bei dem auf Schwingungen der Molekeln beruhenden Teil der Bandenspektren bei Cl in HCl, bei B in BO, bei Si in SiN, bei Cu in CuF, CuCl, CuBr und CuJ, bei Pb in PbO; bei dem auf Rotationen der Molekeln beruhenden Anteil der Bandenspektren bei B in BO, bei Cu in CuH und bei Mg in MgH (besonders R. MULLIKEN). Auf massenspektrometrischem Wege können noch Isotope festgestellt werden, deren Konzentration etwa  $1/30$  des häufigsten isotopen Elements ausmacht. Durch die verfeinerte Untersuchung der Bandenspektren konnten noch seltenere Isotope Beimengungen nachgewiesen werden. So beträgt das Häufigkeitsverhältnis der Isotopen  $^{16}\text{O}$  zu  $^{17}\text{O}$  zu  $^{18}\text{O}$   $630 (\pm 20) : 1 : 0.2$  nach R. MECKE und W. H. J. CHILDS (1931).

**Tabelle 4. Isotope Bestandteile der Elemente<sup>1)</sup>.**

Ord- nungs- zahl	Symbol	Massenzahl der Atomarten <sup>2)</sup>				Verbin- dungs- gew. <sup>3)</sup>
		4 n	(4 n + 1)	(4 n + 2)	(4 n + 3)	
0	Nn		1			1-0090
1	H		1 <sup>a</sup>	2 <sup>b</sup>	3 <sup>c</sup>	1-0078
2	He	4 <sup>a</sup>			3	4-002
3	Li	8*	(5)	6 <sup>b</sup>	7 <sup>a</sup>	6-940
4	Be	(8)	9 <sup>a</sup>	(10)		9-02
5	B	12*	9+	10 <sup>b</sup>	11 <sup>a</sup>	10-82
6	C	12 <sup>a</sup>	13 <sup>b</sup>	14*	11+	12-00
7	N	16*	13+	14 <sup>a</sup>	15 <sup>b</sup>	14-008
8	O	16 <sup>a</sup>	17 <sup>c</sup>	18 <sup>b</sup>	15+	16-0000
9	F	20*	17+		19	19-00
10	Ne	20 <sup>a</sup>	21 <sup>b</sup>	22 <sup>b</sup>	23*	20-183
11	Na	24*		22+	23 <sup>a</sup>	22-997
12	Mg	24 <sup>a</sup>	25 <sup>b</sup>	26 <sup>c</sup>	27*	24-32
13	Al	28*		26+	27 <sup>a</sup>	26-97
14	Si	28 <sup>a</sup>	29 <sup>c</sup>	30 <sup>c</sup>	27+; 31*	28-06
15	P	32*		30+	31 <sup>a</sup>	31-02
16	S	32 <sup>a</sup>	33 <sup>c</sup>	34 <sup>b</sup>		32-06
17	Cl	(36*)	37 <sup>b</sup>	34+	35 <sup>a</sup>	35-457
18	Ar	36 <sup>b</sup> ; 40 <sup>a</sup>	41*	38 <sup>c</sup>		39-944
19	K	40 <sup>c</sup>	41 <sup>b</sup>	42*	39 <sup>a</sup>	39-096
20	Ca	40 <sup>a</sup> ; 44 <sup>b</sup>	45*	42 <sup>c</sup>	43 <sup>d</sup>	40-08
21	Sc	44+	45 <sup>a</sup>			45-10
22	Ti	48 <sup>a</sup>	49 <sup>c</sup>			47-90
23	V	52*		46 <sup>b</sup> ; 50 <sup>d</sup>	47 <sup>c</sup>	47-90
24	Cr	52 <sup>a</sup>	53 <sup>b</sup>		51 <sup>a</sup>	50-95
25	Mn	56*		50 <sup>c</sup> ; 54 <sup>d</sup>		52-01
26	Fe	56 <sup>a</sup>	57 <sup>c</sup>		55 <sup>a</sup>	54-93
27	Co		(57)	54 <sup>b</sup> ; 58 <sup>d</sup>	59 <sup>a</sup>	55-84
28	Ni	60 <sup>b</sup> ; 64 <sup>d</sup>	61 <sup>c</sup>	(54); 58 <sup>a</sup> ; 62 <sup>c</sup>		58-69
29	Cu		65 <sup>b</sup>	(66*)	63 <sup>a</sup>	63-57
30	Zn	64 <sup>a</sup> ; 68 <sup>c</sup>	(65); (69)	66 <sup>b</sup> ; 70 <sup>e</sup>	(63); 67 <sup>d</sup>	65-38
31	Ga		69 <sup>a</sup>		71 <sup>b</sup> (63)	69-72
32	Ge	72 <sup>b</sup> ; 76 <sup>f</sup>	73 <sup>d</sup> ; (77)	70 <sup>c</sup> ; 74 <sup>a</sup>	(71); (75)	72-60
33	As	76*			75 <sup>a</sup>	74-91
34	Se	76 <sup>c</sup> ; 80 <sup>a</sup>	77 <sup>e</sup>	74 <sup>f</sup> ; 78 <sup>b</sup>		73-96
35	Br	(80*)	81 <sup>b</sup>	(82*)	79 <sup>a</sup>	79-916
36	Kr	80 <sup>e</sup> ; 84 <sup>a</sup>		78 <sup>f</sup> ; 82 <sup>c</sup> ; 86 <sup>b</sup>	83 <sup>d</sup>	83-7

<sup>1)</sup> Die mit einem \* versehenen Isotope sind radioaktive  $\beta$ -Strahler, die mit einem + versehenen Isotope sind radioaktive Positronenstrahler und die mit einem x versehenen Isotope sind radioaktive  $\alpha$ -Strahler.

<sup>2)</sup> Der Anteil eines Isotops in einem Mischelement ist durch die Indices a, b, c... in abnehmender Reihe angedeutet. Die noch unsicheren Isotope sind eingeklammert angegeben.

<sup>3)</sup> D. h. mittleres Atomgewicht des in der Natur vorkommenden Isotopengemisches in Übereinstimmung mit Tab. 2 (vgl. auch Tab. 7).

Ord- nungs- zahl	Symbol	Massenzahl der Atomarten				Verbin- dungs- gew.
		4 n	(4 n + 1)	(4 n + 2)	(4 n + 3)	
37	Rb		85 <sup>a</sup>		87 <sup>b</sup>	85.44
38	Sr	84 <sup>d</sup> ; 88 <sup>a</sup>		86 <sup>b</sup>	87 <sup>c</sup>	87.63
39	Y		89 <sup>a</sup>			88.92
40	Zr	92 <sup>b</sup> ; 96 <sup>c</sup>		90 <sup>a</sup> ; 94 <sup>c</sup>	91 <sup>d</sup>	91.22
41	Nb		93 <sup>a</sup>			92.91
42	Mo	92 <sup>a</sup> ; 96 <sup>b</sup> ; 100 <sup>f</sup>	97 <sup>g</sup>	94 <sup>c</sup> ; 98 <sup>a</sup> ; 102 <sup>h</sup>	95 <sup>e</sup>	96.0
44	Ru	96 <sup>f</sup> ; 100 <sup>d</sup> ; 104 <sup>c</sup>	101 <sup>b</sup>	(98); 102 <sup>a</sup>	99 <sup>c</sup>	101.7
45	Rh				103 <sup>a</sup>	102.91
46	Pd	104; 108	105	102; 106; 110		106.7
47	Ag	(108*)	109 <sup>b</sup>	(110*)	107 <sup>a</sup>	107.880
48	Cd	108 <sup>b</sup> ; 112 <sup>b</sup> ; 116 <sup>f</sup>	113 <sup>e</sup>	106 <sup>g</sup> ; 110 <sup>c</sup> ; 114 <sup>a</sup> ; (118)	111 <sup>d</sup>	112.41
49	In		113 <sup>b</sup>		115 <sup>a</sup>	114.76
50	Sn	112 <sup>h</sup> ; 116 <sup>c</sup> ; 120 <sup>a</sup> ; 124 <sup>f</sup>	117 <sup>e</sup>	114 <sup>i</sup> ; 118 <sup>b</sup> ; 122 <sup>g</sup>	115 <sup>k</sup> ; 119 <sup>d</sup>	118.70
51	Sb		121 <sup>a</sup>		123 <sup>b</sup>	121.76
52	Te	(120); 124 <sup>e</sup> ; 128 <sup>b</sup>	125 <sup>d</sup>	122 <sup>f</sup> ; 126 <sup>c</sup> ; 130 <sup>a</sup>	123 <sup>g</sup> ; (127)	127.61
53	J	128*			127 <sup>a</sup>	126.92
54	X	124 <sup>i</sup> ; 128 <sup>g</sup> ; 132 <sup>b</sup> ; 136 <sup>c</sup>	129 <sup>a</sup>	126 <sup>h</sup> ; 130 <sup>f</sup> ; 134 <sup>d</sup>	131 <sup>c</sup>	131.3
55	Cs		133 <sup>a</sup>			132.91
56	Ba	132 <sup>f</sup> ; 136 <sup>c</sup>	137 <sup>b</sup>	130 <sup>f</sup> ; 134 <sup>e</sup> ; 138 <sup>a</sup>	135 <sup>d</sup>	137.36
57	La	140*			139 <sup>a</sup>	138.92
58	Ce	136 <sup>c</sup> ; 140 <sup>a</sup>		138 <sup>c</sup> ; 142 <sup>b</sup>		140.13
59	Pr		141 <sup>a</sup>			140.92
60	Nd	144 <sup>b</sup> ; 144 <sup>g</sup> ; 148 <sup>c</sup> ; 152 <sup>a</sup>	145 <sup>e</sup>	142 <sup>a</sup> ; 146 <sup>c</sup>	143 <sup>d</sup>	144.27
62	Sm		149 <sup>d</sup>	150 <sup>f</sup> ; 154 <sup>b</sup>	147 <sup>c</sup>	150.43
63	Eu		153 <sup>b</sup>	154*	151 <sup>a</sup>	152.0
64	Gd	156 <sup>a</sup> ; 160 <sup>d</sup>	157 <sup>c</sup>	158 <sup>a</sup>	155 <sup>b</sup>	157.3
65	Tb				159 <sup>a</sup>	159.2
66	Dy	164 <sup>a</sup>	161 <sup>c</sup> ; 165*	162 <sup>b</sup>	163 <sup>b</sup>	162.46
67	Ho		165 <sup>a</sup>	166*		163.5
68	Er	168 <sup>b</sup>		166 <sup>a</sup> ; 170 <sup>d</sup>	167 <sup>c</sup>	165.2
69	Tm		169 <sup>a</sup>			169.4
70	Yb	172 <sup>b</sup> ; 176 <sup>d</sup>	173 <sup>c</sup>	174 <sup>a</sup>	171 <sup>e</sup>	173.04
71	Cp				175 <sup>a</sup>	175.0
72	Hf	176 <sup>c</sup> ; 180 <sup>a</sup>	177 <sup>c</sup> ; 181*	178 <sup>b</sup>	179 <sup>d</sup>	178.6
73	Ta		181 <sup>a</sup>	182*		181.4
74	W	184 <sup>a</sup>		182 <sup>c</sup> ; 186 <sup>b</sup>	183 <sup>d</sup>	184.0
75	Re		185 <sup>b</sup>		187 <sup>a</sup>	186.31
76	Os	188 <sup>d</sup> ; 192 <sup>a</sup>	189 <sup>c</sup>	186 <sup>e</sup> ; 190 <sup>b</sup>	187 <sup>f</sup>	191.5
77	Ir		193 <sup>a</sup>		191 <sup>b</sup>	193.1
78	Pt	192 <sup>c</sup> ; 196 <sup>c</sup>		194 <sup>b</sup> ; 198 <sup>d</sup>	195 <sup>a</sup>	195.23
79	Au		197 <sup>a</sup>	(198*)		197.2
80	Hg	196 <sup>g</sup> ; 200 <sup>b</sup> ; 204 <sup>f</sup>	(197); 201 <sup>c</sup>	198 <sup>d</sup> ; 202 <sup>a</sup>	199 <sup>c</sup> ; 203 <sup>h</sup>	200.61
81	Tl	208*	205 <sup>a</sup>	210*	203 <sup>b</sup> ; 207*	204.39

Ordnungszahl	Symbol	Massenzahl der Atomarten				Verbindungsgew.
		4 n	(4 n + 1)	(4 n + 2)	(4 n + 3)	
82	Pb	204 <sup>d</sup> ; 208 <sup>a</sup> ; 212*	(209); (205)	206 <sup>b</sup> ; 210*; 214*	(203); 207 <sup>c</sup> ; 211*	207-22
83	Bi	212* ×	209 <sup>a</sup>	210* <sup>b</sup> ; 214* ×	211* ×	209-00
84	Po	212 ×; 216 ×		210 ×; 214 ×; 218 ×	211 ×; 215 ×	
86	Rn	220 ×		222 ×	219 ×	222
88	Ra	224 ×; 228*	229*	226 <sup>a</sup> ×	223 ×	225-97
89	Ac	228*	229*		227*	
90	Th	228 ×; 232 <sup>a</sup> ×	229; 233*	230 ×; 234*	227 ×; 231*; 235*	232-12
91	Pa		233*	234*	231 <sup>a</sup> ×; 235*	
92	U		233	234 ×; 238 <sup>a</sup> ×	235 <sup>b</sup> ×; 239*	238-14

Der Nachweis eines H-Isotopes <sup>2</sup>H<sup>1</sup>) ist durch bandenspektroskopische Untersuchungen von H. C. Urey, F. G. Brickwedde und G. M. Murphy (1932) behauptet und massenspektrographisch durch W. Bleakney (1932) bestätigt worden. Im Anschluß an Beobachtungen von Urey und E. W. Washburn (1933) hat G. N. Lewis den Unterschied in der Überspannung bei den beiden H-Isotopen verwendet, um durch entsprechende Lenkung der Elektrolyse das <sup>2</sup>H-Isotop zu isolieren. So konnte ein nur <sup>2</sup>H enthaltendes Wasser von größerer Dichte, niedrigerem Brechungsvermögen, höherer Schmelz- und Siede-Temperatur (3 · 83 bzw. 101 · 42°) gewonnen werden. Dieses Wasser wird als reines „schweres Wasser“ bezeichnet; seine Mischungen mit gewöhnlichem Wasser gelten vielfach auch als schweres Wasser. Für <sup>2</sup>H wird von den Entdeckern der Name „Deuterium“ und für den Kern von <sup>2</sup>H der Name „Deut(er)on“ verwendet. Rutherford gebraucht aber für <sup>2</sup>H die Bezeichnung „Diplogen“ und für den Kern von <sup>2</sup>H „Diplon“. Als Symbol wird neben <sup>2</sup>H übereinstimmend D verwendet. Seit der Entdeckung des „schweren“ Wassers sind bereits verschiedene andere Verbindungen hergestellt worden, welche <sup>2</sup>H an Stelle von <sup>1</sup>H enthalten. Das Isotop <sup>3</sup>H mit dem Symbol T (entsprechend „Tritium“ bzw. „Triplogen“) ist von Bleakney u. Mitarb. in <sup>2</sup>H massenspektroskopisch nachgewiesen worden, so daß sein Gehalt in gewöhnlichem Wasserstoff etwa 10<sup>-9</sup> und in gewöhnlichem H<sup>2</sup>O etwa 7 · 10<sup>-10</sup> ausmachen dürfte.

Somit stellt das bisherige „praktische Atomgewicht“ oder Verbindungsgewicht nur einen Mittelwert dar. So kommt das Ver-

<sup>1</sup>) Vgl. R. Frerichs: Das Wasserstoffisotop. Erg. d. ex. Naturwiss. Bd. 13, Berlin 1934. — L. Farkas: Das schwere Wasserstoffisotop, Naturwiss. 22 (1934) 614, 640, 658.

bindungsgewicht des Mg (24.32) so zustande, daß seine 3 Komponenten (24, 25, 26) im Verhältnis 6 : 1 : 1 gemischt sind. Tabelle 4 zeigt ferner, daß die überwiegende Mehrzahl der Elemente aus Atomarten besteht, deren auf  $^{16}\text{O}$  bezogene Atomgewichte praktisch ganzzahlig sind, und daß die Elemente mit unganzzahligen Verbindungsgewichten, wie z. B. Cl 35.46, Isotopengemische sind; die zahlreichen ganzzahligen Atomgewichte in Tab. 2 aber rühren daher, daß viele Elemente praktisch Reinelemente sind. Der Nachweis von Isotopie bei gewöhnlichen Elementen macht auch verständlich, weshalb in mehreren Fällen die Reihenfolge der Atomgewichte im periodischen System gestört ist. Bei Ar 89.88 und K 89.10 erklärt sich diese Störung z. B. dadurch, daß Ar zum größten Teile aus den Isotopen 36.0 und 40.0, K aber zum größten Teile aus den Isotopen 89.0 und 41.0 besteht, und daß beim Ar die schwerere, beim K die leichtere Atomart überwiegt. Haben zwei chemisch ganz verschiedene Elemente gleiche Atomgewichte, z. B.  $^{40}\text{Ca}$  und  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{70}\text{Ge}$  und  $^{70}\text{Zn}$ , so nennt man sie Isobare. Nach Aston wurden sie anfangs selten, aber mit Verfeinerung der Massenspektrometrie immer zahlreicher gefunden. Von den Massen 40, 96, 124, 130, 136 und (203) gibt es sogar drei Isobare. Die Existenz der Isotope beweist, daß das Atomgewicht unmöglich alle, vor allem nicht die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften der Elemente bestimmen kann, und daß an seine Stelle eine andere Größe, die Kernladung oder die dieser gleiche Elektronenzahl des neutralen Atoms gesetzt werden muß.

Die Anwendung magnetischer oder elektrischer und magnetischer Felder erlaubt die vollständige Isotopentrennung nur für sehr geringe Mengen; gelungen ist so (1934) M. L. Oliphant, E. S. Shire und B. M. Crowther eine Trennung der Li-Isotope und W. R. Smyth und L. H. Rumbaugh auch eine Trennung der K-Isotope.

Mit anderen Methoden hat man schon früher bei einigen Elementen bzw. Verbindungen eine deutliche Verschiebung des Mischungsverhältnisses der Isotope erzielt. So erreichte W. D. Harkins durch fraktionierte Diffusion von Salzsäuregas Fraktionen, die sich um  $\frac{1}{1000}$  ihres Atomgewichtes unterschieden; dieses Verfahren hat G. Hertz so weit verbessert, daß ihm die weitgehende Abtrennung des  $^{20}\text{Ne}$ -Isotops (1932) und des  $^3\text{H}$ -Isotops (1933) gelungen ist. So haben auch Wooldridge und Smythe (1936)  $^{13}\text{C}^1\text{H}^4$  bis auf 16% (aus 1%) und  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  bis auf 6% (aus 0.6%) angereichert.

Unter Ausnutzung der verschiedenen Verdampfungsgeschwindigkeit arbeiteten J. N. Brönsted und G. v. Hevesy (1920) eine Methode der fraktionierten Destillation im hohen Vakuum aus, bei der die Unterschiede der Molekulargeschwindigkeiten zwischen den schneller verdampfenden leichten und den schwereren Atomarten benutzt werden. Aus gewöhnlichem Quecksilber konnten Fraktionen erhalten werden, die in der Dichte Unterschiede bis zu  $\frac{1}{1000}$  aufwiesen; Egerton und Lee erhielten aus Zink Fraktionen mit dem gleichen Dichteunterschied. Bemerkenswert ist noch, daß die

Atomgewichte von irdischem und meteorischem Si, Cl, Fe, Co, Ni innerhalb der Fehlergrenzen der jeweilig angewandten Methode, die  $\frac{1}{10000}$  bis  $\frac{3}{10000}$ , bei Cl  $\frac{1}{200000}$  (W. D. Harkins) betragen, identisch sind.

Bei der künstlichen Herstellung von Isotopen durch Neutronen-anlagerung (S. 28) hat sich ein von L. Szilard und T. A. Chalmers (1934) angegebenes Verfahren der chemischen Isotopentrennung bewährt: der Neutronenbestrahlung wird eine solche Verbindung des umwandelbaren Elements ausgesetzt, welche mit dem als freies Atom entstehenden Isotop keinen Atomaustausch aufweist, so bei den Halogenen unionisierte organische Halogenverbindungen, z. B. Halogenalkyle; oder auch unorganische Komplexverbindungen, z. B. Alkali-Jodat. Die durch Neutronenaufnahme gebildeten Radiohalogenatome liegen als negative Halogenionen vor; sie sind mit  $\text{Ag}^+$  fällbar, wie auch mit Wasser auslaugbar, oder auch von Adsorbentien, z. B. feinverteiltem C, adsorbierbar.

### C. Der Bau der Atomkerne.

1. Das Potentialnapfmodell. Das Rutherford'sche Atomkernmodell war 1911 auf Grund der experimentellen Ergebnisse der Streuung von  $\alpha$ -Teilchen durch Materie entstanden (vgl. S. 6f.), wobei für die Abstoßung zwischen dem positiven Atomkern und dem  $\alpha$ -Teilchen das Coulombsche Gesetz mit Erfolg bei schweren Atomen zugrunde gelegt werden konnte. Bei der Untersuchung des Zusammenstoßes von  $\alpha$ -Teilchen mit den Atomkernen leichterer Elemente ergeben sich Abweichungen von einer coulombmäßigen Wechselwirkung. Solche anomale Ablenkungen der  $\alpha$ -Teilchen wurden besonders bei Mg und Al verfolgt. Bei Annahme eines komplizierteren Aufbaues dieses Atomkerns und einer Verschiebung der Kernbestandteile (einer Polarisierung) im elektrischen Felde der stoßenden  $\alpha$ -Teilchen ergäben sich Anziehungskräfte zwischen dem gestoßenen Atomkerne und dem  $\alpha$ -Teilchen, wodurch diese anomale  $\alpha$ -Teilchenstreuung deutbar wäre (P. Debye u. W. Hardmeier 1926). Auch das nachstehend beschriebene Potentialmodell des Atomkerns läßt die anomale Streuung bei leichteren Elementen verstehen.

Der älteren, auf dem Boden der klassischen Mechanik stehenden Atomtheorie bereitete die Aussendung von  $\alpha$ -Teilchen aus Atomkernen große Schwierigkeiten, da auf Grund der Ergebnisse der von E. Rutherford mit  $\alpha$ -Teilchen durchgeführten Streuversuche die aus dem Atomkerne beim Radiozerfall austretenden  $\alpha$ -Teilchen sich ursprünglich im Atomkerne in einem tiefen Potentialnapf befinden und folglich eine hohe Potentialschwelle überwinden müssen. So ist nach den Streuungsversuchen das Coulombsche Abstoßungspotential bei Au und U für Entfernungen von etwa  $3.8 \times 10^{-12}$  cm noch normal; aus der kinetischen Energie der beim Radiozerfall von U freiwerdenden  $\alpha$ -Teilchen läßt sich aber für den Atomkern von U eine größere Abmessung berechnen, nämlich mindestens  $6.5 \times 10^{-13}$  cm. Diese Schwierigkeiten vermeldet die neue Wellenmechanik,

da sie einem Teilchen gestattet, eine noch so hohe Potentialschwelle zu überwinden [G. Gamow (1928); R. W. Gurney u. E. U. Condon (1929)]. Dabei entweicht das  $\alpha$ -Teilchen mit einer Energie aus der Potentialschwelle, welche durch seine Gesamtenergie in dieser Schwelle bestimmt wird. Aus der Durchlässigkeit dieser Potentialschwelle für  $\alpha$ -Teilchen gegebener Energie läßt sich die empirisch seit 1911 bekannte Beziehung (H. Geiger und J. M. Nuttall; R. Swinne) zwischen der Zerfallskonstante eines  $\alpha$ -Strahlers und der  $\alpha$ -Teilchengeschwindigkeit ableiten.

Fig. 1 gibt ein schematisches Bild des Potentialverlaufes des Atomkernes, indem für Kernabstände  $r < r_0$  („Kernradius“) das

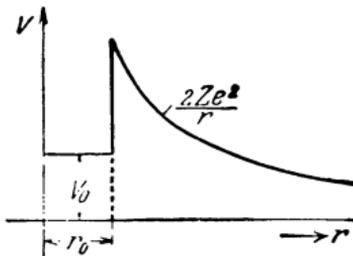


Fig. 1.

Atomkernpotentialverlauf.

Potential  $V$  constant gleich  $V_0$  ist, während für Abstände  $r > r_0$   $V = 2Ze^2/r$ , entsprechend der coulombmäßigen Wechselwirkung. Die Potentialschwelle ergibt sich bei  $U$  etwa gleich  $30 \cdot 10^6$  eV.

2. Die künstliche Elementumwandlung. Erst 1919 gelang Rutherford der sichere experimentelle Nachweis einer künstlich hervorgerufenen Atomumwandlung bei Bestrahlung von N mit  $\alpha$ -Teilchen (von RaC); es werden dabei aus den N-Atomen

Protonen herausgeschossen, die mittels der von ihnen auf Zinksulfidschirmen erregten Szintillationen festgestellt wurden. Dieser Atomtrümmernachweis durch subjektive Lumineszenzbeobachtung wurde in den folgenden Jahren durch photographische Nebelspuraufnahmen und durch Zählung der Ionisierungsstöße mittels Spitzenzähler oder Zählrohre in Verstärkerschaltung ergänzt und vertieft. So gelang der Nachweis der Atomzertrümmerung durch  $\alpha$ -Teilchen sicher bei B, N, F, Na, Ma, Al und P, weniger sicher bei Ne, Si, S, Cl, A und K. (Vgl. Tabelle 5 in Chem.-Kal. 1935 III, S. 25.)

G. Kirsch und H. Petterson nahmen hier auf Grund ihrer Versuche und der photographischen Nebelspuraufnahmen von P. M. S. Blackett an, daß das aufprallende  $\alpha$ -Teilchen im getroffenen Atomkern stecken bleibt, während dieser ein Proton abgibt. Es findet also augenscheinlich Kernaufbau statt, d. h. eine Verschiebung im periodischen System um eine Stelle nach rechts, wobei die nachstehende Atomumwandlung mit einem Energieverlust gleich  $1.3 \cdot 10^6$  eV verläuft:  ${}^1_7\text{N} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{10}_8\text{O} + {}^1_1\text{H}$ ; die oberen Indices betreffen die Kernmasse, die unteren Indices aber die Kernladung. Bei diesem Atomzertrümmerungsaufbau entstehen bei N Protonen einer einzigen Geschwindigkeit, dgl. auch bei P. Verwickelter sind die Ergebnisse bei F und Al, indem die Protonen 3 bzw. 4 verschiedene diskrete Geschwindigkeiten aufweisen. Es entstehen augenscheinlich nicht nur die betreffenden stabilen neuen

Atomkerne nach Einfangen eines  $\alpha$ -Teilchens und Ausschleuderung eines Protons, sondern auch entsprechende angeregte Atomkerne, welche unter Energieaussendung ( $\gamma$ -Strahlen) in die stabileren Atomkerne übergehen (J. Chadwick, 1931).

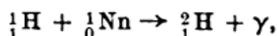
Natürlich sind die bei diesen Atomzertrümmerungen durch  $\alpha$ -Strahlen umgewandelten Mengen sehr klein, da die Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen zwischen den winzigen  $\alpha$ -Teilchen und Atomkernen sehr gering ist. Auf  $10^6$  vollständig absorbierte  $\alpha$ -Teilchen (von 7 cm Reichweite) kommen bei N etwa 20 und bei Al etwa 8 umgewandelte Atomkerne unter Protonenausschleuderung.

Die nähere Untersuchung der künstlich durch  $\alpha$ -Teilchen hervorgerufenen Atomumwandlungen hat eine weitere Art von Atomzertrümmerungen erkennen lassen, nämlich unter Neutronenausschleuderung. Über Neutron (Symbol Nn) vgl. S. 7 und 28. W. Bothe und H. Becker stellten die Erregung einer äußerst durchdringenden Strahlung bei der Bestrahlung von Li, Be, B, F, Mg und Al mittels  $\alpha$ -Strahlen fest, dabei mit relativ höchster Ausbeute bei Be und auch B (1930). Diese durch  $\alpha$ -Bestrahlung erzeugte durchdringende Strahlung ist zusammengesetzt aus einer elektromagnetischen  $\gamma$ - und einer korpuskularen Strahlung (Neutronstrahlen). J. Chadwick (1932) verglich nämlich die Geschwindigkeiten der von dieser Strahlung in H, He, Li, C, Luft und Ar erzeugten Rückstoßatome. Bei Gültigkeit der Erhaltungssätze des Impulses und der Energie folgt für das diese Rückstoßatome bildende Teilchen die Masse  $\approx 1$  (auf H = 1 bezogen) und die Ladung 0, wobei bei Be die Neutronengeschwindigkeit bis zu  $3.4 \cdot 10^9$  cm/sec reicht. Die zu einem Atom aufbau führende Atomzertrümmerungsgleichung lautet bei Be



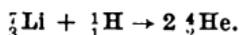
Die Ausbeute bei dieser durch  $\alpha$ -Teilchen bedingten, unter Neutronenausschleuderung verlaufenden Atomumwandlung ist von derselben Größenordnung wie bei Protonenausschleuderung, nämlich rund 1 :  $10^6$ .

Diese Neutronenstrahlen können beim Stoß auf Atomkerne auch Atomzertrümmerungen hervorrufen. Besonders häufig treten solche Atomzertrümmerungen beim Stoß von Neutronen auf N-Atome auf. Hierbei scheinen als Atomtrümmer  $\alpha$ -,  ${}^1_1\text{H}$ - und  ${}^2_1\text{H}$ -Teilchen vorzukommen. Unter 130 Zusammenstößen eines Neutrons mit einem N-Kern führten 30 zur N-Zertrümmerung. Auch O-Kerne, die durch  $\alpha$ -Teilchen nicht zertrümmerbar sind, werden durch Neutronenstrahlen mit fast so großer Ausbeute, wie N-Kerne, zertrümmert. Diese Ausbeuten weichen sehr stark von dem etwa 1000 : 1 betragenden Verhältnis der elastischen zu unelastischen (Kernzertrümmerungs-) Zusammenstößen bei  $\alpha$ -Teilchen ab (N. Feather 1932). Der einfachste Fall einer Atomumwandlung durch Neutronen ist die Reaktion



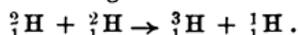
wobei  $\gamma$  hierbei ausgesandte  $\gamma$ -Strahlen bedeuten.

Damit eine Atomzertrümmerung durch schnelle Massenstrahlen eintritt, müssen diese den hohen Potentialwall überwinden, der den getroffenen Atomkern umgibt. Nach der wellenmechanischen Theorie ist dies für Teilchen geringerer Masse schon bei geringeren Energien zu erwarten als bei Teilchen größerer Masse. Dies haben J. D. Cockcroft und E. T. S. Walton (1932) bei Rutherford mit künstlich in Entladungsröhren erzeugten Protonen bestätigen können. So liefert Li bei Bestrahlung mit Protonen bei 120 kV Atomtrümmer, die als künstlich erzeugte  $\alpha$ -Teilchen anzusprechen sind. Deren Anzahl nimmt mit ansteigender Beschleunigungsspannung der Protonen sehr schnell zu und beträgt 1 Atomzertrümmerung von Li auf rund  $10^6$  H-Teilchen bei 250 kV. Man kann bei Li folgende Zertrümmerungsgleichung (Atomabbau) annehmen:

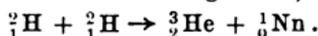


Ähnliche Versuche ergaben eine Zertrümmerbarkeit durch Protonen bis zu 400 kV genügend sicher bei Be, B, C, N, F. Bei Li konnte eine Zertrümmerbarkeit durch Protonen bis zu etwa 13 kV hinab beobachtet werden. Untersucht ist bereits bis etwa 1100 kV hinauf diese Zertrümmerbarkeit bei Li, B und Al; hierbei wird der bei Zertrümmerungen wirksame Kernquerschnitt dieser Atome oberhalb einer kritischen Protonenenergie konstant: etwa 300 kV bei Li, etwas höher bei B, oberhalb 800 kV bei Al (E. O. Lawrence).

Auch durch Bestrahlung mit Deutonen ( ${}^2\text{H}$ -Teilchen) genügend hoher Energie von 600 bis 1330 kV sind bei verschiedenen Elementen Zertrümmerungen nachgewiesen worden (E. O. Lawrence, M. St. Livingston und G. N. Lewis 1933). Als Atomtrümmer konnten einerseits  $\alpha$ -Teilchen bei Li, auch bei B erhalten werden, andererseits Protonen bei Li, B und C, ferner auch Neutronen bei Li und B, sowie  $\gamma$ -Strahlen bei Be, B und besonders bei C. Diese Versuche sind bis auf  $5 \cdot 10^6$  V-Deutonen erweitert worden. Interessant ist, daß beim Bestrahlen von  ${}^2\text{H}$ -Verbindungen (z. B. NaOD) mit Deutonen schon bei 5 kV eine Protonenaussendung mit einer Ausbeute von  $10^{-16}$  feststellbar ist (R. Döpel 1936). Bei 100-kV-Deutonen soll die Ausbeute  $1 \cdot 10^{-6}$ , bei 1000 kV schon  $10^{-3}$  betragen bei der Umwandlung

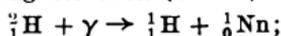


Weniger häufig werden Neutronen gebildet, entsprechend

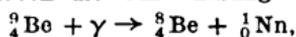


Immerhin ist diese Reaktion eine sehr reichliche künstliche Neutronenquelle (neben  ${}^2_1\text{H} + {}^7_3\text{Li} \rightarrow 2\,{}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{Nn}$ ).

Selbst durch Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlen genügend hoher Energie kann man gewisse Atome zertrümmern. Der einfachste Fall ist die Umkehrung der oben (S. 25 f.) aufgeführten Reaktion



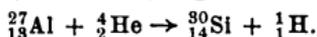
ferner ist hervorzuheben die Umwandlung



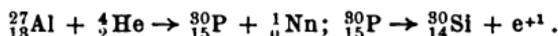
die nicht nur mit natürlichen  $\gamma$ -Strahlen, sondern auch mit sehr kurzwelligigen Röntgenstrahlen (besonders falls ihre Energie  $> 1.5 \cdot 10^6$  eV, aber noch  $< 2 \cdot 10^6$  eV entspricht) hervorrufbar ist.

3. Die künstlich erregte Radioaktivität<sup>1)</sup>. Bei den künstlichen Atomumwandlungen können nicht nur stabile, sondern auch instabile Isotope von Elementen gebildet werden (I. Curie und F. Joliot 1934). Ausgangspunkt dieser Entdeckung war die Beobachtung dieses Forscherpaares, daß bei der Atomumwandlung durch  $\alpha$ -Teilchen nicht nur Protonen oder Neutronen, sondern in gewissen Fällen auch positive bzw. positive und negative Elektronen entstehen können.

Bekanntlich kann Al durch  $\alpha$ -Teilchen unter Protonenaussendung zertrümmert werden nach der Gleichung

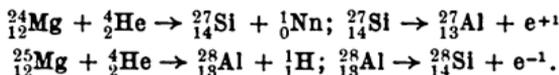


Außerdem erhält man aus Al auf  $10^6$   $\alpha$ -Teilchen 2 positive Elektronen. Dabei entstehen die Positronen ( $e^+$ ) nicht direkt aus Al, sondern aus einem P-Isotop, was aus chemischen Abtrennungsversuchen folgt, so daß folgende Gleichungen anzunehmen sind:



Diese Positronenaussendung hört nicht unmittelbar nach Entfernung des  $\alpha$ -Strahlers auf, sondern klingt exponentiell, wie bei den natürlichen Radioelementen ab; die Halbwertszeit T beträgt beim bestrahlten Al (Radiophosphor) 2.9 min.

Während also bei Al bei Bestrahlung mit  $\alpha$ -Teilchen ein instabiles Element entsteht, welches Positronen aussendet, liefert die Beschickung von Mg mit  $\alpha$ -Teilchen in gleicher Weise zwei Radioelemente. Das eine von diesen ist ein Positronenstrahler, das andere ein  $\beta$ -Strahler. Dies hängt mit dem Vorkommen mehrerer Isotopen beim Mg zusammen, indem folgende Reaktionen stattfinden:



Weitere Beispiele sind aus der Tabelle 5 zu entnehmen, wo die Positronenstrahler durch  $e^+$  und die  $\beta$ -Strahler durch  $e^-$  gekennzeichnet sind.

Auch die Bestrahlung mit Protonen oder mit Deutonen führt zu Positronenstrahlern oder zu  $\beta$ -Strahlern (vgl. Tab. 5, S. 29 ff.).

Die so durch Bestrahlung mit schnellen  $\alpha$ -Teilchen, Protonen oder Deutonen gebildeten instabilen Isotope gehören Elementen mit niedriger Ordnungszahl Z an, da die Energie der zertrümmernden Teilchen bei Atomen mit höheren Z-Werten nicht ausreicht, den Potentialwall dieser Atomkerne zu durchsetzen. Dies gelingt aber bei Bestrahlung mit Neutronen bei einer großen Anzahl von Elementen (47 von 68 damals untersuchten) nach E. Fermi (1934).

<sup>1)</sup> Vgl. K. Diebner u. E. Graßmann: Künstliche Radioaktivität, Physik. Z. 37 (1936) 359/83.

Die so erregte Radioaktivität ist aber nach der magnetischen Analyse eine  $\beta$ -Strahlung. Eine solche Erregung war bisher nicht zu erzielen bei H, Li, Be, B, C, N, O, Ca, Ni, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Sn, La, Ce, Ta, Re, Os, Tl, Hg, Pb und Bi, mit besonderer Stärke aber bei Al, Si, P, S, Cr, As, Br, Rh, Ag, J, Ir und U. Die bereits auf S. 7 f. erwähnte relativ große Anlagerungswahrscheinlichkeit langsamer Neutronen an gewisse Atomkerne hat F e r m i bei der näheren Untersuchung der künstlichen  $\beta$ -Strahler gefunden. Schaltet man H-haltige Stoffe zwischen die Neutronenquelle und die aktivierbare Schicht, so erzielt man eine Erhöhung der  $\beta$ -Strahlenausbeute auf 40 bei V, auf 30 bei Ag ( $T = 22$  s) bzw. auf 15 bei Ag ( $T = 2.3$  m), auf 15 bei Cu ( $T = 15$  m), bei Rh ( $T = 44$  m) und bei W, auf 5 bei J. Bei B, Y und Cd wird trotz anomal starker Neutronenabsorption keine Aktivierung erzielt; hier dürften stabile Isotope entstehen, während in den vorher erwähnten Fällen instabile Isotope gebildet werden. Bei der Neutronenlagerung an Atomkerne werden  $\gamma$ -Strahlen ausgesandt, deren Energiequanten von 2 bis etwa  $8 \cdot 10^6$  eV betragen.

Die in verschiedenen Fällen durchgeführte chemische Abtrennung des künstlich durch Neutronenbestrahlung gebildeten  $\beta$ -Strahlers läßt folgende 3 Hauptumwandlungen erkennen: a) Es entstehen  $\beta$ -strahlende Isotope durch Einfangung des Neutrons. b) Es weisen die  $\beta$ -Strahler eine um 1 geringere Ordnungszahl auf, vermutlich da nach Einfangung des Neutrons ein Proton ausgesandt wird. c) Es weisen die  $\beta$ -Strahler eine um 2 geringere Ordnungszahl auf, vermutlich da nach Einfangung des Neutrons ein  $\alpha$ -Teilchen ausgesandt wird. Verschiedene Beispiele sind aus der Tab. 5 zu entnehmen, wo diese  $\beta$ -Strahler durch e<sup>-</sup> gekennzeichnet sind. In diese Tabelle sind diejenigen künstlich hergestellten Radioelemente aufgenommen, deren Charakter einigermaßen geklärt ist. In verschiedenen Fällen, z. B. bei dem  $\beta$ -Strahler  $^{28}_{13}\text{Al}$ , sind mehrere Entstehungswege bekannt geworden. Dasselbe liegt auch beim  $\beta$ -Strahler  $^{24}_{11}\text{Na}$  vor, dessen  $\beta$ -Strahlen eine Höchstenergie gleich  $1,2 \cdot 10^6$  eV besitzen, und dessen  $\gamma$ -Strahlen  $5,5 \cdot 10^6$  eV entsprechen. Für seine künstliche Herstellung kommt nach E. O. Lawrence besonders die Bestrahlung von Na-Verbindungen mit Deutonen in Frage.

Von Belang ist, daß sogar bei den am Ende des Systems der Elemente stehenden Th und U durch Neutronenbestrahlung neue aktive Atomkerne gebildet werden können. Bei U sind mindestens 8 Radioelemente festgestellt, von welchen das mit  $T = 23$  min nach dem Einfluß zwischengeschalteten Paraffins augenscheinlich auf eine andere Umwandlung zurückgeht, als die mit  $T = 15$  sec, 2.2 min, 59 min, 3 d sowie die mit  $T = 40$  sec, 17 min und vielleicht auch das mit  $T = 12$  h. Die Untersuchung der chemischen Eigenschaften spricht dafür, daß mehrere chemisch trennbar sind. Die Radioelemente mit  $T = 2.2$  min, 17 min verhalten sich wie Ekare Z 93; die mit  $T = 59$  m, 12 h, 3 d aber wie Elemente der Ekaplatingruppe Z 94, Z 95 und Z 96. Alle diese zeigen somit Eigenschaften der

**Tabelle 5. Künstliche radioaktive Elemente.**

Radioelement	Strahlung	T	Entstehungsweg	
3 Li 8	e <sup>-</sup>	0.5 s	${}^7_3\text{Li} + {}^2_1\text{H} \rightarrow$	${}^8_3\text{Li} + {}^1_1\text{H}$
5 B 12	e <sup>-</sup>	0.02 s	${}^{11}_5\text{B} + {}^2_1\text{H} \rightarrow$	${}^{12}_5\text{B} + {}^1_1\text{H}$
6 C 11	e <sup>+</sup>	20.5 m	${}^{10}_6\text{B} + {}^2_1\text{H} \rightarrow$	${}^{11}_6\text{C} + {}^1_0\text{Nn}$
6 C 14	e <sup>-</sup>	1/4 a	${}^{14}_6\text{N} + {}^1_1\text{H} \rightarrow$	${}^{14}_6\text{C} + {}^4_2\text{He}$
			${}^{14}_6\text{N} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow$	${}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$
7 N 13	e <sup>+</sup>	10.3 m	${}^{10}_7\text{B} + {}^4_2\text{He} \rightarrow$	${}^{13}_7\text{N} + {}^1_0\text{Nn}$
			${}^{12}_6\text{C} + {}^2_1\text{H} \rightarrow$	${}^{13}_7\text{N} + {}^1_0\text{Nn}$
7 N 16	e <sup>-</sup>	10 s	${}^{12}_6\text{C} + {}^1_1\text{H} \rightarrow$	${}^{13}_7\text{N} + {}^1_0\text{Nn}$
			${}^{13}_6\text{C} + {}^1_1\text{H} \rightarrow$	${}^{13}_7\text{N} + {}^1_0\text{Nn}$
8 O 15	e <sup>+</sup>	2 m	${}^{15}_7\text{N} + {}^2_1\text{H} \rightarrow$	${}^{16}_8\text{O} + {}^1_1\text{H}$
			${}^{16}_8\text{O} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow$	${}^{16}_8\text{O} + {}^1_1\text{H}$
8 O 19	e <sup>-</sup>	40 s	${}^{19}_9\text{F} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow$	${}^{19}_8\text{O} + {}^4_2\text{He}$
9 F 17	e <sup>+</sup>	1.2 m	${}^{14}_9\text{F} + {}^2_1\text{H} \rightarrow$	${}^{15}_9\text{F} + {}^1_0\text{Nn}$
			${}^{16}_8\text{O} + {}^2_2\text{He} \rightarrow$	${}^{17}_9\text{F} + {}^1_1\text{Na}$
9 F 20	e <sup>-</sup>	12 s	${}^{19}_9\text{F} + {}^2_1\text{H} \rightarrow$	${}^{20}_9\text{F} + {}^1_0\text{Nn}$
10 Ne 23	e <sup>-</sup>	40 s	${}^{23}_{11}\text{Na} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow$	${}^{23}_{10}\text{Ne} + {}^1_1\text{H}$
			${}^{26}_{12}\text{Mg} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow$	${}^{26}_{10}\text{Ne} + {}^4_2\text{He}$
11 Na 22	e <sup>+</sup>	9 m	${}^{19}_9\text{F} + {}^4_2\text{He} \rightarrow$	${}^{22}_{11}\text{Na} + {}^1_0\text{Nn}$
			${}^{24}_{12}\text{Mg} + {}^2_1\text{H} \rightarrow$	${}^{22}_{11}\text{Na} + {}^4_2\text{He}$
11 Na 24	e <sup>-</sup>	15 h	${}^{26}_{12}\text{Mg} + {}^2_1\text{H} \rightarrow$	${}^{24}_{11}\text{Na} + {}^4_2\text{He}$
			${}^{24}_{12}\text{Mg} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow$	${}^{24}_{11}\text{Na} + {}^1_1\text{H}$
			${}^{27}_{13}\text{Al} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow$	${}^{24}_{11}\text{Na} + {}^4_2\text{He}$
			${}^{23}_{11}\text{Na} + {}^2_1\text{H} \rightarrow$	${}^{24}_{11}\text{Na} + {}^1_1\text{H}$
12 Mg 27	e <sup>-</sup>	10 m	${}^{23}_{11}\text{Na} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow$	${}^{24}_{11}\text{Na} + {}^1_1\text{H}$
			${}^{27}_{13}\text{Al} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow$	${}^{27}_{12}\text{Mg} + {}^1_1\text{H}$
13 Al 26	e <sup>+</sup>	7 s	${}^{26}_{13}\text{Mg} + {}^2_1\text{H} \rightarrow$	${}^{26}_{12}\text{Mg} + {}^1_1\text{H}$
13 Al 28	e <sup>-</sup>	2.3 m	${}^{23}_{11}\text{Na} + {}^4_2\text{He} \rightarrow$	${}^{26}_{13}\text{Al} + {}^1_0\text{Nn}$
			${}^{25}_{12}\text{Mg} + {}^4_2\text{He} \rightarrow$	${}^{28}_{13}\text{Al} + {}^1_1\text{H}$
			${}^{27}_{12}\text{Al} + {}^2_1\text{H} \rightarrow$	${}^{28}_{13}\text{Al} + {}^1_1\text{H}$
			${}^{28}_{13}\text{Al} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow$	${}^{28}_{13}\text{Al} + {}^1_1\text{H}$
14 Si 27	e <sup>+</sup>	6.7 m	${}^{14}_{14}\text{Si} + {}^0_0\text{Nn} \rightarrow$	${}^{13}_{14}\text{Al} + {}^4_2\text{He}$
			${}^{31}_{15}\text{P} + {}^0_0\text{Nn} \rightarrow$	${}^{27}_{14}\text{Si} + {}^4_2\text{He}$
14 S 31	e <sup>-</sup>	2.4 h	${}^{31}_{15}\text{P} + {}^2_1\text{H} \rightarrow$	${}^{31}_{14}\text{Si} + {}^1_1\text{H}$
			${}^{30}_{14}\text{Si} + {}^2_1\text{H} \rightarrow$	${}^{31}_{14}\text{Si} + {}^1_1\text{H}$
15 P 30	e <sup>+</sup>	2.9	${}^{27}_{13}\text{Al} + {}^4_2\text{He} \rightarrow$	${}^{30}_{15}\text{P} + {}^1_0\text{Nn}$
15 P 32	e <sup>-</sup>	14 d	${}^{29}_{13}\text{Si} + {}^4_2\text{He} \rightarrow$	${}^{32}_{15}\text{P} + {}^1_1\text{H}$
			${}^{32}_{14}\text{S} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow$	${}^{32}_{15}\text{P} + {}^1_1\text{H}$
			${}^{35}_{16}\text{Cl} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow$	${}^{32}_{15}\text{P} + {}^4_2\text{He}$
			${}^{31}_{15}\text{P} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow$	${}^{32}_{15}\text{P} + {}^2_2\text{He}$

Radioelement	Strahlung	T	Entstehungsweg
17 Cl 34	e <sup>+</sup>	40 m	$^{31}_{15}\text{P} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{34}_{17}\text{Cl} + ^1_0\text{Nn}$
17 Cl	e <sup>-</sup>	37 m	$\left\{ \begin{array}{l} ^{17}_{17}\text{Cl} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{17}_{17}\text{Cl} \\ ^{17}_{17}\text{Cl} + ^2_1\text{H} \rightarrow ^{17}_{17}\text{Cl} + ^1_1\text{H} \end{array} \right.$
18 Ar (41)	e <sup>-</sup>	110 m	$\left\{ \begin{array}{l} ^{18}_{18}\text{Ar} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{18}_{18}\text{Ar} \\ ^{18}_{18}\text{Ar} + ^2_1\text{H} \rightarrow ^{18}_{18}\text{Ar} + ^1_1\text{H} \end{array} \right.$
19 K 42	e <sup>-</sup>	16 h	$\left\{ \begin{array}{l} ^{41}_{19}\text{K} + ^2_1\text{H} \rightarrow ^{42}_{19}\text{K} + ^1_1\text{H} \\ ^{41}_{19}\text{K} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{42}_{19}\text{K} \\ ^{42}_{20}\text{Ca} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{42}_{19}\text{K} + ^1_1\text{H} \\ ^{45}_{21}\text{Sc} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{42}_{19}\text{K} + ^4_2\text{He} \\ ^{44}_{20}\text{Ca} + ^2_1\text{H} \rightarrow ^{42}_{19}\text{K} + ^4_2\text{He} \end{array} \right.$
20 Ca (45)	e <sup>-</sup>	4 h	$^{44}_{20}\text{Ca} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{45}_{20}\text{Ca}$
21 Sc 44	e <sup>+</sup>	3 h	$^{41}_{21}\text{K} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{44}_{21}\text{Sc} + ^1_0\text{Nn}$
23 V 52	e <sup>-</sup>	3.75 m	$\left\{ \begin{array}{l} ^{51}_{23}\text{V} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{52}_{23}\text{V} \\ ^{52}_{24}\text{Cr} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{52}_{23}\text{V} + ^1_1\text{H} \\ ^{55}_{25}\text{Mn} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{52}_{23}\text{V} + ^4_2\text{He} \\ ^{55}_{25}\text{Mn} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{56}_{25}\text{Mn} \\ ^{56}_{26}\text{Fe} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{56}_{25}\text{Mn} + ^1_1\text{H} \\ ^{59}_{27}\text{Co} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{56}_{25}\text{Mn} + ^4_2\text{He} \end{array} \right.$
25 Mn 56	e <sup>-</sup>	2.5 h	$\left\{ \begin{array}{l} ^{29}_{29}\text{Cu} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{29}_{29}\text{Cu} \\ ^{30}_{30}\text{Zn} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{29}_{29}\text{Cu} + ^1_1\text{H} \\ ^{29}_{29}\text{Cu} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{29}_{29}\text{Cu} \\ ^{29}_{29}\text{Cu} + ^2_1\text{H} \rightarrow ^{29}_{29}\text{Cu} + ^1_1\text{H} \\ ^{30}_{30}\text{Zn} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{29}_{29}\text{Cu} + ^1_1\text{H} \end{array} \right.$
29 Cu	e <sup>-</sup>	5 m	
	e <sup>-</sup>	12.8 h	
33 As 76	e <sup>-</sup>	26 h	$\left\{ \begin{array}{l} ^{75}_{33}\text{As} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{76}_{33}\text{As} \\ ^{83}_{34}\text{Se} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{83}_{33}\text{As} \end{array} \right.$
34 Se	e <sup>-</sup>	35 m	
35 Br	e <sup>-</sup>	81 m	$\left\{ \begin{array}{l} ^{35}_{35}\text{Br} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{35}_{35}\text{Br} \end{array} \right.$
		4.2 h	
40 Zr	e <sup>-</sup>	40 h	$^{40}_{40}\text{Zr} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{40}_{40}\text{Zr}$
43 Rh	e <sup>-</sup>	35 s	$\left\{ \begin{array}{l} ^{43}_{43}\text{Rh} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{43}_{43}\text{Rh} \end{array} \right.$
		3.8 m	
47 Ag	e <sup>-</sup>	22 s	$\left\{ \begin{array}{l} ^{47}_{47}\text{Ag} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{47}_{47}\text{Ag} \end{array} \right.$
		2.3 m	
49 In	e <sup>-</sup>	13 s	$\left\{ \begin{array}{l} ^{49}_{49}\text{In} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{49}_{49}\text{In} \end{array} \right.$
		54 m	
		3.5 h	
51 Sb	e <sup>-</sup>	2.5 d	$^{51}_{51}\text{Sb} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{51}_{51}\text{Sb}$
52 Te	e <sup>-</sup>	45 m	$^{52}_{52}\text{Te} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{52}_{52}\text{Te}$
53 J 128	e <sup>-</sup>	25 m	$\left\{ \begin{array}{l} ^{127}_{53}\text{J} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{128}_{53}\text{J} \\ ^{139}_{57}\text{La} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{140}_{57}\text{La} \end{array} \right.$
57 La 140	e <sup>-</sup>	1.9 d	
63 Eu 154	e <sup>-</sup>	9.2 h	$\left\{ \begin{array}{l} ^{153}_{63}\text{Eu} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{154}_{63}\text{Eu} \\ ^{164}_{66}\text{Dy} + ^1_0\text{Nn} \rightarrow ^{165}_{66}\text{Dy} \end{array} \right.$
66 Dy 165	e <sup>-</sup>	2.5 h	

Radioelement	Strahlung	T	Entstehungsweg
67 Ho 166	e <sup>-</sup>	35 h	${}^{165}_{67}\text{Ho} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow {}^{166}_{67}\text{Ho}$
73 Ta 182	e <sup>-</sup>	200 d	${}^{181}_{73}\text{Ta} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow {}^{182}_{73}\text{Ta}$
74 W	e <sup>-</sup>	24 h	${}^{74}\text{W} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow {}^{74}\text{W}$
75 Re	e <sup>-</sup>	20 h	${}^{75}\text{Re} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow {}^{75}\text{Re}$
77 Ir	e <sup>-</sup>	28 m	${}^{77}\text{Ir} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow {}^{77}\text{Ir}$
78 Pt	e <sup>+</sup>	8·5 h	${}^{78}\text{Pt} + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^{77}\text{Ir} + {}^4_2\text{He}$
			${}^{78}\text{Pt} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow {}^{78}\text{Pt}$
			${}^{78}\text{Pt} + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^{78}\text{Pt} + {}^1_1\text{H}$
78 Pt	e <sup>-</sup>	14·5 h	${}^{78}\text{Pt} + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^{78}\text{Pt} + {}^1_1\text{H}$
			${}^{78}\text{Pt} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow {}^{78}\text{Pt}$
79 Au	e <sup>-</sup>	2·7 d	${}^{79}\text{Au} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow {}^{79}\text{Au}$
81 Tl	e <sup>-</sup>	4 m	${}^{81}\text{Tl} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow {}^{81}\text{Tl}$
		97 m	
83 Bi 210	e <sup>-</sup>	5 d	${}^{209}_{83}\text{Bi} + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^{210}_{83}\text{Bi} + {}^1_1\text{H}$
88 Ra 229	e <sup>-</sup>	1 m	${}^{228}_{88}\text{Th} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow {}^{229}_{88}\text{Ra} + {}^4_2\text{He}$
89 Ac 232	e <sup>-</sup>	(12 m)	${}^{232}_{90}\text{Th} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow {}^{232}_{89}\text{Ac} + {}^1_1\text{H}$
90 Th 233	e <sup>-</sup>	25 m	${}^{232}_{90}\text{Th} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow {}^{233}_{90}\text{Th}$
90 Th 235	e <sup>-</sup>	4 m	${}^{234}_{90}\text{U} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow {}^{235}_{90}\text{Th} + {}^4_2\text{He}$
92 U 239	e <sup>-</sup>	10 s	${}^{238}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{Nn} \rightarrow {}^{239}_{92}\text{U}$

Transurane Z 93 bis vielleicht Z 96 (vgl. S. 49). Eine eindeutige Zuordnung aller dieser Radioelemente mehreren Umwandlungsreihen steht noch aus.

In der Tab. 5 sind die künstlich hergestellten Radioelemente mit aufgeführt. Sie sind im allgemeinen Positronenstrahler, falls ihr Atomgewicht kleiner ist, als das der stabilen Isotope, und  $\beta$ -Strahler, falls ihr Atomgewicht größer ist. Auch bei den natürlichen Radioelementen weisen die  $\beta$ -Strahler größere Atomgewichte auf, als die stabilen Isotope.

4. Der Atomkerndrall. Für das negative Elektron ist ein bestimmtes (mechanisches und magnetisches) Eigenmoment der Rotation anzunehmen (S. 5). Spektrale und magnetische Erfahrungen lassen bei gewissen Elektronenanordnungen (vgl. S. 43) resultierende magnetische Momente gleich Null folgern. Vollständig Analoges soll auch für die Atomkerne gelten [W. Pauli (1924)].

Es sind hier in erster Linie an Spektren gesammelte Erfahrungen, welche zu solchen Deutungen geführt haben. Erstens sind es die von symmetrisch gebauten Molekeln (mit gleichen Kernen) ausgehenden Bandenspektren (vgl. über Bandenspektren: Chem.-Tb. 1937, III, S. 388 ff.), welche in ihrer Feinstruktur bei bestimmten Fällen ( ${}^1\text{H}^2$ ,  ${}^2\text{H}^2$ ,  ${}^7\text{Li}^2$ ,  ${}^{14}\text{N}^2$ ,  $\text{F}^2$ ,  ${}^{31}\text{P}^2$ ,  $\text{Cl}^2$ ,  $\text{Na}^2$ ,  $\text{K}^2$ ,  $\text{Br}^2$ ,  $\text{J}^2$ ) Besonderheiten, speziell einen Intensitätswechsel, in der Folge der sog. Rotationslinien aufweisen, in anderen Fällen ( ${}^4\text{He}^2$ ,  ${}^{12}\text{C}^2$ ,

$^{16}\text{O}^2$ ,  $^{32}\text{S}^2$ ,  $^{80}\text{Se}^2$ ) aber nicht. Nach W. Heisenberg ist zur Deutung ein Moment gleich 0 bei Atomkernen der letzteren ( $^4\text{He}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$  und  $^{80}\text{Se}$ ), ein von 0 abweichender Wert aber bei denen der ersteren ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{14}\text{N}$  usw.) anzunehmen.

Der Intensitätswechsel bei dem auf Rotation der  $^1\text{H}^2$ -Molekel beruhenden Anteil ihres Bandenspektrums führte W. Heisenberg, sowie F. Hund (1927) zur Unterscheidung zweier  $^1\text{H}^2$ -Arten. Bei der einen  $^1\text{H}^2$ -Art sind die Eigenmomente der  $^1\text{H}$ -Kerne antiparallel (entgegengesetzt) gerichtet (Parawasserstoff), bei der anderen  $^1\text{H}^2$ -Art aber parallel (Orthowasserstoff). Die Molekeln des Parawasserstoffs rotieren nur mit geraden Rotationsquantenzahlen, die Molekeln des Orthowasserstoffs aber mit ungeraden. Den Orthowasserstoffmolekeln kommt ein dreimal so großes statistisches Gewicht zu wie den Parawasserstoffmolekeln. Die Deutung des Verlaufs der spezifischen Wärme von  $^1\text{H}^2$  bei tiefen Temperaturen gelang D. M. Dennison (1928) auf Grund dieser Anschauung und führte ihn zur Folgerung, daß von  $200^\circ$  abs. aufwärts das Verhältnis Parawasserstoff : Orthowasserstoff praktisch 1 : 3 ist. Unterhalb dieser Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten von Parawasserstoff. Diese Übergänge zwischen geraden und ungeraden Rotationsquantenzahlen sind nur infolge des magnetischen Moments und der dadurch bedingten Wechselwirkungsenergie möglich. Der experimentelle Nachweis gelang 1929 gleichzeitig A. Eucken (durch Messung der spezifischen Wärme) und besonders K. F. Bonhoeffer und P. Harteck (durch Messung der Wärmeleitfähigkeit). Bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs beträgt das Verhältnis der beiden  $^1\text{H}^2$ -Arten 99 : 1. Der direkte Nachweis des Vorhandenseins von 2 Wasserstoffmolekelarten mit verschiedenen Rotationsquantenzahlen in verschiedener Konzentration im flüssigen  $^1\text{H}^2$  wurde von J. C. Mc. Lennan u. J. H. Mc.Leod (1929) durch Untersuchung des Ramanspektrums geführt.

Es kann somit aus den Bandenspektren der Molekeln auf einen Wert des Eigenmoments des Atomkernes gleich Null oder auf einen von Null abweichenden Wert geschlossen werden. Im letzteren Falle können auch die Überfeinstrukturen der Serienspektren (vgl. über Serienspektren: Chem.-Tb. 1937 III, S. 379 ff.) der Atome herangezogen werden, um exaktere Angaben über das Kerneigenmoment  $i h/2\pi$  und das magnetische Kernmoment  $\mu$  zu machen (W. Pauli). Dies beruht auf der sog. magnetischen Überfeinstruktur, welche sich im Auftreten von Satelliten (Nebenlinien) infolge einer magnetischen Wechselwirkung der Elektronenhülle mit dem Atomkern zeigt. So fanden zuerst experimentell E. Back und S. Goudsmit (1927) bei Bi:  $i = 9/2$ . Außerdem zeigt sich ein weiterer Kerneinfluß in einer Verschiebung der entsprechenden Spektraltermine zusammengehörigen Isotope gegeneinander, auch beim Fehlen einer magnetischen Überfeinstruktur (H. Schüler). Eine ausreichende Deutung dieser Überfeinstruktur-Isotopenverschiebung bei schweren Elementen, wie z. B. Pb, steht noch aus.

Auch die verfeinerte Untersuchung von Molekularstrahlen im unhomogenen Magnetfelde ermöglicht die Messung magnetischer

Kernmomente (O. Stern, 1933), so vom Proton und vom Deuton, neuerdings auch von den Alkalimetallatomen  ${}^6\text{Li}$ ,  ${}^{41}\text{K}$ ,  ${}^{85}\text{Rb}$ ,  ${}^{87}\text{Rb}$ .

Ein weiterer Weg zum Nachweis eines Eigenmoments von Atomkernen folgt aus der wellenmechanischen Theorie der Streuung eines Teilchens beim Durchgang durch Materie (N. F. Mott, 1930). Hiernach sind noch vom Kerndrall abhängende wellenmechanische Interferenzen zu erwarten, falls die streuenden Kerne und die gestreuten Teilchen gleich sind. Die Versuche von J. Chadwick (1930) über die Streuung von  $\alpha$ -Teilchen in Helium zeigen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Bandenspektroskopie, daß der He-Kern (das  $\alpha$ -Teilchen) keinen Drall besitzt, und daß somit sein Kraftfeld genau kugelsymmetrisch ist. Ferner fand Chr. Gerthsen (1931) bei der Streuung von Protonen in  $\text{H}^2$  ein Verhalten, das einer Kerndrallquantenzahl  $i = 1/2$  beim Proton entspricht.

Die Tabelle 6 gibt eine Übersicht über das bisher festgestellte mechanische Kerneigenmoment, welches durch die Kerndrallquantenzahl  $i$  bestimmt wird, sowie über das magnetische Kernmoment  $\mu$ , gemessen in Kernmagnetonen. Ein Kernmagneton ist gleich dem 1840. Teil des Bohrschen Magnetons, d. h. von  $9 \cdot 21 \cdot 10^{-21}$  EME (vgl. auch Chem.-Kal. 1936 III, S. 535 ff.). Die Tabelle 6 lehrt, daß Isotope mit gerader Kernmassenzahl  $M$  einen geradzahligem  $i$ -Wert (0 oder 1) aufweisen, während für ungeradzahlige  $M$ -Werte halbzahlige  $i$ -Werte gefunden wurden ( $1/2$  bis  $7/2$ ).

5. Die Bausteine der Atomkerne. Die 0 gleichen Eigenmomente einzelner Kerne legen deren schalenförmigen Aufbau nahe, wobei jede abgeschlossene Anordnung der Kernbausteine eine solche Schale bilden sollte. Solche Kernmodelle sind zur Deutung verschiedener Erfahrungen von mehreren Seiten in Vorschlag gebracht: von Rutherford zur modellmäßigen Behandlung der radioaktiven Erscheinungen, von F. W. Aston zur Deutung des ungefähr gleichen Packeffekts gewisser Isotopen (so z. B. bei Kr, Sn, Sb) und von G. Beck (1928) zur Schaffung einer allgemeinen Systematik der Isotopenmannigfaltigkeit, wobei als Kernbausteine Protonen und Elektronen vermutet wurden.

Nach der Entdeckung des Neutrons sind analoge Kernaufbauschemata aus Neutronen und Protonen aufgestellt worden (z. B. Heisenberg 1932). Für die Elemente niedriger Ordnungszahl lassen sich so übersichtliche Schemata aufstellen, aber ein System aller bekannten Isotopen konnte so noch nicht abgeleitet werden. Der Ordnungszahl  $Z$  ist gleich die im Atomkern vorhandene Zahl  $n_1$  der Protonen, da ja diese die positive Kernladung nach Heisenberg bestimmen, während der Unterschied zwischen der Kernmassenzahl  $M$  und seiner Protonenzahl  $n_1$ , seine Neutronenzahl  $n_2$ , ergibt, da ja die Neutronen als neutrale Kernbausteine die Kernladung nicht beeinflussen. Als kennzeichnende Größe für die Ausbildung der Isotopenmannigfaltigkeit kann die Abhängigkeit des Neutronenüberschusses ( $n_2 - n_1$ ) über die Protonenzahl dienen. Kerne mit  $n_2 - n_1 = 0$ , d. h. mit ebenso vielen Neutronen wie Protonen, finden

Tabelle 6. Kernmomente.

Element	M	i	$\mu$	Element	M	i	$\mu$
1 H	1	$\frac{1}{2}$	+2.85	48 Cd	113	$\frac{1}{2}$	-0.63
	2	1	+0.85		114	0	
2 He	4	0			116	0	
3 Li	6	1	0.8	49 In	115	$\frac{3}{2}$	5.25
	7	$\frac{3}{2}$	3.3	50 Sn	117	$\frac{1}{2}$	-1.10
6 C	12	0			119	$\frac{1}{2}$	-1.10
7 N	14	1	0.2	51 Sb	121	$\frac{5}{2}$	2.7
8 O	16	0			123	$\frac{5}{2}$	3.2
9 F	19	$\frac{1}{2}$	2.4	53 J	127	$\frac{7}{2}$	
11 Na	23	$\frac{3}{2}$	2.14	55 Cs	133	$\frac{7}{2}$	2.7
13 Al	27	$\frac{1}{2}$	1.93	56 Ba	135	$\frac{3}{2}$	1.0
15 P	31	$\frac{1}{2}$			136	0	
16 S	32	0			137	$\frac{3}{2}$	1.0
17 Cl	35	$\frac{5}{2}$			138	0	
19 K	39	$\frac{3}{2}$	-0.38	57 La	139	$\frac{7}{2}$	2.5
	41	$\frac{3}{2}$	0.22	59 Pr	141	$\frac{5}{2}$	
20 Ca	40	0		65 Tb	159	$\frac{3}{2}$	
21 Sc	45	$\frac{7}{2}$	3.6	67 Ho	165	$\frac{7}{2}$	
23 V	51	$\frac{7}{2}$		69 Tm	169	$\frac{1}{2}$	
25 Mn	55	$\frac{5}{2}$		71 Cp	175	$\frac{7}{2}$	
27 Co	57	$\frac{7}{2}$	2.7	73 Ta	181	$\frac{7}{2}$	
29 Cu	63	$\frac{3}{2}$	2.5	75 Re	185	$\frac{5}{2}$	
	65	$\frac{3}{2}$	2.6		187	$\frac{5}{2}$	
30 Zn	64	0		78 Pt	195	$\frac{1}{2}$	+0.6
	66	0		79 Au	197	$\frac{3}{2}$	0.23
	67	$\frac{3}{2}$	-1.7	80 Hg	196	0	
	68	0			198	0	
31 Ga	69	$\frac{3}{2}$	2.14		199	$\frac{1}{2}$	0.55
	71	$\frac{3}{2}$	2.74		200	0	
33 As	75	$\frac{3}{2}$	0.90		201	$\frac{3}{2}$	-0.62
35 Br	79	$\frac{3}{2}$			202	0	
	81	$\frac{3}{2}$			204	0	
37 Rb	85	$\frac{5}{2}$	1.49	81 Tl	203	$\frac{1}{2}$	1.4
	87	$\frac{3}{2}$	3.0		205	$\frac{1}{2}$	1.4
38 Sr	86	0		82 Pb	206	0	
	87	$\frac{3}{2}$	-0.8		207	$\frac{1}{2}$	0.60
	88	0			208	0	
41 Nb	93	$\frac{9}{2}$	3.7	83 Bi	209	$\frac{9}{2}$	3.60
47 Ag	107	$\frac{1}{2}$	-0.11	91 Pa	231	$\frac{5}{2}$	
	109	$\frac{1}{2}$	-0.18				
48 Cd	110	0					
	111	$\frac{1}{2}$	-0.65				
	112	0					

sich bis zu  ${}^4_2\text{Ca}$ ; die schwereren Kerne haben stets mehr Neutronen als Protonen. Als Kernbausteine 2. Grades kommen wahrscheinlich  $\alpha$ -Teilchen (He-Kerne) in Frage, welche (wegen des Fehlens eines Dralls) wohl die einfachsten abgeschlossenen Kerne sind. Diese Anschauung, daß Protonen und Neutronen die eigentlichen Kernbausteine sind, beruht darauf, daß sie bei Atomzertrümmerungen

direkt aus Atomkernen abgetrennt werden können, ähnlich wie Elektronen bei Energiezufuhr aus der Elektronenhülle der Atome.

Ganz entsprechend den Lichtquanten, die bei Übergängen zwischen verschiedenen Energiestufen der Elektronenhülle ausgesandt werden und dabei erst erschaffen werden, werden auch Elektronen und Positronen, die beim radioaktiven Zerfall ausgesandt werden, ebensowenig wie Lichtquanten ( $\gamma$ -Strahlen) als Kernaufbausteine angesehen, da sie erst bei Übergängen zwischen Kernzuständen gebildet werden. (Dafür, daß Elektronen in Atomkernen nicht vorhanden sind, sprechen die in der Tab. 6 angeführten Werte der Kernrallzahl  $i$  bei  $^3\text{H}$ ,  $^6\text{Li}$  und  $^{14}\text{N}$ , da man sonst eine unverständliche Unwirksamkeit des Dralls der Kernelektronen hier annehmen müßte.) Die  $\alpha$ -Teilchen nehmen insofern eine Mittelstellung ein, als sie einerseits beim Radiozerfall, andererseits auch bei der Atomzertrümmerung frei werden.

Die  $\beta$ -Strahler und die Positronenstrahler weisen bei konstanter Zerfallsgeschwindigkeit ein sehr breites Energieband der Elektronen auf, so daß die von einzelnen Strahlern ausgehenden Elektronen verschieden schnell sind. Diese Elektronenenergie reicht von etwa 0 über ein für das zerfallende Element charakteristisches Maximum bis zu einem ferner kennzeichnenden Höchstwert. Nun sind sowohl die den  $\beta$ - bzw. Positronenstrahler bildenden Atomkerne, als auch die aus diesen Strahlern entstehenden Atomkerne untereinander als energetisch gleich anzusehen. Daher muß man entweder hier ein Versagen des Gesetzes der Energieerhaltung folgern (N. B o h r) oder ein weiteres Teilchen mitwirken lassen, welches den Energieunterschied zwischen dem Höchstwert und dem jeweiligen Wert der Elektronenenergie aufnimmt (W. P a u l i). Dieses soll elektrisch neutral, von sehr geringer Masse und praktisch ohne Ionisierfähigkeit sein: das N e u t r i n o (E. F e r m i 1934), sein direkter experimenteller Nachweis ist noch nicht gelungen. Beim  $\beta$ -Zerfall soll aus einem Kernneutron ein im Kern verbleibendes Proton, sowie ein negatives Elektron und ein Neutrino entstehen.

Im Zusammenhang mit dem Problem des Kernaufbaues stehen auch die Versuche von R uth e r f o r d, L. M e i t n e r, C. D. E l l i s u. a. über die Analyse der  $\beta$ - und der  $\gamma$ -Strahlen. Es ergab sich, daß die von radioaktiven Elementen ausgesandten  $\beta$ -Strahlen durch Magnetfelder in Gruppen von Elektronen gleicher Geschwindigkeit zerlegt werden können, welche sich über das vorher betrachtete Kontinuum lagern. Aus jenen konnte auf die Energieverhältnisse im Atominnern geschlossen und festgestellt werden, daß die meisten  $\beta$ -Strahlen sekundär aus den Elektronenschalen des Atoms abgelöst werden, und zwar durch monochromatische  $\gamma$ -Strahlen, deren Wellenlänge sich aus dem Geschwindigkeitsspektrum berechnen läßt und charakteristisch für den betreffenden Atomkern ist. Die  $\gamma$ -Strahlen entstammen dem Kerninnern und sind nach L. M e i t n e r als Folge der nach Verlust eines  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Teilchens im Kern stattfindenden Umgruppierung der Kernbausteine aufzufassen. Man kann die  $\gamma$ -Strahlen auch auf den Übergang des durch den vorangegangenen Zerfall angeregten Kerns

in seinen Grundzustand zurückführen (G. G a m o w). Hierfür spricht die Verknüpfung eines in verschiedenen Fällen nachgewiesenen Feinbaus der  $\alpha$ -Strahlung mit einer  $\gamma$ -Strahlung.

Nach N. Bohr (1936) scheint die Annahme eines halb stabilen Zwischensystems bei Kernumwandlungen durch Aufprall geladener Teilchen und bei Einwirkung von  $\gamma$ -Strahlen nötig zu sein. Hiernach kommt es zu einem freien Wettbewerb zwischen den verschiedenen Vorgängen des Teilchenaustritts oder der Strahlungsausendung im gebildeten halb stabilen Zwischensystem, das nach Einfangung des auffallenden Teilchens oder Verschluckung der auftretenden Strahlung entstanden ist. Ein solches Zwischensystem sei auch bei Stößen von Neutronen, besonders bei der selektiven und normalen Einfangung von Neutronen (vgl. S. 7 f., 28), anzunehmen.

6. Die Einheit der Materie. Die Idee von W. Prout (1815), daß alle schwereren Atome aus Wasserstoffatomen aufgebaut seien, hat durch die Feststellung der annähernden Ganzzahligkeit der Massen der einzelnen Atomarten und durch den Nachweis des Protons und des praktisch gleich trägen Neutrons als Kernbausteine sehr gewichtige Stützen erfahren.

Besonders wichtig für den Kernaufbau ist somit die Frage der Ganzzahligkeit der einzelnen Isotopenmassen. Daß das Proton eine etwas größere Masse als 1 besitzt (falls die von O gleich 16·0000 gesetzt wird), ergaben bereits die ersten Messungen von F. W. Aston. Die Steigerung der Meßgenauigkeit auf 1‰ gestattete Abweichungen von 2 bis 3‰ bei den Isotopenmassen von Sn und Sb (dabei nach unten) festzustellen. Aber erst die weitere Verfeinerung der Untersuchungsmethode lehrte, daß innerhalb 1‰ alle Atommassen nicht genau ganzzahlig sind. Dabei zeigt sich ein gewisser regelmäßiger Verlauf dieser Abweichungen von der Ganzzahligkeit in Abhängigkeit von der Größe der Atommasse. Als Maß wurde von Aston der „Packungsbruch“ eingeführt, worunter die Differenz der beobachteten Atommasse von dem ganzzahligen Werte, bezogen auf die Einheit der Masse, verstanden wird. Der Packungsbruch fällt vom höchsten positiven Wert bei H auf Null bei O ab, um dann weiter abzufallen und die größten negativen Werte etwa bei Ni zu erreichen und dann wieder anzusteigen, so daß er etwa bei Hg bereits positiv wird. Die bisher vorliegenden Ergebnisse zeigt auszugsweise Tab. 7.

Die Durchsicht dieser Werte der Atommassen oder ihrer Packungsbrüche führt zur Folgerung, daß die einzelnen Atommassen keineswegs genaue Vielfache irgendeiner Masseneinheit sind. Diese bei den einzelnen Atommassen verschieden stark ausgebildeten Abweichungen von der Ganzzahligkeit können nun im Sinne der Trägheit der Energie auf entsprechend verschieden große Energieunterschiede  $\Delta E$  zwischen den einzelnen Atomen zurückgeführt werden, indem man ihre Massen als Vielfache einer Masseneinheit ansieht. Falls  $\Delta m$  den durch den Packungseffekt bedingten Massenunterschied (Massendefekt) zwischen einer betrachteten Atommasse und der Summe der sie bildenden Massen der Einheit (im Sinne der

**Tabelle 7. Packungsbrüche der Atommassen.**

Atom	Masse (O=16.0000)	Packungs- bruch $\times 10^4$	Atom	Masse (O=16.0000)	Packungs- bruch $\times 10^4$
<sup>1</sup> Nn	1.0090	+90 ±1	<sup>35</sup> Cl	36.980	-5.7 ±1.5
<sup>1</sup> H	1.0081	+81 ±1	<sup>40</sup> Ar	39.971	-7.2 ±1
<sup>2</sup> H	2.0147	+73 ±1	<sup>75</sup> As	74.934	-8.8 ±1.6
<sup>4</sup> He	4.0039	+9.8 ±0.5	<sup>78</sup> Kr	77.926	-9.4 ±2
<sup>6</sup> Li	6.0167	+28 ±1	<sup>79</sup> Br	78.929	-9.0 ±1.5
<sup>7</sup> Li	7.0180	+26 ±1	<sup>80</sup> Kr	79.926	-9.1 ±2
<sup>10</sup> B	10.0161	+16 ±1	<sup>81</sup> Br	80.926	-8.6 ±1.5
<sup>11</sup> B	11.0128	+12 ±1	<sup>82</sup> Kr	81.927	-8.8 ±1.5
<sup>12</sup> C	12.0036	+3 ±0.5	<sup>83</sup> Kr	82.927	-8.7 ±1.5
<sup>14</sup> N	14.0073	+5.2 ±0.3	<sup>84</sup> Kr	83.927	-8.5 ±1.5
<sup>16</sup> O	16.0000	±0.0	<sup>86</sup> Kr	85.929	-8.2 ±1.5
<sup>19</sup> F	19.0045	+2.4 ±1	<sup>120</sup> Sn	119.912	-7.3 ±2
<sup>20</sup> Ne	19.9986	-0.7 ±0.4	<sup>127</sup> J	126.932	-5.3 ±2
<sup>31</sup> P	30.9825	-5.6 ±1.5	<sup>134</sup> X	133.929	-5.3 ±2
<sup>35</sup> Cl	34.983	-4.8 ±1.5	<sup>200</sup> Hg	200.016	+0.8 ±2
<sup>36</sup> Ar	35.976	-6.6 ±1.5	<sup>206</sup> Pb	206.016	+0.8 ±2

Proutischen Hypothese) bedeutet, gilt  $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$ , falls  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist (vgl. S. 5). Zur Deutung der Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Vielfachen wurde diese Beziehung der Trägheit der Energie zuerst von Swinne verwendet (1912). Die Trägheit der Energie hat sich bei der Betrachtung der natürlichen und der künstlich erzwungenen Atomumwandlungen ganz allgemein bewährt, so daß der Vergleich von aus Kernumwandlungen berechneten Atommassen mit den bisher massenspektroskopisch bestimmten Werten einen experimentellen Fehler der letzteren bei den leichten Atomen ergab, der durch eine Neubestimmung von Aston (1935) bestätigt wurde. Die Tab. 7 bringt für die leichten Atome bis <sup>14</sup>N die aus den Massenspektrogrammen von Aston und den Atomumwandlungen nach Oliphant (1936) folgenden Durchschnittswerte.

Die Fragen, in welcher Weise die Kernbausteine im Kerninnern miteinander verknüpft sind, wie der radioaktive Zerfall zustande kommt, ob die  $\alpha$ -Teilchen als solche im Kern vorgebildet sind oder nicht, ob die Konstanz des Mischungsverhältnisses der Isotope in den Elementen auf völliger Durchmischung der Atomarten vor Erstarrung der Massen, aus denen die Erde und die Meteorite sich gebildet haben, beruht oder tiefere Gründe hat, die auch die Größe des Mischungsverhältnisses und die Zahl der Isotopen bestimmen, können nur vermutungsweise behandelt werden. Denn bisher fehlt die Kenntnis eines für die Atomkernbausteine gültigen Prinzips, welches dem Paulischen Eindeutigkeitsprinzip für Elektronen (vgl. S. 42) entspricht. Die Methoden, die uns der Lösung der angedeuteten Probleme näher führen können, sind u. a. folgende: Die verfeinerte Bestimmung der Atommassen im Massenspektrogrammen von F. W. Aston; die Feststellung der Geschwindigkeiten-

verteilung der  $\beta$ -Strahlen; die Spektroskopie der  $\gamma$ -Strahlung; die verfeinerte Analyse der Kernzertrümmerungsprodukte und ihrer Geschwindigkeitsverteilung; die Bestimmung der magnetischen Eigenmomente der Atomkerne, besonders aus spektralen Daten; die Ergänzung der massenspektrographisch festgestellten Isotopen durch eine verfeinerte Untersuchung der Serien- und der Bandenspektren; die anomale Absorption von  $\gamma$ -Strahlen und von Neutronen durch Atomkerne; die Feststellung der verschiedenen Umwandlung von Atomkernen durch Korpuskularstrahlen ( $\alpha$ -Teilchen, Protonen, Deutonen, Neutronen) und durch  $\gamma$ -Strahlen; die Ermittlung der radioaktiv zerfallenden Atomkerne, besonders der künstlich herstellbaren.

Die durchdringende Höhenstrahlung (Ultra- oder kosmische Strahlung) ist durch V. Heß 1913 entdeckt und namentlich von W. Kolhörster, R. A. Millikan, G. Hoffmann, E. Regener, W. Bothe, J. Clay näher untersucht worden. Über ihre Natur und ihre Eigenschaften liegen noch keine eindeutigen und abschließenden Untersuchungen vor. Die in die tieferen Teile der Luft gelangende Strahlung besteht aus mehreren Komponenten verschiedener Eigenschaften, die mindestens zum Teil durch Wechselwirkung der primären Strahlung mit der Luft und der Erdoberfläche, von den Werkstoffen der Meßgeräte abgesehen, entstehen. Man findet positive und negative Elektronen, ferner Protonen hoher Energie bis über  $10^{10}$  eV, von  $\gamma$ -Strahlen abgesehen; ferner auch Neutronen. Bemerkenswert ist die durch die Ultrastrahlung bewirkte Bildung von „Schauern“, d. h. von einigen oder vielen Paaren negativer und positiver Elektronen, sowie von  $\gamma$ -Strahlen; ferner die Bildung sehr energiereicher Stöße in Ionisierungskammern („Ionenstöße“), deren Energiewert der Eigenenergie schwerer Atomkerne nahe kommt. Nach dem freiwerdenden Energiebetrag sind die Ionenstöße als sehr energiereiche Schauer anzusehen. Über den Ursprung der Ultrastrahlung kann noch nichts Sicheres gesagt werden.

Nach N. Bohr (1936) dürfte die Bestrahlung von Kernen nicht zu geringer Masse mit Neutronen oder Protonen von über  $10^8$  eV den Austritt nicht eines, sondern wohl mehrerer Teilchen aus dem Kern bewirken. Beim Aufprall von Teilchen von etwa  $10^9$  eV, wäre sogar eine Explosion des ganzen Kernes zu erwarten. Dies sind theoretische Vermutungen auf Grund des Verhaltens der Atomkerne besonders bei der Einfangung von Neutronen (vgl. S. 7 f., 28). Es ist naheliegend, hierbei an Schauerbildung und Ionenstöße der sehr energiereichen Ultrastrahlung zu denken. Für diese hat W. Heisenberg (1936) ähnliche Folgerungen aus der Neutrinotheorie des  $\beta$ -Zerfalls (vgl. S. 35) gezogen.

#### D. Die Quantentheorie der Elektronenhülle der Atome.

1. Allgemeines. Die Quantentheorie des Atombaus war anfänglich eine Theorie der Elektronenhülle und hat die bedeutendsten Erfolge bei der Behandlung einfacher Elektronensysteme erzielt. Die Behandlung verwickelterer Systeme von Elektronen wurde erst durch die Hinzunahme empirischer Erfahrungen ermöglicht,

wie des Paulischen Eindeutigkeitsprinzips, oder, vor Aufstellung dieses Prinzips, durch Berücksichtigung der ausgezeichneten Sonderstellung der Edelgase bzw. edelgasartiger Elektronenanordnungen. Als eine solche empirische Erfahrung kann auch die Hypothese des Elektronendralls angesehen werden.

Auch die von N. Bohr eingeführten stationären Zustände eines Atoms mit den zugehörigen Energiestufen (Energieniveau) entsprachen vollständig dem empirisch aufgefundenen spektroskopischen Kombinationsprinzip von J. R. Rydberg und W. Ritz. Dagegen bedeutete die von N. Bohr versuchte Stabilisierung des Rutherford'schen Atommodells durch Verknüpfung mit der Planckschen Quantentheorie einen neuen theoretischen Gesichtspunkt. Jedoch fehlte der Bohrschen Theorie eine Verknüpfung der Frequenz des beim Übergang aus dem Zustande 1 in den Zustand 2 emittierten oder absorbierten Lichtes mit der Frequenz der Bewegung in einem dieser beiden Zustände.

Dies erstrebt die Wellenmechanik, indem der Bewegung von Materie, speziell von Elektronen oder Atomen, gewisse Schwingungsvorgänge zugrunde gelegt werden (vgl. S. 9f.). Dabei soll diese „Schwingungsfrequenz“ eines jeden stationären Zustandes durch das Verhältnis seiner Energie  $W$  zu dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$  gegeben sein, so daß die Frequenz  $\nu$  der beim Übergang vom Zustand 1 („Schwingungsfrequenz“  $W_1/h$ ) zum Zustand 2 („Schwingungsfrequenz“  $W_2/h$ ) ausgesandten Strahlung einer Schwebungsfrequenz  $\left(\frac{W_1}{h} - \frac{W_2}{h}\right)$  gleich ist. Im einzelnen

verwendet die Wellenmechanik Begriffe, welche aus der allgemeinen Schwingungslehre stammen. Nachstehend kann nur der einfachste Fall — das H-Atom — kurz gestreift werden; hier ist die Schrödingersche Wellengleichung näherungsweise anwendbar.

Indem E. Schrödinger in die mathematische Formulierung des Huygensschen Prinzips der Lichtwellenausbreitung die Broglieschen Voraussetzungen für Materiewellen (vgl. S. 9f.) einführt, gelangt er zu seiner Differentialgleichung des als Wellenvorgang betrachteten materiellen Teilchens:

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W - U) \psi = 0. \quad (1)$$

Es bedeuten hier  $W$  die gesamte,  $U$  die potentielle Energie des Teilchens mit der Masse  $m$ ,  $\Delta$  ist der Laplacesche Operator.  $\psi$  ist die sog. Wellenfunktion, über deren physikalische Bedeutung die Meinungen noch auseinandergehen; so könnte  $(\psi^2)$  die Dichte der elektrischen Ladung jenes Bereichs bedeuten, über welchen die Ladung des Teilchens „verschmiert“ ist.

Die mathematische Lösung der Schrödingerschen Differentialgleichung läuft wie bei schwingenden Systemen, welche bei festgelegten Grenzbedingungen nur ganz bestimmte Schwingungen ausführen können, auf die Bestimmung ihrer sog. Eigenwerte hinaus; diese bedeuten aber ganz bestimmte Werte der Energie

( $W - U$ ). Hierdurch ergeben sich jene ausgezeichneten Ladungsverteilungskonzentrierungen bei den Wellenvorgängen, welche den stationären Zuständen von Bohr entsprechen. Die ausgezeichneten Werte der sog. Quantenzahlen folgen aus einem Randwertproblem der Wellenvorgänge, welche in der Wellenmechanik die materiellen Gebilde und ihre Wechselwirkung mit strahlender Energie beschreiben.

2. Die Theorie des Wasserstoffspektrums<sup>1)</sup>. Nach N. Bohr besteht das H-Atom aus einem Kern mit der Ladung  $+e$  und aus einem Elektron mit der Ladung  $-e$ , welches um den Atomkern rotiert. Bedeutet  $r$  den Abstand zwischen Kern und Elektron, so beträgt die potentielle Energie  $U = -e^2/r$ ; damit lautet die Differentialgleichung für das H-Atom nach Schrödinger

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( W + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (2)$$

Die Wellenfunktion  $\psi$  kann zerspalten werden in das Produkt aus einer Kugelflächenfunktion mit einer Funktion  $\chi(r)$ . Die für letztere geltende Differentialgleichung liefert endliche Lösungen für alle beliebigen positiven Werte von  $W$ , bei welchen sich die Keplerschen Bahnen des Elektrons um den H-Atomkern ins Unendliche erstrecken. Bei negativen Werten von  $W$  für die in diesem Fall im Endlichen verlaufenden Keplerschen Bahnen des Elektrons liefert die Differentialgleichung nur dann eine überall endliche Lösung, falls ausgezeichnete  $W$ -Werte vorliegen, welche der Gleichung  $W_n = -2\pi^2 me^4/h^2 n^2$  für ganzzahlige  $n$ -Werte genügen ( $n = 1, 2, 3$  usw.). Man erhält damit eine Quantelung ausgezeichneter Ellipsenbahnen (im Speziellen Kreisbahnen), deren Energiewerte sich umgekehrt proportional wie die Quadrate der sog. Hauptquantenzahlen bei Bohr verhalten. Die Größe  $R = 2\pi^2 me^4/h^2$  ist die sog. Rydbergsche Konstante der Serienspektren. Die Differentialgleichung der Kugelflächenfunktion ergibt eindeutige Lösungen auch nur bei ausgezeichneten Eigenwerten, welche durch eine andere ganze Zahl  $l$ , die sog. Bahnl impulsquantenzahl, bestimmt werden ( $l = 0, 1, 2$  usw.). (Ein Zusammenhang der Quantenzahl  $l$  mit der früher von A. Sommerfeld verwendeten Nebenquantenzahl  $k$  wird durch die Gleichung  $l = (k - 1)$  gegeben.)

Man erhält damit das gleiche, was Bohr auf Grund seiner Quantenpostulate abgeleitet hatte. Man sieht, daß man die Bohrschen stationären Bahnen als angenäherte Beschreibung des Verhaltens der Atome benutzen kann. Sie wären nach der Wellenmechanik zu ersetzen durch Darstellungen der kontinuierlichen verschmierten Ladungsverteilungen für die verschiedenen Werte von  $n$  und  $l$  (vgl. Fig. 2 u. 3, S. 47). Die 1. Bohrsche Elektronenbahn, die dem Kern am nächsten verläuft, ist die stabilste Bahn, d. h. das Elektron wird aus jeder anderen stationären Bahn, in die es durch Energiezufuhr, durch „Anregung“, gebracht worden ist, schließlich in den Normalzustand, d. h. in die Bahn mit  $n_1 = 1$ , zurückkehren. Der Radius der Elektronenkreisbahn beträgt im Normalzustand von H nach Bohr  $0.53 \cdot 10^{-8}$  cm. Die beim Übergang aus

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch Chem. Kalender 1936 III, S. 367.

irgendem stationären Zustand  $n_2$  zu dem energieärmsten Zustande  $n_1$  (der dem Atomkern am nächsten liegenden 1. Bahn) ausgestrahlte Frequenz besitzt die Wellenzahl  $\nu' = R \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ ; die entsprechenden Linien bilden die Lyman'sche Spektralserie von Wasserstoff. Bei den analogen Übergängen zur 2. Bahn (mit  $n_1 = 2$ ) werden bei H die Linien der Balmer'schen Serie mit den Wellenzahlen  $\nu' = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$  ausgesandt usw. (die Spektrallinien  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  usw.).

Für H-ähnliche Atome mit der Kernladung  $Z$  werden die Wellenzahlen  $\nu''$  der Serien allgemein durch

$$\nu'' = Z^2 \cdot R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3)$$

gegeben, d. h., die Frequenz wächst mit dem Quadrat der Kernladung.

Um die Feinstruktur der Spektren — alle Na-Linien bestehen z. B. aus „Dubletten“, sind doppelt — zu erklären, reicht die Schrödingersche Wellenmechanik nicht aus. Erfahrungsgemäß ist die Einführung einer 3. Quantenzahl notwendig; diese hängt mit dem Drehimpuls des Elektrons (vgl. S. 5) zusammen. Diese Frage kann aber die Diracsche Wellengleichung mit Erfolg behandeln. Die Vektoren des Bahnimpulses und des Rotationsimpulses des Elektrons ergeben bei der vektoruellen Zusammenfügung in Abhängigkeit von der Richtung der Vektoren entweder eine Addition oder eine Subtraktion (S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck). Dementsprechend folgen verschiedene Werte des resultierenden Impulsmomentes und damit auch verschiedener Werte der zugehörigen Quantenzahl  $j$ , welche „Innere“ genannt wird. Die spektroskopischen Erfahrungen zwingen Sommerfeld zu ihrer Einführung. Falls  $s$  die Rotationsimpulsquantenzahl des Elektrons bedeutet, so gilt allgemein  $s = \frac{1}{2}$ . Bei einem Atom mit einem einzigen Elektron beträgt  $j = l \pm s = l \pm \frac{1}{2}$ . Bei dem kleinsten, hier möglichen  $l$ -Wert, nämlich 0, beträgt  $j = \frac{1}{2}$ ; zu den höheren  $l$ -Werten (1, 2, 3 usw.) aber gehören stets zwei  $j$ -Werte, wodurch der Dublettcharakter der Spektraltermine von Einelektronengebilden bedingt ist.

Ferner konnten die verwickelten Veränderungen der Spektren durch magnetische Felder (Zeeman-Effekt) unter Einführung einer 4., der magnetischen Quantenzahl  $m$ , die die Orientierung der Bahn gegen die Feldrichtung festlegt, aufgeklärt werden (A. Sommerfeld, A. Landé, W. Pauli).

Falls  $\vartheta$  der Winkel zwischen der Impulsachse des Elektronenbildes und der Richtung eines schwachen äußeren Kraftfeldes bedeutet, so gilt  $\cos \vartheta = m/j$ ; dabei ist nur eine beschränkte Anzahl von Neigungen der Impulsachse gegen die Kraftlinienrichtung gestattet, nämlich  $(2j + 1)$ . Die so geforderte Richtungsquantelung hat ihre eindeutige experimentelle Bestätigung bei der magnetischen Atomstrahlenorientierung (O. Stern und W. Gerlach) gefunden; hierbei gelingt auch die direkte experimentelle Bestimmung der magnetischen Momente der untersuchten Atome, vgl. Tab. 8.

Tabelle 8. Magnetische Atommomente.

Atom	H	Li	Na	K	Cu	Ag	Au	Cd	Tl	Sn	Pb	Pd
Magn. Mom.	1	1	1	1	1	1	1	0	1/2	0	0	0

3. Das Paulische Eindeutigkeitsprinzip. Zwischen den oben angeführten Quantenzahlen des einzelnen Elektrons sind in Übereinstimmung mit der Erfahrung folgende Beziehungen gegeben:

$$\begin{aligned}
 s &= 1/2, & (l - s) \leq j \leq l + s \\
 n &= 1, 2, 3 \dots \infty & -j \leq m \leq +j \\
 l &= 0, 1, 2 \dots (n - 1) & -s \leq m_s \leq +s \\
 m &= m_s + m_l & -l \leq m_l \leq +l
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Vom konstanten Wert von  $s$  des einzelnen Elektrons abgesehen, können die übrigen Quantenzahlen verschiedene, aber durch diese Gleichungen begrenzte Werte besitzen. Die Tab. 9 unterrichtet über diese verschiedenen Zuordnungsmöglichkeiten bei gegebener Hauptquantenzahl  $n = 1, 2, 3$  und  $4$ . Dort sind auch die Gesamtzahlen  $z_l$  und  $z_n$  der Einstellungsmöglichkeiten der wirksamen Impulsmomente in einem Magnetfelde für Elektronenzustände angegeben, welche durch die Impulsquantenzahl  $l$  bzw. die Hauptquantenzahl  $n$  bestimmt werden. Die Reihe der  $z_n$ -Werte (2, 8, 18, 32) stimmt mit der Anzahl der Elemente in den einzelnen Horizontalen des periodischen Systems nach J. R. Rydberg überein.

Die quantentheoretische Deutung dieser Zahlenreihen wird durch das Paulische Eindeutigkeitsprinzip gegeben. Nach ihm kommen im gleichen Atom niemals Elektronenzustände vor, welche übereinstimmende Werte der vier Quantenzahlen  $n, l, j$  und  $m$  oder  $n, l, m_s$  und  $m_l$  besitzen<sup>1)</sup>.

Betrachtet man Atome, welche mehr als ein Elektron in ihrer Elektronenhülle aufweisen, so gelangt man zu viel verwickelteren Verhältnissen als oben betrachtet in Abhängigkeit davon, wie sich ihre Rotationsimpulse und Bahnimpulse vektoriell zusammenfügen. Ein einfacher und dabei häufiger Fall liegt bei den normalen Multiplettserien vor; sie können zurückgeführt werden auf die Bildung einer Resultierenden der Rotationsimpulse der Elektronen, welche durch die Quantenzahl  $S$  bestimmt wird, und einer Resultierenden der Elektronenbahnimpulse, welche durch die Quantenzahl  $L$  bestimmt wird. Diese beiden Resultierenden führen zu einer Gesamtresultierenden, welche durch die Quantenzahl  $J$  dieses Gesamtimpulsmoments bestimmt wird. Es liegen im Falle schwacher äußerer Magnetfelder dann ähnliche Verhältnisse wie bei dem oben betrachteten Eielektronengebilde vor.

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Tabelle der Quantenzahlenzuordnungsmöglichkeiten unter Berücksichtigung der Werte von  $j$  und  $m$ , sowie von  $m_s$  und  $m_l$  findet sich im Chem.-Kal. 1930 III, S. 38-39.

Bei der Einwirkung von Magnetfeldern auf Serienlinien aus- sendende Atome kommt es an auf die Stärke des äußeren Magnet- feldes relativ zur Stärke der vektoriellen Kopplung zwischen dem Bahnimpulsmoment und dem Kreisimpulsmoment des betrach- teten Elektroneingebildes. Mit Ansteigen der Stärke des äußeren Magnetfeldes tritt eine zunehmende Auseinanderzerrung dieser gekoppelten Vektoren, bis sie sich unabhängig voneinander zum äußeren Magnetfelde einstellen. Anstatt die durch die Quantenzahl  $m$  in schwachen Magnetfeldern bestimmten Komponente des resul- tierenden Impulsmoments kommt nun die Summe der (durch die Komponenten  $m_s$  der Kreisimpulsquantenzahl und  $m_l$  der Bahn- impulsquantenzahl) quantenmäßig bestimmten Komponenten des Kreisimpulses und des Bahnimpulses in Frage. Dies tritt bei der sog. magnetischen Verwandlung in starken Magnetfeldern (Paschen-Back-Effekt) ein. Als ein wichtiger Beweis für den Kreisimpuls des Elektrons ist das Auftreten dieses Effekts beim einfachsten Atom, beim Wasserstoff, anzusehen.

Bei Elektronenzusammenfügungen, welche alle nach dem Ein- deutigkeitsprinzip möglichen Quantenzahlenzuordnungen enthalten, ist das Gesamtimpulsmoment, wie auch ihr magnetisches Impuls- moment, gleich Null. Atome mit solchen abgeschlossenen Elek- tronenanordnungen sind diamagnetisch.

4. Die Theorie des periodischen Systems der Elemente. Die Elektronenanordnung der schwereren Atome verfolgte Bohr

in der Weise, daß er die Kernladung schrittweise um eins erhöht und aus den optischen und Röntgenspektren unter Berücksichtigung der chemischen und physikali- schen Eigenschaften der Ele- mente den Prozeß des „Ein- fangens“ der neu hinzutreten- den Elektronen zu entnehmen sucht. Er gelangte so unter Benutzung früherer Ergebnisse von J. J. Thomson, W. Kos- sel u. a. zu den Grundzügen einer Theorie des periodischen Systems und vermochte jedes Element durch seine „Elek- tronenteilungszahlen“, d. h. durch Angaben über Anzahl und Art der Elektronenbahnen in jedem Atom zu charakte- risieren. (Siehe Tab. 5f der Jahrgänge 1924 und 1925 dieses Taschenbuches.)

Tabelle 9. Quantenzahlen- zuordnungsmöglichkeiten.

n	l	$z_l$	$z_n$
1	0	2	2
2	0	2	8
	1	6	
3	0	2	18
	1	6	
	2	10	
4	0	2	32
	1	6	
	2	10	
	3	14	

Diese Zahlen wurden 1924 von J. D. Main Smith und E. C. Stoner unter Erhaltung der großen Linien der Bohr schen Theorie





in bezug auf die Art der Einteilung der Perioden in Untergruppen geändert und mit bestimmten röntgenspektroskopischen und anderen Tatsachen besser in Einklang gebracht. Den tieferen Einblick und die schärfere Formulierung hat aber erst das Paulische Prinzip geliefert. Die wesentlichen Züge der modifizierten Bohrschen Theorie lassen sich etwa wie folgt skizzieren:

Die Perioden beginnen mit H bzw. den Alkalimetallen und schließen mit den Edelgasen ab. An jedem Periodenanfang ist die Hauptquantenzahl  $n$  der äußeren Elektronen um 1 höher als bei denen des vorangehenden Edelgases und zahlenmäßig gleich der Periodennummer. So haben z. B. Cs und Ba, die am Beginn der 6. Periode stehen, ein bzw. zwei äußerste Elektronen mit  $n = 6$ . Alle Elektronen mit gleichem  $n$  werden zu „Schalen“ oder Elektronengruppen zusammengefaßt. Die volle Besetzung einer solchen Schale ist erreicht, wenn  $2n^2$  Elektronen vorhanden sind, also 2, 8, 18 oder 32, wenn  $n = 1, 2, 3$  oder 4 ist. Die Elektronengruppen mit gleichem  $n$  zerfallen in Untergruppen, die durch die Bahnpulsquantenzahlen  $l$  bestimmt werden (siehe S. 9). Die Anzahl der Elektronen  $Z_l$  jeder vollständigen Untergruppe ist gleich  $(4l + 2)$ , d. h. 2, 6, 10, 14 für  $l = 0, 1, 2, 3 \dots$  (E. C. Stoner, W. Pauli).

Tab. 10 läßt für eine Anzahl von Elementen erkennen, wie viele Elektronen in jedem Atom durch die am Kopf der Tabelle angegebenen Quantenzahlen und  $l$  charakterisiert sind. In der Tab. 10 sind ferner die durch den Wert von  $l$  bedingten Elektronenzustände durch ihre spektroskopische Bezeichnung charakterisiert. So hat z. B. N 5 Außenelektronen, wovon zwei 2s- und drei 2p-Elektronen sind (kurz  $2s^2 2p^3$ ).

Aus Tab. 10 ergibt sich im einzelnen folgendes: Die zwei Elektronen des He befinden sich in den zwei 1s-Zuständen, die eine besonders stabile Anordnung bilden, da He chemischen Angriffen großen Widerstand entgegensetzt, und das He-Atom kein magnetisches Moment hat. Mit dem He schließt die I. Periode. Die wellenmechanisch von I. Waller und R. D. Hartree berechnete „verschmierte“ Ladungsverteilung von He zeigt Fig. 2.

Die Anordnung des He bleibt in allen Atomen bis zum U erhalten; alle in der II. Periode mit Zunahme der Kernladung hinzutretenden Elektronen werden in einer neuen „Schale“ gebunden, deren Elektronenbahnen durch die Hauptquantenzahl 2 charakterisiert sind. So bindet das 3. Element, das Li, sein 3. Elektron in einem 2s-Zustand; dies ist das „Valenzelektron“, das bei chemischen Reaktionen unter Bildung des Li-Ions abgegeben wird. Beim Be gibt es in 2s-Zuständen zwei Elektronen, die der Zunahme der Wertigkeit entsprechen; beim Be ist bereits eine Untergruppe, die mit 2s-Elektronen, abgeschlossen. Das beim B hinzutretende 5. Elektron wird in einem 2p-Zustand gebunden, ebenso das 6. Elektron beim C. Mit der Ausbildung dieses 2p-Zustandes beim Ne wird die erste stabile „Achterschale“ erreicht. Die Bildung negativer Ionen durch F und O hängt damit zusammen, daß diese Elemente

Elektronenaffinität besitzen und unter Aufnahme von Elektronen die stabile Anordnung des Ne anstreben (W. Kossel). Die mit dem Na beginnende III. Periode bietet ähnliche Verhältnisse wie die II. Zwei Elektronen werden in 3s-, sechs in 3p-Zuständen gebunden, bis mit dem Ar die dritte stabile Elektronenanordnung erreicht ist. Die wellenmechanisch berechnete Ladungsverteilung von Ar (Fig. 3) ist durch Röntgenlichtstreuungsmessungen, ebenso wie

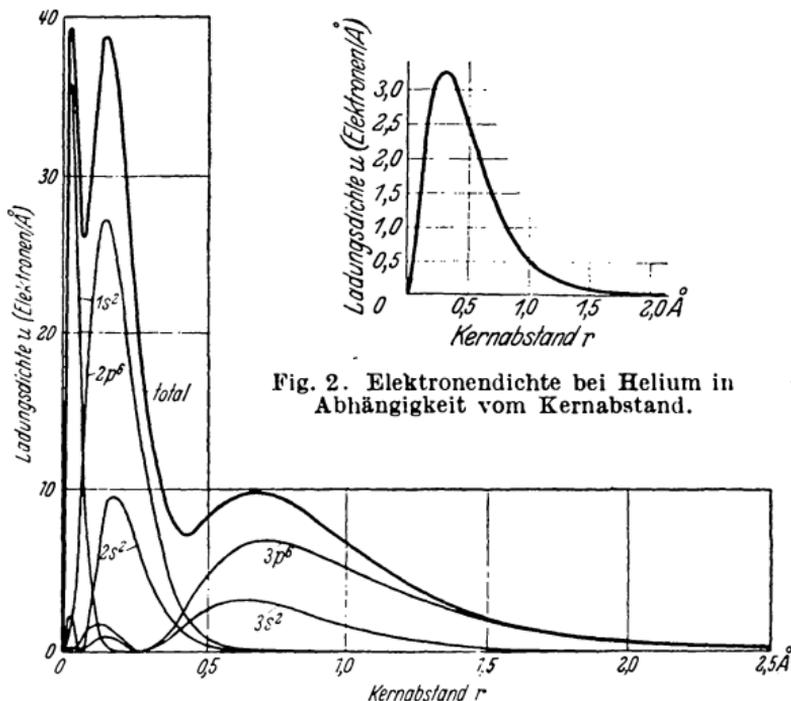


Fig. 2. Elektronendichte bei Helium in Abhängigkeit vom Kernabstand.

Fig. 3. Elektronendichte bei Argon in Abhängigkeit vom Kernabstand.

bei He und Ne, ausreichend bestätigt worden. Man kann die 3 „Elektronenschalen“ erkennen, wie auch die Verkleinerung der  $1s^2$ -Schale gegenüber He (Fig. 2).

Dann bietet die IV. Periode vom Sc ab etwas grundsätzlich Neues. Während nämlich die Valenzelektronen des K und Ca in 4s-Zuständen gebunden werden, läßt sich extrapolatorisch aus den Spektren des Sc entnehmen, daß sein 3. Valenzelektron in einem 3d-Zustand angebaut wird. Aus Ar 2; 2, 6; 2, 6 wird Sc 2; 2, 6; 2, 6, 1; 2. Dieser bei Sc beginnende Prozeß der Auffüllung der Ar-Schale ist erst beim Cu beendet; in diesem sind außer zwei 3s-, sechs 3p-Zuständen noch zehn 3d-Zustände, d. h. alle möglichen Zustände mit  $n = 3$ , sind mit je einem Elektron besetzt, damit ist wieder eine völlig

abgeschlossene Schale erreicht, welche nunmehr aus einer Gruppe von 18 Elektronen besteht, die in allen schwereren Atomen bis zum U erhalten bleibt. Die Eigentümlichkeiten im chemischen Verhalten der Elemente vom Tl bis zum Cu, das Stehenbleiben der Wertigkeit, der Paramagnetismus, das Auftreten von farbigen Ionen

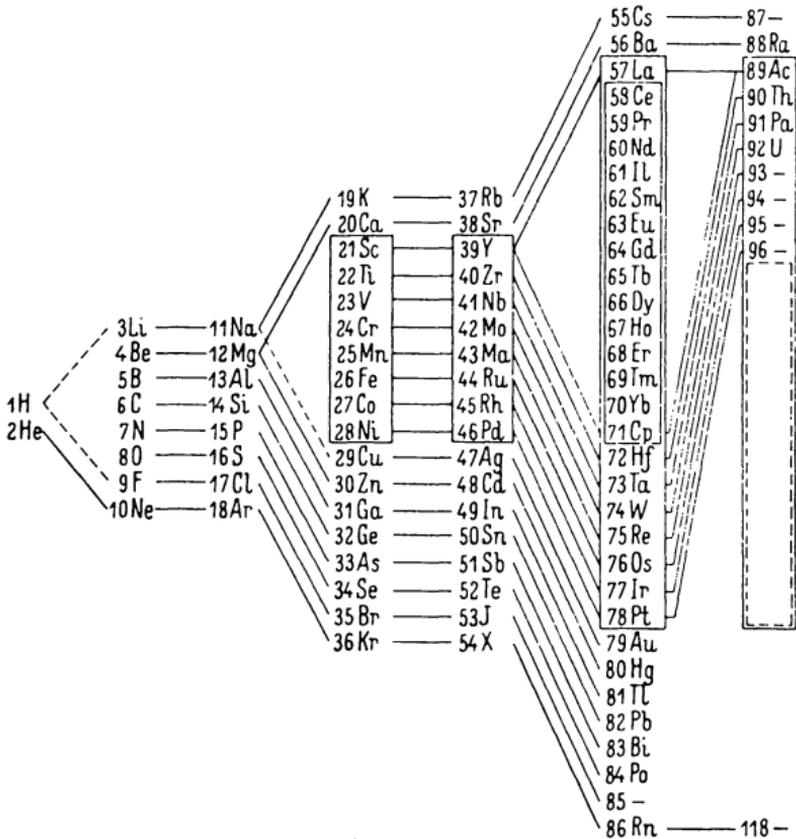


Fig. 4. Periodisches System der Elemente in Beziehung zum Atombau. (Ergänzte Anordnung von Jul. Thomsen und N. Bohr.)

(R. Ladenburg) und von Anomalien in den Röntgenspektren (siehe Fig. 5), das Auftreten der ersten Triade, stehen sämtlich mit dieser Auffüllung einer 8-Schale zu einer 18-Schale im Zusammenhang. Vom Cu ab treten wieder normale chemische Verhältnisse ein; dem entspricht, daß nunmehr im Anschluß an die Ausbildung von 4s-Zuständen, die bereits beim K begonnen hatte, die Besetzung von 4p-Zuständen ähnlich wie in der III. Periode von Na bis Cl vor sich geht, bis der Periodenabschluß beim Kr (2, 8, 18, 8) wiederum mit einer stabilen Achterschale mit zwei 4s- und sechs 4p-Zuständen

erreicht ist. In der V. Periode wiederholen sich die Verhältnisse der IV.; zu zwei  $4s$ -, sechs  $4p$ -Zuständen treten zehn  $4d$ -Zustände, die erstmalig im Pd-Atom (2, 8, 18, 18) sämtlich mit Elektronen besetzt sind. Komplizierter sind die Verhältnisse der VI. Periode, zu der wir gelangen, wenn sich über der 18-Schale des Pd, ähnlich wie in der IV. und V. Periode, die nächste Edelgasschale, die des X (2, 8, 18, 18, 8) ausgebildet hat. Während nämlich bei Cs und Ba die Valenzelektronen in Zuständen mit der Hauptquantenzahl 6 gebunden werden, tritt vom Ce (das eine Doppelstellung einnimmt) ab, über 14 Elemente hinweg ein Stillstand der Wertigkeit ein, denn alle seltenen Erden sind als Ionen meistens dreiwertig. Bei diesen Elementen findet nämlich im Innern der Atome die Besetzung der bis zum La unbesetzten  $4f$ -Zustände statt, und zwar tritt zu den 18 Elektronenbahnen mit  $n = 4$ , die schon vom Pd ab besetzt sind, bis zum Cp die Besetzung von 14  $4f$ -Zuständen hinzu. Während also bei den seltenen Erden alle neu hinzutretenden Elektronen im Innern des Atoms eingebaut werden, bleibt die schon vom X ab fertige Achterschale unangetastet, womit die große chemische Ähnlichkeit der Verbindungen der seltenen Erden verständlich wird. Für das Element 72 konnte Bohr voraussagen, daß es nicht, wie früher meistens angenommen, zu den seltenen Erden gehöre, sondern vierwertig sein müsse und die Reihe C, Si, Ti, Zr, fortsetze. Die daraufhin vorgenommene röntgenographische Prüfung von Mineralien des homologen Zirkons führte zur Entdeckung des Hafniums 72 [G. v. Hevesy und D. Coster (1923)].

Ebenso wie in der IV. und V. Periode macht sich auch bei den seltenen Erden eine unvollständige Besetzung von Elektronenzuständen durch Auftreten von Farbe und Paramagnetismus bei den Ionen bemerkbar. Bei den folgenden Elementen bis zum Au findet wie in der IV. und V. Periode die Ausbildung der Achterschale (hier der des X) in eine 18-Schale statt; zu den zwei  $5s$ - und sechs  $5p$ -Zuständen treten zehn  $5d$ -Zustände, bis von Au ab die Ausbildung der stehengebliebenen Entwicklung von Zuständen mit  $n = 6s$  und  $6p$  fortgesetzt werden kann, die im Radon (2, 8, 18, 32, 18, 8) zum nächsten Edelgas führt.

Die durch Bohr klargelegten Beziehungen zwischen dem Bau der Atome und ihren Eigenschaften treten besonders deutlich in einer Anordnung des periodischen Systems hervor, die auf Jul. Thomsen zurückgeht und von Bohr verfeinert wurde. In diesem in Fig. 2 enthaltenen periodischen System sind diejenigen Elemente durch Striche verbunden, die in bezug auf Zahl und Charakter der äußeren Elektronen zusammengehören, während die Elemente, bei denen „Auffüllungen“ von Schalen stattfinden, eingerahmt sind. In Fig. 4 sind Elemente mit höherer Ordnungszahl als Uran, „Transurane“ (P. Lenard; N. Bohr, V. M. Goldschmidt, R. Swinne) eingetragen, soweit sie durch die Atomumwandlungsversuche von E. Fermi (1934) sowie O. Hahn und L. Meitner (1935/36) als wahrscheinlich nachgewiesen anzusehen sind (vgl. S. 28, 30). Unsicher ist noch die Stelle, bei der eine Reihe von 14 Elementen mit einer Besetzung der inneren  $5f$ -Zustände beginnt (in der Fig. 4 durch - - -

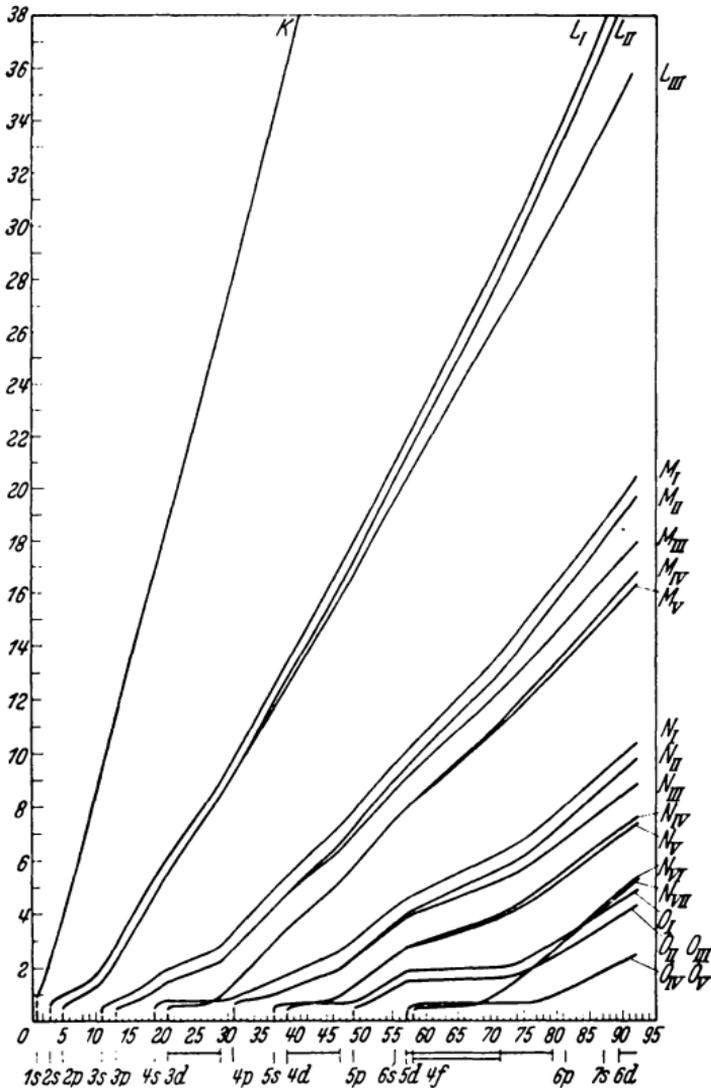


Fig. 5. Die Quadratwurzel der Frequenz der Röntgenserienterme in Abhängigkeit von der Ordnungszahl (nach N. Bohr u. D. Coster).

angedeutet). Vielleicht ist dies schon bei den chemisch noch nicht ausreichend untersuchten Elementen Z 95 und Z 96 der Fall.

Eine weitere experimentelle Bestätigung der Bohrschen Überlegungen liefert die Röntgenspektroskope. Den verschiedenen „Schalen“ eines Atoms, oder genauer den verschiedenen Elektronengruppen mit den Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2, 3, 5, 4, 6$  und 7 entsprechen die Terme  $\nu$  der Röntgenserien K, L, M, N, O, P, Q

(s. Tab. 10, S. 44f.). Durch die genauen Messungen M. Siegbahns und seiner Schüler konnte nun festgestellt werden, daß in den angenähert geraden Linien der Fig. 5, die  $\nu$  in Abhängigkeit von der Ordnungszahl darstellen, jedesmal deutliche Knicke auftreten, wenn nach der Theorie die Auffüllung einer Elektronenschale stattfindet. Die mit jedem Knick beginnende Änderung in der Neigung der Geraden entspricht einer veränderten Abhängigkeit der Frequenz von der Kernladung, und diese rührt daher, daß durch Aufnahme von neuen Elektronen in eine Schale die Kernladung stärker abgeschirmt wird; die Elemente, bei denen dies stattfindet, sind in Fig. 5 unten durch horizontale Striche gekennzeichnet (über Röntgenspektren vgl. Chem.-Tb. 1937 III, S. 385 ff.).

Über die allmähliche Ausbildung der Elektronenzustände mit verschiedenen Werten der Impulsquantenzahl  $l$  bei fortschreitenden Werten der Ordnungszahl  $Z$  gestattet die im Anschluß an das Paulische Prinzip entstandene quantenstatistische Methode von E. Fermi angenäherte Aussagen zu machen. So wird für die Ordnungszahl, bei welcher die Ausbildung der Zustände mit  $l = 0$  beginnt der Wert  $l$  anstatt des empirischen Wertes  $l$  erhalten; für  $l = 1$  folgt berechnet  $Z = 5$  (empirisch 5); für  $l = 2$  — berechnet 21 (empirisch 21); für  $l = 3$  — berechnet 55 (empirisch 58). Wollte man über den bekannten Teil des periodischen Systems hinausgehen, so berechnet sich für  $l = 4$  ein  $Z$ -Wert gleich 116; berücksichtigt man das Nachhinken des erfahrungsgemäßen  $Z$ -wertes bereits bei  $l = 3$ , so könnte man folgern, daß in der Uranperiode die Elektronenzustände mit  $l = 4$  noch keine Ausbildung erfahren. Demnach wäre für das auf Rn folgende Edelgas eine Ordnungszahl  $Z = 118$  zu erwarten (in Übereinstimmung mit Fig. 4). Zuerst hat L. H. Thomas (1927) das statistische Verfahren zur Berechnung von Eigenschaften der Atome mit vielen Elektronen verwendet. Es ist besonders bei solchen Eigenschaften brauchbar, die sich einigermaßen gleichmäßig mit der Ordnungszahl ändern und dabei nicht stark von den äußeren Elektronen abhängen.

## II. Teil: Die chemischen Verbindungen <sup>1)</sup>.

	Inhalt.	Seite
Einleitung . . . . .		52
A. Chemische Bindung . . . . .		55
1. Die verschiedenen Arten der Atomverknüpfung . . . . .		55
2. Übergänge und Grenzen zwischen den verschiedenen Bindungsarten . . . . .		57

<sup>1)</sup> Empfehlenswertes Schrifttum: H. G. Grimm u. H. Wolff: Atombau und Chemie. Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIV, 2. Teil. Berlin 1933. H. A. Stuart: Molekülstruktur. Berlin 1934. G. N. Lewis: Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle. Braunschweig 1927. A. E. van Arkel und J. H. de Boer: Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung. Leipzig 1931. Leipziger Vorträge: Quantentheorie und Chemie. Leipzig 1928. — Molekülstruktur. Leipzig 1931. H. Sponer: Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme. I/II. Leipzig 1935, 1936.

	Seite
B. Wertigkeit und Abschluß von Elektronengruppen . . . . .	60
1. Die chemische Wertigkeit . . . . .	60
2. Abschluß von Elektronengruppen bei Atommolekeln . . . . .	62
3. Abschluß von Elektronengruppen bei Ionen . . . . .	64
C. Wechselwirkung zwischen Atomen und Molekelbildung . . . . .	66
1. Anziehungs- und Abstoßungskräfte . . . . .	66
2. Molekelbildung durch Drallkopplung . . . . .	68
3. Die Polarisierbarkeit der Elektronenhüllen . . . . .	74
D. Die einzelnen Bindungsarten . . . . .	76
1. Die polare Bindung der Salze . . . . .	76
2. Die unpolare Bindung der Atommolekeln und der diamantartigen Stoffe . . . . .	79
3. Die metallische Bindung . . . . .	85
4. Die Bindung zwischen neutralen Gebilden . . . . .	87

Einleitung. Um sich ein Bild vom Zusammenhalt der Molekeln zu machen, sind außer den rein chemischen Erfahrungen über die chemische Wechselwirkung von Atomverbänden, den Molekeln, auch physikalisch-chemische Erfahrungen über die thermischen, elektrischen, magnetischen, optischen und auch mechanischen Eigenschaften der Materie zu berücksichtigen. Dabei hat man aber nicht nur Atomverbände ins Auge zu fassen, sondern auch freie Atome und ihr Verhalten gegenüber den verschiedenen Agentien, welche als Sonden zur Aufklärung ihres Baues dienen können.

Ein Überblick über die Ergebnisse der Atomforschung, welche im Anschluß an die Versuche und Überlegungen von P. Lenard, E. Rutherford und N. Bohr zustande gekommen sind, wird im I. Teil gegeben. Hiernach bestehen die Atome (ob neutral oder geladen) aus einem positiv geladenen Atomkern und negativen Elektronen, welche zu Anordnungen („Schalen“) bis auf die äußeren Elektronen zusammengefaßt werden können. Die Eigenschaften der einzelnen den Atomkern umgebenden Elektronen werden quantenmäßig — durch vier Quantenzahlen — bestimmt. Liegen damit gewisse konkrete, durch die Erfahrung weitgehend gestützte Vorstellungen über den Bau freier Atome vor, so sind die Forschungen über den Bau von verbundenen Atomen, über das Wesen der chemischen Wertigkeit, der chemischen Bindung und der in den Verbindungen herrschenden „chemischen Kräfte“ noch in voller Entwicklung begriffen. Doch hat die Aufklärung dieser Fragen jüngst manche Förderung erhalten; diese beruht auf der wellenmechanischen Ausgestaltung der Quantentheorie der Atome, auf der Erkenntnis der besonderen elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Elektronenanordnungen, welche im Sinne des Paulischen Eindeutigkeitsprinzips als abgeschlossen erscheinen, und auf der experimentellen Erforschung und theoretischen Deutung des thermischen, optischen und elektrooptischen Verhaltens der Molekeln, welche Schlüsse über den Zusammenhalt freier Molekeln zu ziehen gestatten.

Bekanntlich stellte J. J. Berzelius schon 1819 im Anschluß an Ansichten von H. Davy die elektrisch-dualistische Theorie auf, nach der die Kraft, welche die Atome zwingt, Verbindungen einzugehen, elektrostatischer Natur sei; es dauerte jedoch bis 1897, bis Arrhenius' Ionentheorie die Annahme elektrischer Ladungen bei vielen Atomensicherstellte. Namentlich durch die mit J. Liebig und F. Wöhler einsetzende Entwicklung der Kohlenstoffchemie, in der die gegenseitige Ersetzbarkeit von Atomen oder Atomgruppen, die man als positiv und negativ glaubte ansehen zu müssen, z. B. von H durch Cl in  $\text{CH}^4$ , häufig beobachtet werden konnte, wurde Berzelius' Grundannahme zurückgedrängt, und J. B. A. Dumas stellte ihr 1839 seine „unitarische“ Theorie gegenüber, die die Annahme einer Polarität der Atome verwirft. Die weitere Entwicklung der Lehre von der chemischen Valenz und der „Affinität“ baute sich dann jahrzehntelang fast ausschließlich auf den Erfahrungen der Chemie des Kohlenstoffs auf, eines Elementes, dem wir heute eine Ausnahmestellung unter allen Elementen zuerkennen müssen, und mit dem nur noch B, N und Si verwandte Züge zeigen (A. Stock). Diese Entwicklung führte über die Radikaltheorie (etwa 1830—1845) und die Typentheorie (K. Gerhardt 1853, u. a.) allmählich zur Strukturchemie, sie führte A. Kékulé (1865) zu dem Postulate der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und zur Aufstellung seiner Benzolformel, J. H. v. Hoff und Le Bel 1877 zur Begründung der Stereochemie. A. v. Baeyer zu der „Spannungstheorie“, J. Thiele zu seiner Theorie der Partialvalenzen. — Einen allgemeineren Fortschritt, der die Valenzforschung von dem Spezialfall des Kohlenstoffs loslöste, brachte erst A. Werner durch die um 1890 aufgestellte Theorie der Komplexverbindungen, nach der die als Kugeln angenommenen Atome nach Befriedigung der gewöhnlichen Valenzbetätigung infolge eines noch bleibenden Affinitätsüberschusses Verbindungen höherer Ordnung bilden können, bei deren Zustandekommen und Beständigkeit die mit räumlichen Verhältnissen zusammenhängende „Koordinationszahl“ eine wesentliche Rolle spielt.

Die weiteren Fortschritte basieren auf der Elektronentheorie der Elektrizität. P. Drude und J. J. Thomson sprachen 1904 die Annahme aus, daß die chemische Valenzzahl mit der Zahl locker gebundener Elektronen identisch sein müsse; J. J. Thomson ist dann 1907 auf die stabile Elektronenschale gekommen und hat konkretere Anschauungen über die Bildung chemischer Verbindungen gebildet; ferner hat solche J. Stark (um 1910) entwickelt. Erst nach der Schaffung des neueren Atommodells durch E. Rutherford und N. Bohr kamen gleichzeitig 1916 W. Kossel und G. N. Lewis zu einer Verknüpfung exakterer Atomforschungsergebnisse mit der Chemie; dabei gelang es ihnen vor allem, der chemischen Valenzzahl eine bestimmte physikalische Bedeutung zu geben. Namentlich Kossel nahm die dualistische Theorie von Berzelius wieder auf und vermochte, gestützt auf das von A. Werner, R. A. Begg, J. Rydberg u. a. vorbereitete, im periodischen System

der Elemente zusammengefaßte Tatsachenmaterial einerseits, auf die Bohrsche Theorie des Atombaus andererseits, durch Anwendung des Coulombschen Grundgesetzes der Elektrostatik, einen Teil der anorganischen Verbindungen, insbesondere auch der so wichtigen H-Verbindungen, unter neue Gesichtspunkte zu bringen. G. N. Lewis versuchte insbesondere eine Zusammenfassung der unpolar gebauten, anorganischen wie organischen Verbindungen, indem er jeder Bindung bestimmte Elektronen zuordnete.

Die Ergebnisse von Kossel und Lewis standen aber nicht recht im Einklang mit den Planeten-Modellen des Atombaus nach N. Bohr und A. Sommerfeld. Die Wellenmechanik E. Schrödingers führt aber zu einer „Verschmierung“ der Elektronenladungen auf ihren Bahnen um den Atomkern, so daß das früher als punktförmige Ladung angesehenen Elektron scheinbar in eine kontinuierliche Ladungswolke aufgelöst wird. Man erhält für die verschiedenen, durch Quantengesetze bestimmten Elektronenzustände eines Atoms auch verschiedene Ladungsverteilungen der Elektronenwolken. Besonders einfach rotationssymmetrisch ist die Ladungsverteilung bei den im Sinne des Paulischen Eindeutigkeitsprinzips abgeschlossenen Elektronenanordnungen, für welche die Bezeichnung „Schale“ damit gerechtfertigt erscheint. Dadurch werden auch die quantentheoretischen Voraussetzungen für die Kosselsche Theorie der polar gebauten Molekeln geliefert.

Die Lewissche Theorie der unpolar verknüpften Molekeln verdankt auch der Wellenmechanik ihre physikalische Begründung durch Heranziehung einer Art magnetischer Kopplung der als Kreisel wirkenden Elektronen bei gleichzeitiger Verwendung des Paulischen Eindeutigkeitsprinzips (F. London und W. Heitler, 1927). Trotz großer Vereinfachungen bei der modellmäßigen Behandlung der Molekeln wird durch diese Drallvalenztheorie die unpolare Bindung physikalisch verständlich gemacht, leider nur bei einer begrenzten Zahl von Atomen. Die wellenmechanische Betrachtungsweise hat noch weitere Erklärungen der chemischen Valenz gezeitigt; sie hat auch in den bindenden und lockernden Elektronen (G. Herzberg, F. Hund, R. S. Mulliken, 1930/32) eine theoretische Deutung für die Lewissche Theorie gegeben und ferner zu einer Deutung der gerichteten Valenz geführt (J. C. Slater, L. Pauling, 1931).

Inzwischen hatte die M. v. Lauesche Entdeckung der Beugung der Röntgenstrahlen in Krystallen (1912) die Methode geliefert, welche die räumliche Lagerung der Atome in Krystallen zu ermitteln erlaubt, und welche damit aller zukünftigen Forschung über den Aufbau der kristallisierten Verbindungen eine gesicherte Basis zu geben verspricht. Die weitere Ausgestaltung dieses Röntgenlichtbeugungsverfahrens hat zu seiner Anwendung auf Flüssigkeiten und selbst Dämpfe (P. Debye, 1915) unter gewissen Voraussetzungen für deren Molekelbau geführt. Die Interferenzmethode wird verwendet beim Durchgang von Elektronen durch materielle Schichten

(G. P. Thomson, 1928), ja selbst durch Dämpfe (H. Mark u. R. Wierl, 1930), zwecks Ermittlung des molekularen Aufbaues der durchstrahlten Stoffe. Die so durch Elektronen- oder durch Röntgenlichtbeugung ermittelten Daten erlauben Gestalt und Atomabstände der Molekeln festzulegen und mit den Ergebnissen der optischen Untersuchung (ultrarote und Raman-Frequenzen), der dielektrischen Eigenschaften (elektrisches Dipolmoment), des elektrischen Kerr-Effektes (Doppelbrechung), der optischen Aktivität und der spezifischen Wärmen zu vergleichen. Es zeigte sich, daß viele Molekelmodelle, welche diesen physikalischen Erfahrungen entsprechen, schon viel früher von der Stereochemie auf Grund chemischer Erfahrungen aufgestellt waren, so daß diese stereochemischen Modelle so ihre physikalische Stütze und Präzisierung erhielten.

## A. Chemische Bindung.

### 1. Die verschiedenen Arten der Atomverknüpfung.

Durch die Vereinigung mehrerer Einzelatome entstehen bekanntlich die gasförmigen Molekeln chemischer Verbindungen, die entweder aus gleichartigen Atomen, so im  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ , oder aus verschiedenen Atomen, so im gasförmigen  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ , aufgebaut sein können. Die Vereinigung zahlreicher solcher Gasmolekeln führt zu Molekelaggregaten: zu Flüssigkeiten und festen, meistens kristallisierten Stoffen. Bei gasförmigen Verbindungen kommen nur die innermolekularen Kräfte in Betracht; die zwischen den Molekeln wirksamen „van der Waalschen“ Kräfte spielen erst bei hohem Druck eine Rolle. Bei Flüssigkeiten und Kristallen dagegen hat man zweierlei Fälle zu beachten: Im einen Fall, so bei  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SiCl}_4$ , sind innermolekulare und zwischenmolekulare Kräfte und Bindungen zu unterscheiden: die innermolekularen stellen die Bindung von Atom zu Atom her, die zwischenmolekularen bewirken die Kohäsion der Flüssigkeit bzw. verknüpfen die Molekeln zum Kristall; es bilden sich Molekelgitter. Im andern Fall, z. B. in Kristallen von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{AlN}$  und Diamant fallen inner- und zwischenmolekulare Kräfte zusammen, es entstehen Ionen- bzw. Atomgitter (W. Kossel, A. Reis); die Kristalle stellen Riesenmolekeln dar.

Um den Aufbau der chemischen Verbindungen behandeln und einen Überblick geben zu können, wird zunächst versucht, die chemischen Verbindungen systematisch nach der Bindungsart einzuteilen, soweit das bei der Lückenhaftigkeit der Kenntnisse schon möglich ist. Diese Einteilung knüpft an das in der Mitte der Tab. 11 gegebene Schema an, in dem die Elemente einer Periode bzw. deren Homologe samt ihren Valenzzahlen gegen Wasserstoff sowohl als Abszisse wie als Ordinate aufgetragen, und in dem ausgewählte binäre Verbindungen dieser Elemente verzeichnet sind; wählt man auf der Abszisse die Valenzzahlen gegen O, so ergibt sich das



rechts oben verzeichnete Ergänzungsschema. Unter Vorwegnahme später zu begründender Ergebnisse wurde die Tab. 11 außerdem zur Erleichterung der Übersicht mit Angaben über den wahrscheinlichen Bindungscharakter versehen. In den drei Ecken des Schemas stehen drei Verbindungen: ein Salz, eine unmetallische Atom-molekel und ein Metall<sup>1)</sup>. Zwischen Metall und Atommolekel steht außerdem der Diamant oder ein „diamantähnlicher“ Stoff, hier [Si]. Außer den durch diese Stoffe repräsentierten vier Bindungsarten muß man eine fünfte Bindungsart hinzunehmen, welche durch die zwischen neutralen Atomen und Molekeln wirksamen zwischenmolekularen Kräfte erzeugt wird, z. B. bei Edeltgaskristallen.

## 2. Übergänge und Grenzen zwischen den verschiedenen Bindungsarten.

Gibt es in bestimmten Reihen chemischer Verbindungen allmähliche Übergänge oder scharfe Grenzen? Man weiß nämlich nur von den Verbindungen, die den Ecken der Tab. 11 benachbart sind, daß sie noch den Bindungscharakter der typischen Verbindung in der Ecke zeigen; je weiter man sich jedoch der Mitte dieses Schemas nähert, desto schwieriger ist es, einer Verbindung eine bestimmte Bindungsart zuzuordnen. Übergänge zwischen der polaren Ionenbindung und der unpolaren Atombindung hat schon R. Abegg (1904) angenommen. W. Kossel (1916) hat solche Übergänge modellmäßig behandelt.

Nach O. Ruff (1919) zeigt eine Reihe von Fluoriden der 3. Periode (NaF, MgF<sup>2</sup>, AlF<sup>3</sup>, SiF<sup>4</sup>, PF<sup>5</sup>, SF<sup>6</sup>), die vom polaren Salz zur Atommolekel führt, an den Schmelz- und Siedetemperaturen zwischen AlF<sup>3</sup> und SiF<sup>4</sup> einen gewaltigen Eigenschaftssprung.

Tabelle 12.

Li <sup>2</sup> O	BeO	B <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	CO <sup>2</sup>	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>
Na <sup>2</sup> O	MgO	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	SiO <sup>2</sup>	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .

Ähnliche Flüchtigkeitsunterschiede zeigen die Oxyde der 2. und 3. Periode, die (Tab. 12) ohne weiteres eine Grenzlinie (ausgezogen) zu ziehen erlauben, um die unpolaren Molekeln abzugrenzen, während die gestrichelte Grenzlinie die Stoffe mit diamantartiger Bindung (Beispiel BeO) von der polaren Bindung trennt (Beispiel Li<sup>2</sup>O).

Verfolgt man weiter mit W. Biltz, W. Klemm und Mitarbeitern die Flüchtigkeit, sowie die Leitfähigkeitsverhältnisse einer größeren, in Tab. 13 zusammengestellten Zahl von Chloriden, dann lassen sich wiederum mehr oder weniger scharfe Grenzlinien an den Stellen großer Eigenschaftsprünge ziehen.

Kossel (1920) nimmt in diesen Stoffreihen Aufbau aus Ionen, z. B. Si<sup>4+</sup>, S<sup>2-</sup> und F<sup>-</sup>, an und versucht, den Flüchtigkeitssprung

<sup>1)</sup> Schon die Alchimisten unterschieden bekanntlich die drei „Präzipien“ Salz, Schwefel und Quecksilber, die sie in allen Stoffen vermuteten.

zwischen  $\text{AlF}^3$  und  $\text{SiF}^4$  aus den geometrischen Verhältnissen zu erklären, indem er annimmt, daß in  $\text{AlF}^3$  noch eine „Verzahnung“ der entgegengesetzt geladenen Ionen zum Krystallgitter möglich ist, daß dagegen im  $\text{SiF}^4$  das Kation  $\text{Si}^{++}$  völlig von den  $\text{F}^-$ -Ionen „umhüllt“ sei, so daß sich Molekeln ( $\text{Si}^{++} \cdot \text{F}^-$ ) bilden, die nach außen geringe Kräfte ausüben. K. Fajans wies dagegen darauf hin, daß man in den erwähnten Substanzreihen die Deformation der Elektronenhüllen berücksichtigen müsse, die mit steigender Ladung der Kations von links nach rechts, außerdem mit der Größe des Anions wachse. Diese Zunahme der Deformation ergibt sich deutlich aus einer entsprechenden Abnahme der Refraktion, die als „Verfestigung der Elektronenhülle“ gedeutet werden kann.

Fajans und G. Joos sehen in diesen Daten einen Hinweis darauf, daß es vielleicht zwischen den typisch polar gebauten Stoffen wie  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CaO}$ , und den unpolar gebauten, wie  $\text{Cl}^2$ , Übergänge gibt und nehmen an, daß die Elektronen des Anions mit steigender Deformation, z. B. in der Reihe  $\text{Na}^+$  bis  $\text{Cl}^{3+}$  immer mehr zu dem Kation herübergezogen werden.

Die aufgeführten Tatsachen sind wohl am zwanglosesten so zu deuten, daß die Trennungslinien in Tab. 13 und bei den

Tabelle 13. Nach W. Biltz und W. Klemm.

$\text{LiCl}$ 614 166	$\text{BeCl}^2$ 416 <0.086	$\text{BCl}^3$ -107 0	$\text{CCl}^4$ -24 0		
$\text{NaCl}$ 800 133.5	$\text{MgCl}^2$ 712 28.8	$\text{AlCl}^3$ 194 $15 \times 10^{-6}$	$\text{SiCl}^4$ -69 0	$\text{PCl}^5$ 148 0	
$\text{KCl}$ 768 103.5	$\text{CaCl}^2$ 774 51.9	$\text{ScCl}^3$ 940 15	$\text{TiCl}^4$ -25 0	$\text{VCl}^5$ -109 0	
$\text{RbCl}$ 714 78.2	$\text{SrCl}^2$ 873 55.7	$\text{YCl}^3$ 700 9.5	$\text{ZrCl}^4$ $\leq 90$	$\text{NbCl}^{5*}$ 194 $2 \cdot 10^{-7}$	$\text{MoCl}^{6*}$ 194 $1.8 \times 10^{-6}$
$\text{CsCl}$ 645 66.7	$\text{BaCl}^2$ 960 64.6	$\text{LaCl}^3$ 860 29.0	$\text{HfCl}^4$	$\text{TaCl}^{5*}$ 211 $3 \cdot 10^{-7}$	$\text{WCl}^{6*}$ 275 $2 \cdot 10^{-6}$
			$\text{ThCl}^4$ 765 16		$\text{UCl}^{5*}$ 0.34

Die oberen Zahlen sind die Schmelzpunkte in °C, die unteren die Äquivalentleitfähigkeiten  $\kappa \cdot V/n$  der geschmolzenen Substanzen beim Schmelzpunkt ( $\kappa$  = spez. Leitfähigkeit,  $V$  = Molekularvolumen,  $n$  = Wertigkeit des Kations); bei den mit \* bezeichneten Stoffen ist statt der Äquivalentleitfähigkeit die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  angegeben.

anderen Stoffreihen die polar gebauten von den unpolar gebauten Stoffen trennen, indem links von der Scheidelinie die polare Bindungsart, und rechts davon die unpolare Bindungsart den energieärmsten Zustand darstellt.

Tabelle 14.

	LiF	BeO	BN	CC
Atomabstand in $10^{-8}$ cm	2,01	1,65	—	1,53
	NaF	MgO	AlN	SiC
Atomabstand in $10^{-8}$ cm	2,31	2,10	1,90	1,90

Auch die Stoffreihen, die zwischen den polaren Salzen und den diamantartigen Stoffen stehen, lassen schärfere Grenzen (gestrichelt) erkennen. So zeigt Tab. 14, daß links von der Grenzlinie das NaCl-Gitter der polaren Salze auftritt, rechts davon das Diamant- bzw. Wurtzit-Gitter.

Bei den Übergängen vom polaren Salz sowohl zur unmetallischen Molekel wie zum diamantähnlichen Stoff läßt sich sodann eine Regel über die Lage der Grenzen erkennen (H. G. Grimm u. H. Wolff). Es zeigt sich nämlich, daß die Neigung, von der polaren zur unpolaren bzw. diamantartigen Bindungsart überzugehen, in derselben Richtung wächst, in der mit K. Fajans Zunahme der Deformation zu erwarten ist; in den aufgeführten Stoffreihen verschieben sich daher die Grenzen mit zunehmendem Radius und abnehmender Ladung der Kationen und beim Übergang von Ionen mit 18 Außenelektronen zu solchen mit 8 Außenelektronen, sowie mit abnehmender Deformierbarkeit der Anionen (d. h. abnehmender Ladung und Größe), also abnehmender deformierender Wirkung der Kationen nach rechts.

Den Übergang von Salz zum Metall hat E. Zintl (seit 1929) besonders an Verbindungen von Na untersucht. Auf Grund der chemischen Zusammensetzung und des Kristallaufbaus ergibt sich, daß salzartige Verbindungen polyanioniger Salze vom Typ der Polysulfide mit Na die Elemente der großen Perioden bilden, welche 1 bis 4 Stellen vor den Edelgasen stehen; Elemente, welche 5 bis 7 Stellen vor den Edelgasen stehen, bilden unter den gleichen Bedingungen unlösliche Metallphasen mit Atomgittern. Beim Übergang von metallischer zu polarer Bindung (Salz) trifft die Regel von W. Hume-Rothery (siehe S. 86 f.) nicht mehr zu; Abweichungen treten bereits bei Legierungen sehr unedler Metalle auf. Liegen Verbindungen vor, deren Zusammensetzung den üblichen Valenzregeln entspricht, wie  $Mg^2Sn$ ,  $Mg^2Pb$ ,  $Mg^3As^2$ , so besitzen diese — trotz metallischer Leitfähigkeit — einen Kristallbau, den sonst salzartige Verbindungen aufweisen, der aber bei den eigentlichen intermetallischen Verbindungen nicht vorkommt.

Bei kristallisierten Stoffen können nicht nur die betrachteten Verbindungsarten vorkommen, sondern auch Kombinationen von ihnen, wobei nach den verschiedenen Raumkoordinaten verschiedene Bindungen wirken (H. G. Grimm). So ist bei  $[NaCl]$  polare Bindung nach 3 Raumkoordinaten, bei Graphitsäure

unpolare Bindung nach 2 Raumkoordinaten und Bindung durch zwischenmolekulare Kräfte nach 1 Raumkoordinate, bei Cellulose unpolare Bindung nach 1 und Bindung durch zwischenmolekulare Kräfte nach 2 Raumkoordinaten, bei Diamant unpolare Bindung nach 3 Raumkoordinaten, bei Graphit unpolare Bindung nach 2 und metallische nach 1 Raumkoordinate, bei Glimmer unpolare Bindung nach 2 und polare nach 1 Raumkoordinate, bei Asbest unpolare Bindung nach 1 und polare nach 2 Raumkoordinaten vorhanden.

## B. Wertigkeit und Abschluß von Elektronengruppen.

### 1. Die chemische Wertigkeit.

Die Wertigkeit oder Valenzzahl eines Elementes ist eine Zahl, die angibt, wieviel Wasserstoff- oder diesem gleichwertige Atome von dem betreffenden Element gebunden werden können; die Wertigkeit des Wasserstoffs gilt als Valenzeinheit. Diese Valenzzahl ist für ein bestimmtes Element keine Konstante; sie hängt davon ab, ob als Verbindungspartner H, O oder ein anderes Element auftritt. So hat z. B. S in  $H^2S$  die Valenzzahl 2, in  $SO^2$  die Valenzzahl 6. Auch bei Bindung eines bestimmten Elementes kann die Valenzzahl verschieden sein; man unterscheidet dann mehrere Valenzstufen. So zeigt z. B. Cl in den Verbindungen  $Cl^1O$ ,  $ClO^2$ ,  $Cl^7O^7$  die Wertigkeiten 1, 4, 7, in  $HOCIO$  und  $HOCIO^3$  außerdem die Zahlen 3 und 5.

Die Valenzzahlen der Elemente stehen in einer einfachen Beziehung zu der Stellung des Elementes im periodischen System. Beschränkt man sich nämlich bei den Valenzzahlen auf die sog. Maximalvalenzzahlen, gemessen an der Höchstwertigkeit gegen Sauerstoff, dann ist die Valenzzahl im allgemeinen identisch mit der Gruppennummer im periodischen System. So steigt die Maximalvalenzzahl in der 3. Periode vom Na zum Cl von 1 auf 7. Eine ebenso einfache Regel existiert für die Valenzzahlen in flüchtigen Hydriden, die durch die Zahl der gebundenen H-Atome definiert sind. Sie nehmen für die Elemente, welche eine bis vier Stellen vor einem Edelgas stehen (F. Paneth) von der 4. bis zur 7. Gruppe von 4 auf 1 ab, z. B. in  $CH^4$ ,  $NH^3$ ,  $H^2O$ ,  $HF$ . Diese Regeln wurden um 1900 von R. A. Begg und Bodländer in dem folgenden (hier modifizierten) Satz besonders zusammengefaßt: Die Summe der Höchstwertigkeit gegen Sauerstoff und gegen Wasserstoff der 1 bis 4 Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente ist gleich acht, z. B. in der Reihe:

IV.	III.	II	I.
$SiH^4$	$PH^3$	$SH^2$	$CH$
IV.	V.	VI.	VII.
$SiO^2$	$P^2O^3$	$SO^3$	$Cl^7O^7$

Schon bald nach Aufstellung der Elektronentheorie brachten Drude, sowie J. J. Thomson die chemische Wertigkeit in Zusammenhang mit einer entsprechenden Zahl „locker“ gebundener

Elektronen im Atom. W. Kossel und G. N. Lewis schlossen dann 1916 aus der Valenzbetätigung der vor und nach den Edelgasen stehenden Elemente auf besonders stabile Elektronenanordnungen in den keine Verbindungen eingehenden Edelgasen. Diese „Edelgasschalen“ werden von den im periodischen System auf die Edelgase folgenden Metallen, z. B. Na, (El. Z.=2, 8, 1) unter Elektronenabgabe und Bildung positiver Ionen ebenso „angestrebt“ wie von den Metalloiden, z. B. F, (El. Z.=2, 7), welche den Edelgasen im periodischen System vorangehen und unter Elektronenaufnahme negative Ionen bilden. Die elektrostatische Anziehung der gebildeten Ionen aber soll dann die Verkettung zum polar gebauten Salz bewirken (siehe S. 76). Nach dieser Auffassung besteht die physikalische Bedeutung der chemischen Wertigkeitszahl bei den aus Ionen aufgebauten Verbindungen, den Salzen, also darin, daß sie angeben, wieviel Elektronen von einem Neutralatom bei Bildung einer Verbindung abgegeben (positive Wertigkeit) oder aufgenommen (negative Wertigkeit) werden. Die Zahl der von den Metallen bei chemischen Reaktionen abgegebenen „Valenzelektronen“ ist in vielen Fällen identisch mit der Zahl der durch die höchste Hauptquantenzahl  $n$  ausgezeichneten Elektronen (W. Kossel, N. Bohr). Doch gibt es bei den Atomen der Elemente der Übergangsreihen insofern Ausnahmen, als hier nicht nur die Elektronen mit der jeweilig höchsten Hauptquantenzahl  $n$ , sondern auch die mit der zweitgrößten Hauptquantenzahl ( $n - 1$ ) so geringe Ablösearbeiten besitzen, daß die zum Teil als Valenzelektronen in Frage kommen, so z. B. Sc, Ti usw. bis Cu; Y, Zr usw. bis Pd; La, Ce usw. bis Au; Ac, Th, Pa und U (siehe Tab. 10). Eine genauere Untersuchung hat gezeigt, daß die Valenz der Metalle und Edelgase lediglich durch die energetischen Verhältnisse bei der Verbindungsbildung bestimmt ist; es stellt sich nämlich bei der Bildung von polaren Salzen aus den Edelgasen benachbarten Elementen diejenige Wertigkeitsstufe ein, bei der ein Maximum an Energie frei wird (H. G. Grimm und K. F. Herzfeld).

## 2. Abschluß von Elektronengruppen bei Atommolekeln.

An die Stelle der Abgabe oder Aufnahme von Elektronen, die bei den polaren Salzen stattfindet, tritt bei unpolarer Bindung eine „Inanspruchnahme“ bestimmter Elektronen ein, und zwar soll nach G. N. Lewis an jeder unpolaren Bindung stets mindestens ein Elektronenpaar beteiligt sein.

Diese Erscheinung zeigen ausgeprägt die Atommolekeln, wie z. B.  $H^2$ ,  $Cl^2$ ,  $C^2H^6$ . Nach G. N. Lewis besitzen sie ganz überwiegend eine geradzahlige Summe der äußeren Elektronen (paare Molekeln). Bei normalen Temperaturen beständige unpaare Molekeln (mit ungerader Elektronenzahl) gibt es nur sehr wenige, so z. B. NO mit  $5 + 6 = 11$ ,  $NO^2$  mit  $5 + 6 + 6 = 17$ ,  $ClO^2$  mit  $7 + 6 + 6 = 19$  äußeren Elektronen; hierbei gehören auch die Verbindungen des sog. 3wertigen C, wie  $(C^2H^6)^2C$  mit 91 äußeren Elektronen. Diese

unpaaren Molekeln zeichnen sich aber durch besondere chemische Reaktionsfähigkeit und meistens auch durch starke Färbung aus. In magnetischer Beziehung ist bemerkenswert, daß alle paaren Molekeln — O<sup>2</sup> ausgenommen — diamagnetisch, die unpaaren Molekeln aber, wie z. B. NO, NO<sup>2</sup>, ClO<sup>2</sup> paramagnetisch sind. Nach R. Kuhn und H. Katz (1933) stimmt diese Lewissche Regel auch bei vielen organischen N-Verbindungen. Diamagnetisch sind diese bei einem N mit einer paaren Elektronenzahl, so bei dreiwertigem N und bei vierwertigem positiv geladenem N<sup>+</sup>. Paramagnetisch sind aber Verbindungen, die ein N mit einer unpaaren Elektronenzahl enthalten, so bei zweiwertigem N, bei dreiwertigem positiv geladenem N<sup>+</sup> und bei vierwertigem N.

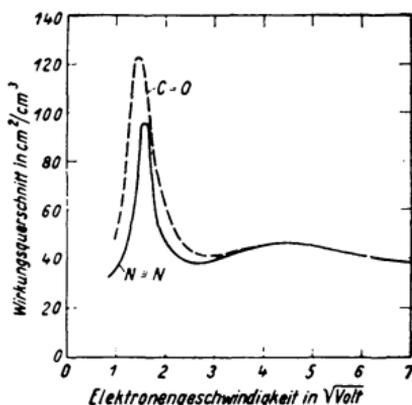


Fig. 6. Elektronenwirkungsquerschnitte von N<sup>2</sup> und CO.

Das statistisch festgestellte Überwiegen der paaren Molekeln und ihre magnetischen Eigenschaften, wie auch das Anstreben von Edelgasschalen bei chemischen Verbindungen der den Edelgasen im System der Elemente vorangehenden und nachfolgenden Elemente erinnert an die Bildung abgeschlossener Elektronenanordnungen bei freien Atomen im Sinne des Paulischen Eindeutigkeitsprinzips. Es seien darum die an freien Molekeln erhaltenen sonstigen physikalischen Erfahrungen erwähnt, welche in gleicher Richtung liegen.

Wenn man das Verhalten freier Atomolekeln beim Ramsauer-Effekt untersucht, d. h. gegenüber ganz langsamen Elektronen, deren Energie von einigen e-Volt bis weniger als 1 e-Volt beträgt, so weist die Abhängigkeitsfunktion des Wirkungsquerschnitts dieser Molekeln von der Elektronengeschwindigkeit bei gleicher Summe der äußeren Elektronen der Molekelbestandteile einen übereinstimmenden Verlauf auf. Hierbei werden als äußere Elektronen diejenigen angesehen, welche (im Sinne des Paulischen Eindeutigkeitsprinzips) un abgeschlossenen Anordnungen angehören. Gegenüber langsamen Elektronen verhalten sich übereinstimmend die Molekeln N<sup>2</sup> und CO mit 10 (5+5 bzw. 4+6) äußeren Elektronen, sowie N<sup>2</sup>O und CO<sup>2</sup> mit 16 (5+5+6 bzw. 4+6+6) äußeren Elektronen. Fällt aber die Gesamtzahl der äußeren Elektronen der Molekelbausteine mit der Zahl der Elektronen der äußeren abgeschlossenen Anordnung eines Atoms zusammen, so weisen diese Elektronengebilde ein ähnliches Verhalten gegenüber langsamen Elektronen auf. Z. B. H<sup>2</sup> mit (1+1) Elektronen und He mit 2; Ne, A, Kr, X mit 8 Elektronen in der

peripheren Anordnung und CH<sup>4</sup> mit (4 + 4), NH<sup>3</sup> mit (5 + 3), H<sup>2</sup>O mit (2 + 6), sowie HCl mit (1 + 7) äußeren Elektronen (E. Brüche).

Zur Erläuterung des dargelegten Verfahrens der direkten Sondierung der molekularen Felder seien in Fig. 6 die Wirkungsquerschnittskurven von N<sup>2</sup> und CO, d. h. von zwei Molekeln mit 10 äußeren Elektronen betrachtet. Die Querschnittswerte sind die Gesamtsumme aller Molekeln, welche sich in 1 cm<sup>3</sup> bei 1 mm Hg-Säule befinden; die Geschwindigkeitseinheit 1  $\sqrt{\text{Volt}}$  entspricht ungefähr  $0.6 \times 10^8$  cm/sec. Diese zwei Kurven fallen zusammen, von den kleinsten Geschwindigkeiten abgesehen, wo sich bei CO eine Abweichung bemerkbar macht, bedingt durch das bei dieser Molekel vorhandene Dipolmoment. Der gleiche Einfluß des Dipolmoments bei sehr geringen Geschwindigkeiten der Elektronen zeigt sich bei der Reihe CH<sup>4</sup>, NH<sup>3</sup>, H<sup>2</sup>O (vgl. S. 89 f.). Die Wirkungsquerschnittskurven der Edelgase A, Kr und Xe fallen nicht zusammen, sind aber ähnlich; wohl aber fallen diese Kurven für das Edelgas Kr und das Pseudoedelgas CH<sup>4</sup> gerade bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten vollauf zusammen. Die Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe CH<sup>4</sup>, C<sup>2</sup>H<sup>6</sup>, C<sup>3</sup>H<sup>8</sup> und C<sup>4</sup>H<sup>10</sup> weist einen gleichen Kurvencharakter auf (mit einem breit ausgeprägten Maximum bei rund 2.6  $\sqrt{\text{Volt}}$ ). Die Höhenlage dieses Maximums nimmt mit der Stellung in dieser Kohlenwasserstoffreihe zu. Bei Annahme einer stäbchenartigen Gestalt der Molekeln der höheren Kohlenwasserstoffe dieser Reihe und eines

**Tabelle 15. Elektronenbesetzung der abgeschlossenen Untergruppen.**

Röntgenterm	K		L <sub>I, II, III</sub>		M <sub>I, II, III</sub>		N <sub>I, II, III</sub>			O <sub>I, II, III</sub>			P <sub>I, II, III</sub>		Elektronenzahl	Atom oder Ion
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
Hauptquantenzahl	1	2	3	4	5	6										
Impulsquantenzahl	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3	0 1 2 3	0 1 2 3	0 1 2 3	0 1 2 3	0 1 2 3	0 1 2 3	0 1 2 3	0 1 2 3	0 1 2 3	0 1 2 3		
	2	2														2 He
	2	2														4 (Be)
	2	2 6														10 Ne
	2	2 6	2													12 (Mg)
	2	2 6	2 6													18 Ar
	2	2 6	2 6 10													28 Cu <sup>+</sup>
	2	2 6	2 6 10	2												30 Ge <sup>++</sup>
	2	2 6	2 6 10	2 6												36 Kr
	2	2 6	2 6 10	2 6 10												46 (Pd)
	2	2 6	2 6 10	2 6 10												48 In <sup>+</sup>
	2	2 6	2 6 10	2 6 10					2							54 X
	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14					2 6							68 Cp <sup>++</sup>
	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10				2 6 10							78 Au <sup>+</sup>
	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10				2 6 10					2		80 Tl <sup>+</sup>
	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10				2 6 10					2 6		86 Rn

Querschnittes, welcher dem Querschnitt der kugelförmigen  $\text{CH}_4$ -Molekel gleich ist, läßt sich der Abstand der C-C-Kerne zu  $2.3 \times 10^{-8}$  cm berechnen (in befriedigender Übereinstimmung mit den sonstigen Bestimmungen des C-C-Kernabstandes bei komplizierteren organischen Ketten ( $1.2$  bis  $2.0 \times 10^{-8}$  cm).

Viel exakter und umfangreicher sind die Aussagen über die Elektronenanordnungen der freien Molekeln auf Grund der Untersuchung ihrer Bandenspektren, insbesondere des auf Elektronenbewegungen zurückgehenden Teils dieser Spektren. Hier hat die Erfahrung gezeigt, daß diese Elektronenzustände der Molekeln in ihren Gesetzmäßigkeiten den Elektronenzuständen der freien Atome gleichen. So ist die Folge der Energiewerte (der sog. Terme) bei Atomen und bei Molekeln übereinstimmend, falls die Gesamtzahl der äußeren Elektronen der Molekelbausteine gleich der Elektronenzahl der letzt-äußeren Anordnung von Atomen ist (R. S. Mulliken, R. T. Birge). Beispiele sind He, sowie  $\text{H}^2$  und  $\text{He}^2$  mit 2 Elektronen; Na sowie  $\text{BeF}$ ,  $\text{BO}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $(\text{N}^2)^+$  mit  $(8 + 1)$  Elektronen; Mg, sowie  $\text{CO}$ ,  $\text{N}^2$  mit  $(8 + 2)$  Elektronen. Der bei den Atomspektren bekannte Wechsel geradzahlicher und ungeradzahlicher Multiplette findet sich auch bei den Elektronenbewegungsspektren der Molekeln, indem bei ungerader Anzahl der Elektronen die Termmultiplizität geradzahlig und bei gerader Elektronenzahl — ungeradzahlig ist (R. Mecke). Beispiele sind Na, sowie  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}$  mit Dubletten; Hg, sowie  $\text{CO}$ ,  $\text{N}^2$  mit Tripletten (und Singulett).

### 3. Abschluß der Elektronengruppen bei Ionen.

Für die meisten Zwecke des Chemikers genügt es vorläufig, die Elektronengruppen im Atom nur nach den Hauptquantenzahlen  $n$  zusammenzufassen und hervorzuheben, wieviel Elektronen mit gleichem  $n$  sich in den einzelnen „Schalen“ befinden. Da die chemischen Eigenschaften mit der Atomoberfläche zusammenhängen, ist die Zahl der „AußenElektronen“ (abgekürzt A.-El.), das ist die Zahl der Elektronen in der äußersten Schale für das chemische Verhalten von besonderer Wichtigkeit. Bei den Elementen ist die Zahl dieser Elektronen mit höchstem  $n$ -Wert, der Valenzelektronen, im allgemeinen identisch mit der Valenz des betreffenden Elementes; gewisse Ausnahmen werden S. 47f. erwähnt. Bei den Atomrümpfen, den Ionen, dagegen wird die Oberfläche meistens von einer besonders stabilen Elektronenanordnung gebildet, wie sie in den Edelgasen (W. Kossel, G. N. Lewis), bei  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$  und einigen anderen Ionen vorliegt. Die Ergebnisse der Bohrschen Theorie sind unter diesen Gesichtspunkten nochmals in Tab. 15 (S. 63) und Fig. 7 zusammengefaßt worden.

In Tab. 15 sind die Elektronenverteilungszahlen der Edelgase und derjenigen Ionen, bei denen neue stabile „Schalen“ erstmalig auftreten, den in der Röntgenspektroskopie üblichen Termbezeichnungen zugeordnet.

In Fig. 7 ist zudem der Bau der wichtigsten Atomionen durch Auftragung der in jedem Ion oder Atom vorhandenen positiven und negativen Ladungen graphisch veranschaulicht (nach W. Kossel,

ergänzt). Die unter 45° geneigte Gerade verbindet alle Atome, in denen ja die positiven Ladungen des Kernes  $Z$  gerade durch eine entsprechende Elektronenzahl  $E$  neutralisiert sind. Alle Ionen gleichen Baues und mit fortschreitendem  $Z$  wachsender Aufladung finden sich durch Parallelen zur Abszisse verknüpft, so z. B. die Ne-ähnlichen Ionen ( $N^{+++}$ ,  $O^+$ ,  $F^+$ , Ne, Na<sup>+</sup> bis  $Cl^{+++}$ ). Die benachbarten

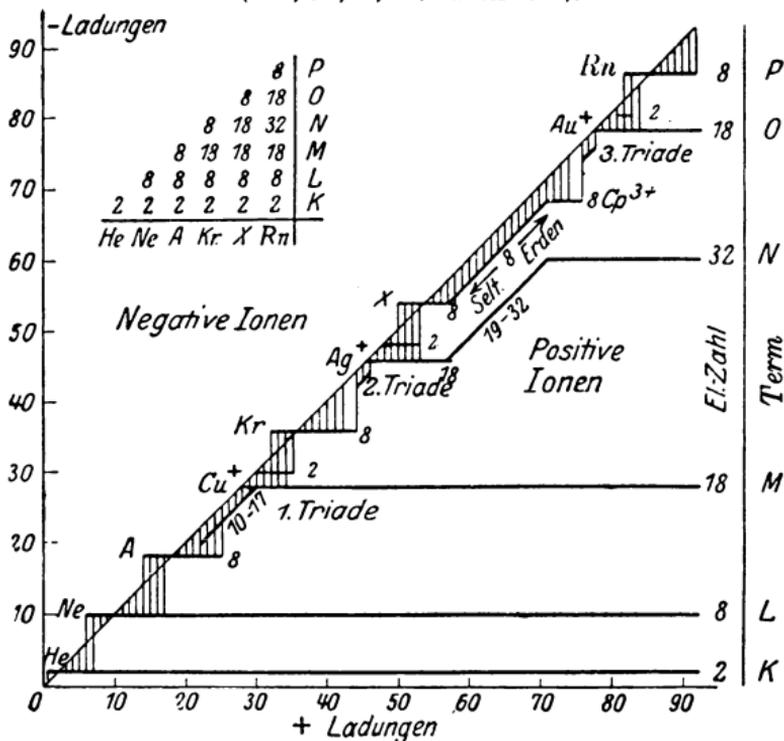


Fig. 7. Bau der Atomionen  
(nach W. Kossel, ergänzt von H. G. Grimm).

Ionen, bei denen mit wachsendem  $Z$  auch die Elektronenzahl zunimmt, und deren Aufladung oder Wertigkeit daher konstant bleibt, bilden Parallelen zu der unter 45° geneigten Linie der Neutralatome, so die Ionen der Triadenelemente und der seltenen Erden. Für jedes Atom oder Ion läßt Fig. 7 auch die Elektronenverteilungszahlen direkt ablesen; so liest man z. B. für  $Cs^+$  von unten nach oben 2, 8, 18, 18, 8, für die seltene Erde 70: 2, 8, 18, 31, 8, 3 ab. Wir haben oben bei der Behandlung der Theorie des periodischen Systems im Sinne von N. Bohr und W. Pauli (S. 42 f., 46 ff.) die Bildung abgeschlossener Elektronenschalen ausführlich erörtert.

In der Tab. 9 ist dieser durch das Paulische Eindeutigkeitsprinzip bedingte Abschluß der Elektronenanordnungen durch die als dünne Linien angegebenen Stufen angedeutet (S. 43).

Ein vorübergehender Abschluß findet statt bei der M-Schale mit 8 Elektronen bei Ar, bei der N-Schale mit 8 Elektronen bei Kr und mit 18 bei d, bei der O-Schale mit 8 Elektronen bei X und mit 18 bei Au und endlich bei der P-Schale mit 8 Elektronen bei Rn. Weiter ersieht man aus Fig. 7 einen ersten vorübergehenden Abschluß der N-, der O- und der P-Schalen mit bereits 2 Elektronen angedeutet (bei Ge, In und Tl).

Diese vorübergehenden Abschlüsse von Elektronenanordnungen lassen sich durch das Paulische Eindeutigkeitsprinzip übersehen, falls zu Ihrer Charakterisierung außer der Hauptquantenzahl  $n$  noch die Bahnpulsquantenzahl  $l$  berücksichtigt wird. Hierdurch ergibt sich eine Unterteilung der Elektronenanordnungen in abgeschlossene Untergruppen mit verschiedenen  $l$ -Werten bei gegebenem  $n$ -Wert. (Vgl. Tab. 9.) Abgeschlossene Untergruppen besitzen hier auch die Atome Be, Mg und Pd im Grundzustande nach dem spektroskopischen und dem magnetischen Verhalten bei dem Stern-Gerlachschen Versuch.

### C. Wechselwirkung zwischen Atomen und Molekelbildung.

#### 1. Anziehungs- und Abstoßungskräfte.

Um den Zusammenhalt der Molekeln zu übersehen, empfiehlt es sich, die zwischen den Molekelbestandteilen wirkenden Kräfte zu betrachten. Man kann dabei Anziehungs- und Abstoßungskräfte unterscheiden mit einer verschiedenen Abhängigkeit von dem gegenseitigen Abstand  $r$  der Atomkerne der Molekelbestandteile.

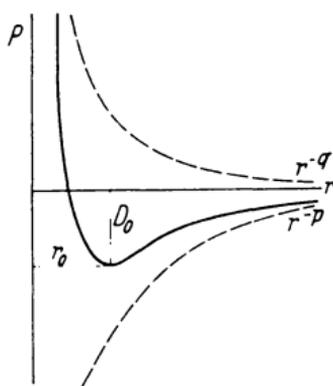


Fig. 8. Potential der Anziehungs- und Abstoßungskräfte.

Betrachtet man den einfachsten Fall einer aus nur zwei Atomen (oder Ionen) bestehenden Molekel, so kann man den Verlauf des Potentials  $P$  in Abhängigkeit von  $r$  verfolgen, indem man sich die Molekel in ihre Bestandteile getrennt und diese einander allmählich genähert vorstellt. Da die zwischen den Molekelbestandteilen wirkenden Kräfte sich bei Existenz der Molekel in Gleichgewicht befinden, so muß das Potential der

Kräfte ein Minimum aufweisen (Fig. 8). Bei Vergrößerung des Abstandes über den Gleichgewichtsabstand  $r_0$  nehmen die Anziehungskräfte immer mehr zu, während bei Verminderung des Abstandes unter  $r_0$  ein rasches Anwachsen der Abstoßungskräfte zu erwarten steht.

Das Potential  $P$  läßt sich aus einer Summe des Potentials  $P_p$  aller anziehenden Kräfte und des Potentials  $P_q$  aller abstoßenden Kräfte zusammenfügen. Bei Annahme reiner Radialkräfte und damit

Tabelle 16. Abstoßungsexponenten q.

Salze	NaCl	NaBr	NaJ	KCl	KBr	KJ	CaF <sup>2</sup>	AgCl	AgBr
Kompressib.	7.8	8.6	8.5	8.9	9.8	9.3	7.4	—	—
therm.-elast.	7.8	7.4	—	7.6	8.1	7.8	8.2	10.7	11.7
Metalle	Li	Na	K	Rb	Cs	$\alpha$ -Fe	Mo	Ta	W
therm.-elast.	5.0	5.5	6.0	6.9	5.7	7.6	7.4	8.5	7.7
Metalle	Al	Co	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au	Pb
therm.-elast.	11.0	9.2	9.3	9.8	11.4	12.4	13.2	16.2	14.4

einer einfachen exponentiellen Abhängigkeit der Teilpotentiale vom Abstand r kann man eine befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung erhalten. Es bedeute p den Anziehungsexponenten und q den Abstoßungsexponenten der entsprechenden Potentiale. Somit wird gesetzt, wobei e die Ladung des Elektrons ist:

$$P = P_p + P_q = -e^2 \frac{c_p}{r^p} + e^2 \frac{c_q}{r^q}, \quad (5)$$

$c_p$  und  $c_q$  bedeuten Konstanten; damit werden diese Kräfte der Anziehung und Abstoßung auf ein Zusammenwirken der Ladungen der Molekelbausteine zurückgeführt. Bei einer Anziehung nach dem Coulombschen Gesetz ist  $p = 1$ ; dies wäre bei rein polarer Bindung von Ionen mit abgeschlossenen Elektronengruppen der Fall. Denn nach der Wellenmechanik des Atoms zeichnen sich die Elektronenschalen schon mit einem resultierenden Bahnimpulsmoment gleich 0 und besonders mit einem Gesamtimpulsmoment gleich 0 durch Kugelsymmetrie aus. Daher wirken solche Elektronenwolken in erster Annäherung elektrostatisch wie unbeeinflussbare Kugeln aufeinander. Das Eindringen eines positiven Ions in die Elektronenwolke eines negativen Ions bedingt eine Schwächung der Coulombschen Anziehung und damit eine scheinbare Abstoßung.

Zahlenangaben über die Größe dieser Potentialexponenten erhält man einerseits aus der Theorie der festen Körper. Bei Voraussetzung Coulombscher Anziehung im Falle von Ionengittern (Salzen) und bei Heranziehung der Grüneisenschen Beziehung zwischen Sublimationswärme und Kompressibilität läßt sich der Abstoßungsexponent q, wie Tab. 16 in der obersten Reihe zeigt, zu etwa 9 berechnen (M. Born und A. Landé). Ein anderer Weg zur Berechnung von q bei einfachen (regulär kristallisierenden) Atom- oder Ionengittern aus elastisch-thermischen Daten wird von der Debyeschen elastischen Schwingungstheorie der spezifischen Wärme geboten. Bei Ionengittern stimmen die so erhaltenen Werte mit dem nach der erst erwähnten Theorie berechneten genügend überein.

Bei den Metallen kristallisiert die obere Reihe kubisch körperzentriert, die untere Reihe kubisch flächenzentriert; dabei weisen die ersteren die kleineren Werte des Abstoßungsexponenten auf.

Die eben erwähnte Regel hängt mit der relativen, durch eine möglichst geringe Gitterenergie bedingte Stabilität elementarer Gitter zusammen. Es folgt nämlich bei bestimmten Voraussetzungen über die Abhängigkeit des Potentials der zwischen den Gitterbausteinen herrschenden Anziehungs- und Abstoßungskräfte von dem gegenseitigen Abstand dieser Bausteine (besonders bei der Annahme, daß der Abstoßungsexponent  $q >$  als der Anziehungsexponent  $p$  und daß  $p = 4$  ist), daß bei elementaren kubischen Gittern die kubisch flächenzentrierten am stabilsten sind (J. E. Jones und A. E. Ingham). Tatsächlich überwiegen bei den elementaren Atomgittern die Gittertypen mit der höchsten Koordinationszahl  $K. Z. = 12$ , nämlich die kubischflächenzentrierten Gitter und die hexagonale dichteste Kugelpackung.

Berechnet man die Gitterenergie von Ionengittern verschiedener Gittertypen bei Voraussetzung reiner Zentralkräfte, so sind am stabilsten die Koordinationsgitter, dabei die mit der höchsten Koordinationszahl im Falle sehr großer Werte der Abstoßungsexponenten  $q$ . Solange  $q > 35$ , ist bei Koordinationsgittern vom Verbindungstyp  $XY$  am stabilsten der kubische  $CsCl$ -Typ ( $K. Z. 8$ ). Wird  $q$  aber kleiner, so spielt die Abstoßungsenergie (neben der elektrostatischen Anziehungsenergie) eine mehr maßgebende Rolle; infolgedessen wird dann der kubische  $NaCl$ -Typ ( $K. Z. 6$ ) am stabilsten, solange noch  $q > 6$ . In der Tabelle 13 kristallisieren von den angeführten Salzen die ersten 6 in diesem Gittertyp und weisen dabei Werte von  $q > 6$  auf. Das Analoge gilt für das  $CaF_2$ -Gitter. Bei kleineren  $q$ -Werten werden Molekelgitter am stabilsten ( $F.H$  und) (vgl. auch S. 76 über den Einfluß einer Polarisierbarkeit).

Andererseits liefert auch die Auswertung spektroskopischer Daten, welche von den Bandenspektren<sup>1)</sup> gasförmiger Molekeln herrühren, Zahlendaten über diese Potentialexponenten. Hierzu dienen die Angaben über den Abstand der Atomkerne, die Konstanten der Kernschwingungen und die zur Molekelspaltung benötigte Dissozierungsarbeit  $D_0$  (R. Mecke). So folgt für Hydride (die Halogenwasserstoffe, auch  $OH$ ,  $MgH$ ,  $CuH$ ,  $AuH$ )  $p = 1$  und  $q = 3$  bis 4, somit quasipolare Bindung (nicht aber für  $HgH$ ). Für Oxyde (wie  $AlO$ ,  $BO$ ,  $C^+O$ ,  $CO$ ,  $NO$ ) und für Nitride (wie  $CN$ ,  $SiN$ ) aber ergibt sich unpolare Bindung mit  $p = 3$  bis 4 und  $q = 6$  bis 9; für elementare Atomolekeln aber wie  $[C^2, N^2, (N^2)^+, O^2, F^2, J^2]$  ergibt sich homöopolare Bindung mit noch etwas höheren Exponenten.

## 2. Molekelbindung durch Drallkopplung.

Der Zusammenhalt von Verbindungen, welche — wie die festen Salze — aus entgegengesetzt geladenen Ionen bestehen, läßt sich leicht übersehen und auch bequem theoretisch behandeln. Dagegen

<sup>1)</sup> Vgl. über deren Gesetzmäßigkeiten Chem.-Tb. 1937 III, S. 387 bis 396.

bereitet die Wechselwirkung zwischen neutralen Atomen bedeutende Schwierigkeiten, besonders die Deutung der unpolaren Bindung. Neue Gesichtspunkte durch Anwendung der Wellenmechanik mitsamt dem Paulischen Eindeutigkeitsprinzip haben W. Heitler und F. London gefunden (1927). Die homöopolare Bindung zweier gleicher, neutraler Atome erscheint hier als Folge von quantenmechanischer Resonanzschwebungserscheinungen, welche durch die Gleichheit der Elektronen bedingt werden.

Die Berechnung lehrt, daß bei der Wechselwirkungsenergie zweier neutraler Atome in Abhängigkeit von ihrem Kernabstand zwei Anteile vorhanden sind. Der eine kann als Coulombsche

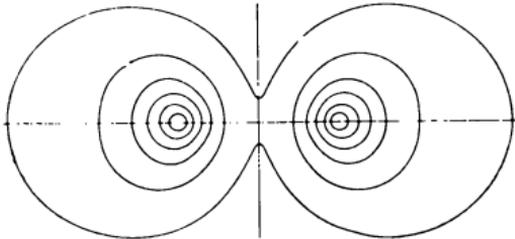


Fig. 9. Elektrische Ladungsverteilung bei homöopolarer Abstoßung.

Wechselwirkung der Elektronenwolken der beiden Atome bezeichnet werden und bedeutet eine das Coulombsche Gesetz befolgende Wechselwirkung. Bei zwei freien H-Atomen würde dieser Anteil eine Anziehung zur Folge haben, welche so groß ist, daß schon ihr hundertster Teil bei gewöhnlicher Temperatur ausreichen würde, um die Atome zum größten Teile zur Vereinigung zu bringen. Dies ist durch das exponentielle Abklingen der Ladungsverteilung der Elektronenwolken nach außen bedingt, welches allen sonstigen Atomen gemeinsam ist. Infolgedessen wäre eine regellose Vereinigung aller Materie zu erwarten, falls nicht der andere Anteil der Wechselwirkungsenergie vorhanden wäre, der Austauscheffekt, welcher durch das Paulische Prinzip beschränkt wird. Es zeigt sich, daß dieser Austauscheffekt bei H-Atomen (in erster Annäherung) die Coulombsche Anziehung um etwa das 15- bis 20fache übertrifft. Dabei folgt Abstoßung beim Austauscheffekt, falls die angeregte Eigenschwingung antisymmetrisch ist oder Anziehung, falls sie symmetrisch ist. Der Elektronendrall liefert diese zwei Lösungen; ohne ihn wäre dank dem Paulischen Prinzip nur die eine, die antisymmetrische Lösung zulässig, d. h. die Abstoßung. Bei zwei freien He-Atomen aber ist nur letztere Lösung zulässig, da ja zwei He-Atome sich hinsichtlich ihres Elektronendralls nicht unterscheiden können, wie überhaupt alle Atome mit abgeschlossenen Elektronenanordnungen (so besonders alle Edelgase). Andererseits sollten alle Atome mit un abgeschlossenen Elektronengruppen,

ähnlich wie H, diesen Austauscheffekt durch homöopolare Verbindungsbildung befriedigen. Ist diese erfolgt, so ist die homöopolare Valenz abgesättigt und damit die Anziehungskraft erloschen. Dies liegt z. B. bei der Molekel  $H^2$  vor, deren zwei Elektronen sozusagen eine abgeschlossene Schale, wie die von He, bilden, indem die beiden Drallmöglichkeiten im Sinne des Paulischen Prinzips durch Antiparallelstellung der Dralle erschöpft sind.

Ein anschauliches Bild dieses homöopolaren Austauscheffektes gewinnt man bei Betrachtung der Fig. 9 und 10 (F. London). Fig. 9 zeigt die elektrische Ladungsdichteverteilung bei zwei H-Atomen,

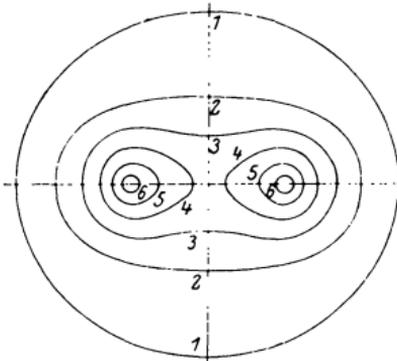


Fig. 10. Elektrische Ladungsverteilung bei homöopolarer Bindung.

welche keine homöopolare Bindung eingehen und sich daher elastisch abstoßen, und zwar als Kurven gleicher Ladungsdichte eines Elektrons der antisymmetrischen Schwingung; das andere Elektron ergäbe das gleiche Bild. Die Zahlen beziehen sich auf willkürliche Einheiten. Bei größerer Annäherung der Kerne aneinander würde die Einschnürung der Ladungsdichte zwischen den Atomen immer mehr zunehmen (bis auf den Wert Null). Bei Atomen mit abgeschlossenen Elektronenschalen käme ein ähnliches

Bild zustande. Fig. 10 dagegen zeigt die Verteilung der elektrischen Ladungsdichte bei zwei in homöopolarer Bindung befindlichen Atomen. Man sieht hier eine Verbindungsbrücke der Ladungsdichten, welche dem chemischen „Valenzstrich“ entspricht. Einem jeden Valenzstrich entspricht ein Elektron, dessen Drall nicht durch den Drall eines 2. Elektrons kompensiert ist.

Die auf Grund dieser Vorstellung durchgeführten verfeinerten Berechnungen von Y. Sugiura, sowie E. A. Hylleraas ergeben eine ausreichende zahlenmäßige Übereinstimmung verschiedener Daten bei der  $H^2$ -Molekel mit der spektroskopischen Erfahrung (Tabelle 17).

Tabelle 17. Eigenschaften der  $H^2$ -Molekel.

	Dissoz.- Energie	Kern- abstand	Trägheits- moment	Eigen- frequenz
Sugiura ber. ...	3.2 eV	0.80 Å	$0.53 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$	$4.8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$
Hylleraas ber. .	4.37	0.72	0.43	4.8
Erfahrung.....	4.3—4.4 eV	0.76 Å	$0.47 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$	$4.4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$

Kennzeichnet man Elektronenzustände außer durch die Quantenzahlen  $n$  und  $l$  noch durch  $m_l$  (vgl. S. 42 f.), so gehören zu bestimmten Werten  $n, l, m_l$  stets zwei Werte von  $m_s$ , nämlich  $+ \frac{1}{2}$ , und  $- \frac{1}{2}$ ; dies wird durch die beiden Drallmöglichkeiten des Elektrons bedingt (im Sinne des Bahnimpulses und ihm entgegengesetzt). Diese Kennzeichnung ergibt demnach besondere Elektronenzwischengruppen, welche bereits mit 2 Elektronen durch Drallkopplung abgeschlossen erscheinen. Solche Zwischengruppen kommen bei der homöopolaren Bindung durch die oben erwähnte quantenmechanische Resonanz zustande. In einzelnen Atomen sind diese Zweiergruppen auch vorhanden, wenn zwei Elektronenzustände bei gleichen Quantenzahlen die beiden  $m_s$ -Werte ( $+ \frac{1}{2}$  und  $- \frac{1}{2}$ ) aufweisen.

Die Ausdehnung dieser Überlegungen von H, H<sup>+</sup> und He auf beliebige Atome versuchte 1928 F. London. Diejenigen Elektronen, welche abgeschlossenen Zweiergruppen angehören, kommen für eine homöopolare Valenzbetätigung nicht in Frage; dafür aber die übrigen, welche einfach besetzten Gruppen angehören. — Somit gibt die Anzahl der einfach besetzten Gruppen die homöopolare Valenzzahl des Atoms in dem betreffenden Zustande an. Nachstehend sind in Tab. 18 die Überlegungen von London auf alle Elemente der 2 ersten Perioden des Systems ausgedehnt, um ihre Brauchbarkeit zu übersehen. Übrigens ist die Termmultiplizitätszahl eines Atomzustandes um eins größer als seine Anzahl der freien homöopolaren Valenzen. Bei mehreren Zuständen eines Atoms ist der Term der tiefste, welcher die höchste Multiplizität besitzt. Zu Tab. 18 ist zu bemerken, daß die Einklammerung der mehrfachen  $m_l$ -Werte bedeuten soll, daß alle Zuordnungsmöglichkeiten der Elektronenzahlen vorkommen können.

Die Ne vorangehenden Elemente (vgl. Tabelle 18) weisen erfahrungsgemäß geringere homöopolare Valenzzahlen auf, als ihre Homologen mit größerer Ordnungszahl. So kann F nur 1-wertig, O nur 2-wertig, N höchstens 3-wertig homöopolar gebunden werden. Cl (auch Br, J) 7-, 5-, 3- und 1-wertig, S (auch Se, Te) 6-, 4- und 2-wertig, P (auch As,

**Tabelle 18. Homöopolare Wertigkeitszahlen.**

Ordnungszahl	Element	Homöopolare Wertigkeit	Wertigkeit		
			1	2	n
			0	1	l
			0	( 1 0 1 )	$m_l$
1	H	1	1		
2	He	0	2		
3	Li	1	2	1	
4	Be	0	2	2	
		2	2	1	1
5	B	1	2	2	1
		3	2	1	1 1
6	C	0	2	2	2
		2	2	2	1 1
		4	2	1	1 1 1
7	N	1	2	2	2 1
		3	2	2	1 1 1
8	O	0	2	2	2 2
		2	2	2	2 1 1
9	F	1	2	2	2 2 1
10	Ne	0	2	2	2 2 2

Sb) 5- und 3-wertig. N scheint eine fünfte Valenz nur bei typischen Ionenverbindungen zu betätigen, z. B. bei  $(\text{NH}^4)$ . C weist bei 4-Wertigkeit eine halbe Edelgasschale auf, wobei aber alle 4 homöopolaren Valenzen frei vorhanden sind.

Die durch Tab. 18 gegebene Aufteilung der Elektronenuntergruppen bedeutet eine Zuordnung bestimmter Besetzungszahlen den magnetischen Quantenzahlen. Dies führt zur Unterscheidung von Elektronenteilgruppen, falls die Untergruppe gerade halb besetzt ist, indem bestimmten Werten der Quantenzahlen  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  nur ein Wert von  $m_s$  entspricht. In diesem Sinne kann von einem Teilgruppenabschluß bei N gesprochen werden (R. Peierls 1929), wobei der Verlauf der Ionisierungsspannung als Funktion der Ordnungszahl bei N, sowie bei P einen Knick zeigt. Während hier bei  $l = 1$  die halbe Untergruppenbesetzung bei 3 Elektronen erreicht wird, tritt sie bei  $l = 3$  bei 7 Elektronen ein. So kann in der Reihe der seltenen Erden von einem Teilgruppenabschluß bei Gd und von einem periodischen System der seltenen Erden gesprochen werden (W. Klemm 1929/30). Dieser hob hervor die ausgesprochene 3-Wertigkeit von La, Gd und Cp, das Vorkommen 2-wertiger Verbindungen bei den ihnen vorangehenden Elementen Ba, Eu und Yb, sowie das Vorkommen 4-wertiger Verbindungen bei den auf jene folgenden Elementen Ce, Tb und Hf. Bei einer solchen halben Besetzung einer Elektronen-Untergruppe liegt aber kein Abschluß in magnetischer Beziehung vor. So weist die Magnetoneanzahl der Ionen der seltenen Erden in Abhängigkeit von ihrer Elektronenzahl ein Minimum bei  $\text{Sm}^{+++}$  (oder  $\text{II}^{+++}$ ?) und zwei Maxima auf (ein niedriges bei  $\text{Ce}^{+++}$  und  $\text{Pr}^{+++}$  und ein hohes bei  $\text{Dy}^{+++}$  und  $\text{Ho}^{+++}$ ). Dem entspricht die chemische Einteilung der seltenen Erden in Cerit- und Yttererden. Bei  $l = 2$  ist eine solche halbe Untergruppenbesetzung bei 5 Elektronen zu erwarten. Tatsächlich liegen in der Fe-Übergangsreihe bei  $\text{Mn}^{++}$  in diesem Sinne verwertbare Erfahrungen vor (W. Biltz und W. Klemm 1933). Neuere Untersuchungen der Serienspektren der seltenen Erden zeigen nach W. Albertson (1934/35), daß auch bei den freien Atomen das (für deren chemische Dreiwertigkeit maßgebende) 5d-Elektron (vgl. Tab. 10, S. 42f.) am festesten am Beginn und in der Mitte der Gruppe der seltenen Erden gebunden ist, während es ein Minimum der Bindung gerade vor der Mitte (bei Eu und Sm) und dem Ende der Gruppe (bei Tu und Yb) aufweist. Ein analoges Verhalten zeigt in den langen Perioden die relative Bindungsstärke der äußersten s-Elektronen.

Der Grundgedanke dieser auf Heitler und London zurückgehenden Rechnungsart ist, den Grundzustand einfacher Molekeln aus den Grundzuständen der isolierten, sie bildenden Atome, z. B.  $\text{H}^2$  aus  $\text{H}^1$ , abzuleiten. Der spektroskopisch festgestellte Grundzustand bedingt aber in verschiedenen Fällen eine geringere Valenzzahl als der chemischen Erfahrung entspricht. Die durch diese nahegelegten angeregten Zustände sind auch spektroskopisch erwiesen, so z. B. bei C (4- anstatt 2-Wertigkeit), B (3- anstatt 1-Wertigkeit) oder Be (2- anstatt 0-Wertigkeit).

Eine Schwierigkeit für die einfache Drallvalenztheorie von Heitler und London liegt darin, daß sie streng nur für Molekeln gilt, die aus Atomen gebildet werden mit einer resultierenden Bahnimpulsquantenzahl  $L = 0$  (vgl. oben S. 42, ferner Spektroskopie in Chem.-Kal. 1936 III, S. 369). Nähert sich der Energieunterschied zwischen dem Atomgrundzustand und seinen benachbarten angeregten Zuständen der Bindungsenergie der zu bildenden Molekel, so ist die einfache Theorie zu erweitern, vgl. in einigen Fällen die Molekelbildung aus Atomen mit  $L = 1$  (z. B. bei C, O). Daher hat man versucht, auf anderen Wegen zu einer Deutung der chemischen Valenz zu gelangen.

Ein anderer wellenmechanischer Weg beschreibt die Zustände der getrennt gedachten Atome einer Molekel durch Zustände der einzelnen Elektronen in den Zentralfeldern der Atome (J. C. Slater; L. Pauling 1931). Die chemische Bindung beruht hier hauptsächlich auf Austauscheffekten von je 2 Elektronen aus verschiedenen

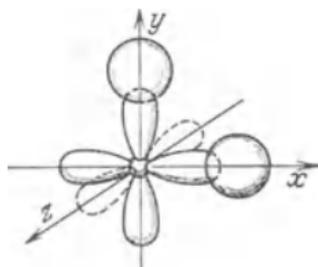


Fig. 11. Ladungsverteilung bei  $s - p^3 - s$ -Bindung.

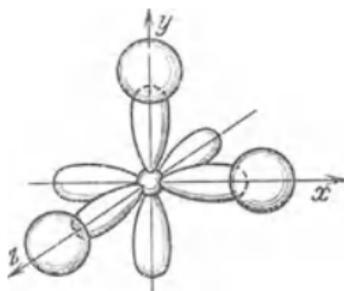


Fig. 12. Ladungsverteilung bei  $p^3 - s^2$ -Bindung.

Atomen. Dies führt zu einer exakteren Deutung der Lewisschen Elektronenpaare. Nach Pauling tritt eine chemische Bindung ein, wenn sich die Elektronenhüllen von Atomen stark überlappen.

Ein drittes Näherungsverfahren versucht die Zustände von Molekeln bei Kenntnis der möglichen Elektronenzustände dieser Molekeln dadurch zu behandeln, daß sich die einzeln gedachten Elektronen in einem Kraftfelde des Molekelrestes befinden, also der Ladungen der übrigen verschmiert gedachten Elektronen (R. S. Mulliken 1930; G. Herzberg 1930; F. Hund 1932). Herzberg teilt die Elektronen ein in bindende und in lockernde, je nachdem sie zu einem Energieminimum führen oder nicht. Die Valenzzahl ist bei ihm gleich der Zahl der bindenden Elektronen einer Molekel, vermindert um die Zahl der lockernden. Diese beiden letzten Erklärungsversuche der Valenz gestatten zwischen lokalisierter Valenz (den Valenzstrichen) und unlokalisierter Valenz (z. B. bei den aromatischen Ringen) zu unterscheiden. Man gelangt so auch zu einer Erklärung der gewinkelten Valenz, damit zum gewinkelten Bau z. B. von  $H^2O$ , zur Pyramidenform von  $NH^3$ , andererseits zum

Tetraëder der gesättigten C-Verbindungen wie z. B. von  $\text{CH}_4$ . Nach der Slater-Paulingschen Valenztheorie bedingen zwei p-Elektronen (vgl. S. 44 f.) in verschiedenem Zustand eine gewinkelte Valenz, z. B. bei Bindung mit den s-Elektronen von 2 anderen Atomen ( $s - p^2 - s$ -Bindung). Diese Bindung liegt bei  $\text{H}_2\text{O}$  vor; das O-Atom (mit vier p-Elektronen, vgl. Tab. 10, S. 44 f.) enthält zwei p-Elektronen im gleichen Zustand (aber mit verschiedenem Drall), die für Verbindungsbildung nicht in Frage kommen, und zwei weitere p-Elektronen in zwei verschiedenen Zuständen, die sich mit den zwei s-Elektronen der zwei H-Atome (Tab. 10) gewinkelt verbinden, vgl. Fig. 11. Bei N liegen drei p-Elektronen (Tab. 10) in verschiedenen Zuständen vor, wodurch drei s-Elektronen von drei H-Atomen nicht in einer Ebene, sondern — einer Pyramide ähnlich — gebunden werden, vgl. Fig. 12.

Die vorliegenden, hauptsächlich spektroskopischen Erfahrungen lassen als geradlinig folgende Molekeln auffassen:  $\text{HCN}$ ,  $\text{N}^+\text{O}$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}^+$ ,  $\text{C}^+\text{H}^+$ ,  $\text{C}^+\text{N}^+$ ,  $\text{C}^+\text{H}^+$ ; als dreieckig:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{SO}^+$ ,  $\text{ClO}^+$ ,  $\text{Cl}^+\text{O}$ ,  $\text{O}^+$ ; als pyramidenförmig:  $\text{NH}^+$ ,  $\text{PH}^+$ ,  $\text{PF}^+$ ,  $\text{PCl}^+$ ,  $\text{PBr}^+$ ,  $\text{AsF}^+$ ,  $\text{AsCl}^+$ ,  $\text{SbCl}^+$ ; als tetraedrisch:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$ ; als oktaedrisch:  $\text{SF}_6$ . Für andere Verbindungen sind noch verwickeltere Modelle plausibel gemacht worden. (Über die Anordnung und die Abmessungen der Atomkerne in einzelnen Molekeln vgl. Chem.-Taschenb. 1937 III, S. 394f.) Die eben erwähnten Modelle stimmen auch mit den Ergebnissen der Elektronenstoßversuche bei  $\text{CO}^+$ ,  $\text{CS}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{SO}^+$  und  $\text{N}^+\text{O}$  überein. Aus den symmetrischen, geradlinigen Verbindungen  $\text{CO}^+$  bzw.  $\text{CS}^+$  kann durch Elektronenstoß weder  $\text{O}^+$  noch  $\text{S}^+$  gebildet werden, wohl aber kann  $\text{O}^+$  aus den Dreiecksmolekeln  $\text{NO}^+$  und  $\text{SO}^+$  entstehen. Aus dem geradlinigen, aber unsymmetrischen  $\text{N}^+\text{O}$  wird so  $\text{N}^+$  gebildet.

### 3. Die Polarisierbarkeit der Elektronenhüllen.

Wenn man Atome oder Ionen in ein elektrisches Feld bringt, so erleiden ihre Elektronenbahnen eine Verzerrung; bei Atomen, die zum Leuchten angeregt sind, wird hierdurch die Wellenlänge des emittierten Lichtes verändert (Stärkeffekt). Wenn nun die Elektronenhülle eines Ions, Atoms oder einer Molekel in die Nähe eines Ions gerät, so ist auch hier eine Verzerrung der Elektronenhülle eine Polarisierung (eine Deformation) der Elektronenhülle zu erwarten, die als Stärkeffekt im inhomogenen Feld angesehen werden kann. Durch die Deformation wird ein Dipol erzeugt, dessen elektrisches Moment durch das Produkt  $e \cdot l$  ( $e$  = Ladung der Pole des Dipols,  $l$  = Abstand) definiert ist. Vgl. Chem.-Kal. 1935 III, S. 491 (Molekeln mit Dipolstruktur).

Da im Krystallinneren mit Ionenabständen der Größenordnung  $3 \cdot 10^{-8}$  cm Felder von der Größenordnung  $1,5 \times 10^8$  Volt/cm herrschen, wird von K. Fajans angenommen, daß die Deformation der Ionen und die bei diesem Vorgang freiwerdende Deformationsenergie so erheblich werden kann, daß die chemischen Eigenschaften,

bei denen oft geringe Energiedifferenzen eine große Rolle spielen, entscheidend beeinflußt werden.

Als Maß für die Verschieblichkeit (Deformierbarkeit)  $\alpha$  der Elektronenhüllen der Ionen, Atome und Molekeln gilt nach P. Debye

die Molrefraktion  $R = \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{M}{\rho}$ , worin  $\nu$  den Brechungsindex für

die unendliche Wellenlänge bedeutet; als ein solches Maß dient auch die sog. Rydberg-Ritzsche Korrektion in den Spektren alkalischer Atome und Ionen (M. Born und W. Heisenberg). Mit diesen Größen und den experimentellen Daten über die Molrefraktion von Edelgasen und gelösten Salzen gelang es dann, die Einzelwerte der Refraktionen gasförmiger Atomionen zu berechnen. Die von Wasastjerna, K. Fajans und G. Joos, Born und Heisenberg auf verschiedenen Wegen gewonnenen Zahlen weichen nicht sehr voneinander ab. Es ergibt sich für ähnlich gebaute Ionen: je größer ein Ion ist, desto größer ist seine Atomrefraktion und seine Deformierbarkeit. Die Refraktion  $R$  eines Ions ist dem Verhältnis  $\alpha$  des elektrischen Moments  $e \cdot l$  zu der erzeugenden Feldstärke  $\mathcal{E}$  des Ions proportional. Es gilt:

$$R = N \alpha \frac{4\pi}{3}, \text{ wobei } \alpha = \frac{el}{\mathcal{E}}, \quad (6)$$

falls  $N$  die Loschmidtsche Zahl ist (S. 3).

Die Einzelwerte der Ionenrefraktion gestatten durch Addition die Berechnung der Molrefraktion von zusammengesetzten Systemen, von Salzen, Lösungen, Molekeln und Komplexionen. Deutet man nun beim Vergleich mit den beobachteten Molrefraktionen der Salze usw. jede Abweichung von der Additivität im Sinne einer Änderung der Deformierbarkeit durch starke Deformation der Elektronenhüllen, dann gelangt man mit Fajans und Joos zu folgenden Feststellungen:

Die Kationen ( $H^+$ -Ion, Ionen mit 8 und 18 A.-El. usw.) wirken auf Anionen in festen Salzen und auf Wasser in Lösungen und Hydraten im Sinne einer Verminderung der Refraktion, d. h. einer Verringerung der Verschieblichkeit der Elektronenhüllen. Die Wirkung der Anionen auf Kationen ist gering, weil letztere meist kleiner und weniger deformierbar sind. Ihre Wirkung besteht wahrscheinlich in einer Vergrößerung der Refraktion, d. h. einer „Lockerung“ der Elektronenhüllen. Die deformierende Wirkung der Kationen wächst mit steigender Ladung, mit abnehmendem Radius und mit zunehmender Zahl der A.-El., die Deformierbarkeit der Anionen nimmt mit ihrer Größe und Ladung zu. Hiermit steht in Zusammenhang die Ähnlichkeit der Elemente des linken Teils der II. Periode des Systems der Elemente (Li, Be, B) mit den diagonal benachbarten der III. Periode (Mg, Al, Si). Diese chemische Ähnlichkeit (z. B. von Be zu Al) dürfte auf einer angenähert gleich starken deformierenden Wirkung beruhen: die Wirkung der größeren Ladung wird durch den zunehmenden Radius aufgehoben.

Die systematische Berücksichtigung der anzunehmenden Deformation der Elektronenhüllen ermöglichte K. Fajans, in qualitativer Weise gewisse chemische Tatsachen zu erklären: So wird die

blaue Farbe von Cupri-Salzlösungen und krystallwasserhaltigen Cuprisalzen (neben der Besonderheit des Baues der 17 A.-El. von  $\text{Cu}^{++}$ ) mit der Deformation des Wassers in Zusammenhang gebracht, da das wasserfreie  $\text{Cu}^{++}$ , wie  $\text{CuSO}_4$  erweist, farblos ist. Die Farbe von  $\text{CuCl}^+$  und  $\text{CuBr}^+$  wird als Deformation des Halogenions gedeutet, die Nichtexistenz des  $\text{CuJ}^+$  auf die besonders starke Deformation des J<sup>-</sup> zurückgeführt. In entsprechender Weise wird das Auftreten von Farbe bei vielen anorganischen Verbindungen diskutiert. Auch Eigentümlichkeiten im Gang der Gitterabstände, Löslichkeiten und Leitfähigkeiten, sowie namentlich der Schmelz- und Siedepunkte der Salze, konnten mit Hilfe der Deformationsidee verständlich gemacht werden. Des weiteren bewährte sich diese Einführung der Polarisierbarkeit bei folgenden Eigenschaften von Krystallgittern: der lichtelektrischen Leitfähigkeit, der Elastizität, der Piezoelektrizität und der dielektrischen Erregbarkeit. Auch bei der Erörterung der Gittertypen geringster Gitterenergie zeitigte diese Vorstellung die Folgerung, daß anstatt der größten Stabilität von Gittern höchster Koordinationszahl (K.-Z.) mit wachsender Polarisierbarkeit der Gitterbausteine (ebenso wie bei Molekeln), die höher symmetrische Form unstabil wird. So treten bei Verbindungen von der Formel XY anstatt hochsymmetrischer Ionengitter ( $\text{CaCl}$ -Typ mit K.-Z. = 8,  $\text{NaCl}$ -Typ mit K.-Z. = 6) die  $\text{ZnS}$ -Typen mit K.-Z. = 4 (der kubische Zinkblendetyp und der hexagonale Wurtzlit-typ) und endlich Molekelgitter auf; bei Verbindungen von der Formel  $\text{XY}^2$  statt Ionengitter vom  $\text{CaF}^2$ -Typ (K.-Z. = 8 und 4) die  $\text{TiO}^2$ -Typen (Rutil und Anatas mit K.-Z. = 6 und 3), dann sog. Schichtengitter (z. B.  $\text{CdJ}^2$ ) und endlich Molekelgitter (z. B.  $\text{CO}^2$ ) auf (F. Hund, V. M. Goldschmidt).

Die Polarisierbarkeit von Gasmolekeln kann auch aus dem Depolarisierungsgrade des an Gasen gestreuten Lichtes und aus dem Kerreffekt (der Doppelbrechung) von Gasen in einem elektrischen Felde erschlossen werden, besonders bei linearen Molekeln sowie bei unlinearen Molekeln mit Dipolmoment (H. A. Stuart) (über Kernanordnungen in Molekeln vgl. Chem.-Kal. 1936 III, S. 383 f. und über Molekeln mit Dipolmoment vgl. Chem.-Kal. 1935 III, S. 491). Es ergeben sich so Zusammenhänge zwischen der optischen Anisotropie, der Valenzwinkelung und dem geometrischen Bau der Molekeln.

#### D. Die einzelnen Bindungsarten.

##### 1. Die polare Bindung der Salze.

Schon 1910 folgerte E. Madelung aus den infraroten Eigenschaften (Reststrahlen) der polaren Salzkrystalle ihren Aufbau aus geladenen Ionen und das später röntgenographisch bestätigte Gitter von  $[\text{NaCl}]$  (Fig. 1, Chem.-Kal. 1935 III, S. 530). F. Haber (1911) nahm Coulombsche Kräfte zwischen den Ionen als maßgebend für die Eigenschaften der Salzkrystalle an.

Im Anschluß an die auf S. 61 besprochene Annahme über die Stabilität bestimmter Elektronenanordnungen und über die phys-

kalische Bedeutung der Valenzzahlen bei den Nachbarn der Edelgase entwickelte W. Kossel (1916) ein Bild über den Vorgang der Bildung eines typischen Salzes, z. B. von Natriumfluorid. Er idealisierte die Ionen als dicht gepackte starre Kugeln mit den Radien  $r_1$  und  $r_2$ , die sich infolge ihrer entgegengesetzten Aufladung elektrostatisch anziehen und in der Weise miteinander verketteten, daß in den drei Richtungen des Raumes immer abwechselnd positiv und negativ geladene Ionen liegen. Die Anwendung des Coulombschen Gesetzes ergibt ohne weiteres, daß die Kraft  $K$ , mit der die Ionen aneinander haften, mit ihrer Ladung  $e$  steigen, mit wachsendem Kugelradius  $r$  aber sinken muß:

$$K = e_1 e_2 / (r_1 + r_2)^2 \quad (7)$$

Die Kraft, mit der die kleinen Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{F}^-$  zusammenhalten, wird daher z. B. größer sein als die, mit der die größeren Ionen  $\text{Rb}^+$  und  $\text{J}^-$  im  $\text{RbJ}$  verknüpft sind.

M. Born und A. Landé gelang es, bei Ausbildung der Madelung'schen Ionengittervorstellung und Anwendung der Überlegungen von W. Kossel auch die Gitterenergie  $U$  zu berechnen, die frei wird, wenn je ein  $g$ -Atom gasförmige  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen aus dem Unendlichen zum festen Salz zusammentreten:

$$U = (1 - 1/n) N e_1 e_2 \alpha' / 8 r \quad (8)$$

Hierin hängt  $\alpha'$  vom Gittertypus ab (Madelung'sches Potential);  $n$ , der Abstoßungsexponent, wird vom Ionentypus bestimmt und ist bei den Alkalihalogeniden (ohne Li-Salze)  $\approx 9$ . Die Formel besagt, daß die Gitterenergie einfach umgekehrt proportional dem Ionenabstand  $r$  ist:  $U = k/r$  ( $k = \text{konst.}$ ), und sagt weiter, daß die Abstoßung der Ionenhüllen die durch die Anziehung frei werdende Arbeit um  $1/n \approx 1/9$ , d. h. um rund 10% vermindert. ( $N$  bedeutet in Gleichung 8 die Loschmidtsche Zahl, S. 2f.).

Setzt man die entsprechenden Zahlenwerte ein, so erhält man die Bornsche Formel, wenn  $M$  das Molargewicht und  $\rho$  die Dichte bedeuten, für Krystalle vom  $[\text{NaCl}]$ -Typ

$$U = 545 \sqrt[3]{\rho/M} \text{ kcal}, \quad (8a)$$

mit der sich z. B. für  $\text{NaCl}$  eine Gitterenergie von 180, für  $\text{NaBr}$  179 und für  $\text{NaJ}$  157 kcal/Mol berechnet.

Diese Gittertheorie ist durch M. Born und J. E. Mayer (1932) durch folgende Abänderungen des Energieansatzes verfeinert worden. Das Abstoßungspotential wird nicht als Potenz des Gitterabstandes (vgl. C 1, S. 66), sondern als Exponentialfunktion angenommen; das Gesetz der Additivität der Ionenradien wird berücksichtigt, desgleichen die van der Waalsschen Kräfte (vgl. S. 87f.). Hierdurch wird die verschiedene Stabilität der Gittertypen  $\text{NaCl}$  und  $\text{CsCl}$  verständlich. Für die Gitterenergie ergeben sich so Werte, welche von den nach Gleichung (8a) berechneten etwas abweichen, so z. B. für  $\text{NaCl}$  183, für  $\text{NaBr}$  175 und für  $\text{NaJ}$  164 kcal/Mol.

Direkt experimentell hat J. E. Mayer (1930) die Gitterenergie von KJ und CsJ durch Messung des Ionenpartialdruckes bei bestimmten Temperaturen und Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktion Salz  $\rightarrow$  freie Ionen ermittelt. So wurden bei KJ 154 und bei CsJ 141 kcal/Mol gefunden, während die Berechnung nach der Bornschen Formel 155 bzw. 133 kcal/Mol und die Berechnung nach der Born-Mayerschen Formel 151 bzw. 139 kcal/Mol liefert.

Man kann durch Verknüpfung der Gitterenergie mit anderen thermochemischen Größen gewisse Eigenschaften einzelner Ionen, so die Elektronenaffinität, ermitteln. Diese ist die Arbeit, die bei der Bildung negativer Ionen elektronegativer Atome, z. B. von Halogenen, durch Anlagerung eines Elektrons, frei wird. Sie beträgt im Durchschnitt für F 95.3, für Cl 86.5, für Br 81.5 und für J 74.2 kcal und ist innerhalb etwa 1 kcal unabhängig vom Salzgitter, aus welchem sie berechnet wird. Aus den direkt experimentell bestimmten Gitterenergiewerten von Jodiden folgt eine Elektronenaffinität von J gleich 71 kcal. Die Ermittlung der Elektronenaffinität der Halogene aus spektroskopischen Daten ist nicht genügend genau. Ein direktes Verfahren zur Bestimmung der Elektronenaffinität beruht auf einer Gleichgewichtsmessung zwischen Molekeln  $X^2$ , Atomen X, Elektronen und Ionen, die sich bei einer Berührung der Gasmolekeln  $X^2$  mit einer heißen Metalloberfläche bilden. So wurde für J  $72.4 \pm 1.5$  kcal erhalten (P. P. Sutton und J. E. Mayer 1934), ferner für Br  $88 \pm 3.4$  kcal.

Die Auffassung, daß in einer Reihe von kristallisierten anorganischen Verbindungen die Bausteine aus Ionen bestehen, gründet sich noch auf folgende Überlegungen:

Die Intensität der von den Atomen abgebeugten Röntgenstrahlen hängt von der Zahl der Elektronen im Atom ab. Hierdurch ist es möglich, die verschiedenen Atomarten im Kristall zu unterscheiden und in besonderen Fällen, z. B. bei Li F (mit 3 und 9 Elektronen in den Atomen, mit 2 und 10 Elektronen in den Ionen) festzustellen, daß die Gitterpunkte tatsächlich mit Ionen besetzt sind (P. Debye und P. Scherrer). Auf die gleiche Weise wurde festgestellt, daß im MgO die Ionen  $Mg^{++}$  und  $O''$  mit je 10 Elektronen und nicht etwa die Atome Mg und O mit 12 bzw. 8 Elektronen vorliegen (W. Gerlach und W. Pauli). Die Existenz der Reststrahlen der Kristalle ist ebenfalls nur bei Annahme von geladenen Atomen verständlich (H. Rubens, Cl. Schäfer), und schließlich ist auch die elektrolytische Dissoziation (Sv. Arrhenius 1887) der Salze in Lösungen, sowie das Leitvermögen geschmolzener Salze mit der Annahme bereits im Kristall vorgebildeter Ionen in gutem Einklang. Neuerdings zeigen sich allerdings Anzeichen dafür, daß unter den Stoffen, die Leitvermögen und Reststrahlen zeigen, auch solche, wie SiC, AgJ, sich befinden, in denen man keine polare Ionenbildung, sondern Tetraëderbindung, anzunehmen hat (vgl. S. 83 f.).

Bei Kristallen, die aus ein- und zweifach geladenen Ionen aufgebaut sind, hat der Molekelbegriff seinen Sinn verloren, da

man aus der Riesenmolekel eines ganzen Krystalls, z. B. von NaCl (Chem.-Kal. 1935 III, Fig. 1, S. 530) oder CaF<sup>2</sup> (ib. Fig. 4, S. 530) nicht ohne Willkür eine der chemischen Formel entsprechende Molekel herauszuschneiden kann. Bei Verbindungen mit stark verschiedenwertigen Elementen dagegen lassen sich auch im Krystall deutlich Gruppen von Komplexionen, z. B. die CO<sup>3-</sup>-Gruppe im Calcit (Chem.-Kal. 1935 III, Fig. 5, S. 531), die MoO<sup>4-</sup>-Gruppe in Ag<sup>2</sup>MoO<sup>4</sup>, die PtCl<sup>6-</sup>-Gruppe in K<sup>2</sup>PtCl<sup>6</sup> unterscheiden. Diese Tatsachen sprechen für die Berechtigung des Kosselschen

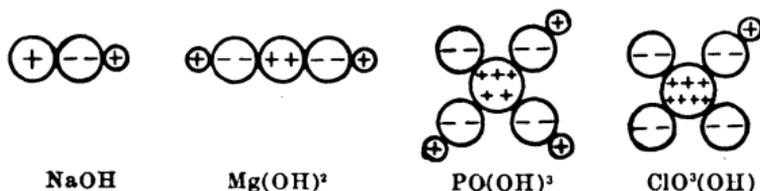


Fig. 13.

Versuchs, die Elektrostatik auch auf zahlreiche andere anorganische, namentlich auf Werners Komplexverbindungen anzuwenden, da man ja von hochgeladenen Zentralionen die Ausbildung von relativ dicht gepackten Gruppen zu erwarten hat. Kossel entwarf zahlreiche Molekelbilder, vgl. Fig. 13.

In diesen Molekeln, sowie in den Reihen NaF, MgF<sup>2</sup>, AlF<sup>3</sup>, SiF<sup>4</sup>, PF<sup>5</sup>, SF<sup>6</sup>, oder Na<sup>2</sup>O, MgO, Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, SiO<sup>2</sup>, P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, SO<sup>3</sup>, Cl<sup>2</sup>O<sup>7</sup>, und anderen nimmt Kossel überall polare Bindung aus Ionen, z. B. S<sup>4+</sup> und F<sup>-</sup> oder Cl<sup>7+</sup> und O<sup>-</sup> an.

Auch die Metallhydride der Alkali- und der Erdalkalimetalle haben den Charakter polar gebauter Salze (durch Elektrolyse von z. B. LiH nachgewiesen). Hier tritt ein negatives H<sup>-</sup>-Ion mit 2 Elektronen (He-Typus) auf, das ebenso zu den Halogenionen gehört, wie etwa das Li<sup>-</sup> zu den Alkaliionen (W. Nernst und K. Moers 1920).

## 2. Die unpolare Bindung.

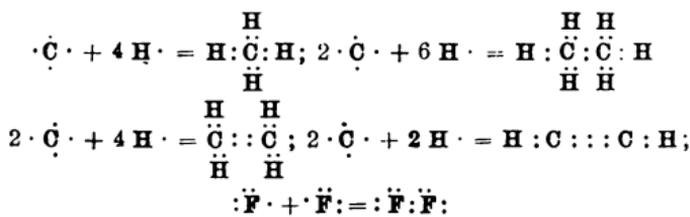
Als Stoffe mit unpolarer (unitarischer) Bindung werden im folgenden solche bezeichnet, bei denen die einzelnen Atome weder durch Überschußladungen, noch durch Dispersions-, Richt- und Influenzeffekte (vgl. D 3), sondern durch die Valenzelektronen verknüpft werden. Man hat dann gemäß Tabelle 11 hierzu zwei Stofftypen, nämlich die Atommolekeln und die diamantartigen Stoffe, zu den „unpolaren“ Verbindungen zu rechnen.

### a) Die Atommolekeln.

Zu den unipolar (homöopolar) gebundenen Atommolekeln gehören z. B. H<sup>2</sup>, Cl<sup>2</sup>, N<sup>2</sup>, O<sup>2</sup>, CO, NO, ferner namentlich die Mehrzahl der organischen Verbindungen, in denen man es aller Wahrscheinlichkeit

nach mit gerichteten Kräften zu tun hat. Die bewährten Strichvalenzen erhalten dadurch eine ganz bestimmte, im Sinne des quantenmechanischen Austauscheffekts (S. 70, bei Fig. 10) liegende, physikalische Bedeutung — z. B. eines oder mehrerer unipolar gebundener Elektronen — während bei rein polaren Verbindungen der Valenzstrich nur der Zahl abgegebener bzw. aufgenommener Elektronen, nicht aber einer gerichteten Kraft im fertigen Salz entsprach. Diese wellenmechanisch verständlich gemachte unipolare Bindungskopplung von je zwei Elektronen läßt auch die älteren Überlegungen von Lewis u. a. zu ihrer physikalischen Begründung gelangen.

G. N. Lewis ordnet (vgl. S. 61) jeder unpolaren Bindung mindestens ein Elektronenpaar zu und zeigt an großem Material, daß die Zahlen 2 und 8, namentlich 2, auch bei den unpolaren Verbindungen eine besondere Rolle spielen. Er schreibt z. B. unter Kennzeichnung jedes Elektrons durch einen Punkt:



und veranschaulicht so, daß bei der Zuordnung von je 2 Elektronen zu einer Bindung die Achter- bzw. Zweierschale der Edelgase formal erreicht wird. Lewis macht weiter die mit der älteren Atomtheorie unverträgliche, aber als erste Näherung brauchbare und im Sinne der Wellenmechanik auch verständliche Annahme, daß bei Atomen mit 8 A.-El. diese starr in den Ecken eines Kubus, bzw. paarweise in den Ecken eines Tetraeders sitzen. I. Langmuir hat diese Vorstellung übernommen und eine Reihe von Molekelbildern entworfen, die rein qualitativen Charakter tragen.

Langmuir (Tab. 19) bringt die Ähnlichkeit der physikalischen Konstanten einiger Gase, von N<sup>2</sup> und CO von N<sup>2</sup>O und CO<sup>2</sup> in Zusammenhang damit, daß bei diesen Gasen „Isosterismus“ vorliegt, d. h. daß bei ihnen die Gesamtelektronenzahlen und die Summen der Kernladungen gleich sind. Nach E. Brüche und W. Littwin

Tabelle 19.

	CO	N <sup>2</sup>		CO	N <sup>2</sup>
Schmelzpunkt	66° K	63° K	Kritisches Vol.	5.05	5.17
Siedepunkt	83° K	78° K	% Löslichkeit in Wasser		
Kritische Temp.	133° K	127° K	bei 0° C	3.5	2.4
Kritischer Druck			Flüssigk. Dichte b. Kp.	0.793	0.796
Atm.	35	33	Viskosität $\eta \cdot 10^6$ bei 0° C	163	166

fallen die Kurven der Abhängigkeit des Radiometereffekts vom Gasdruck bei diesen beiden Molekelpaaren praktisch vollständig zusammen.

C. A. Knorr hat die Vorstellungen und Ergebnisse von G. N. Lewis und Langmuir dadurch erweitert, daß er als Wesen der unpolaren Bindung ansieht, daß die Bindungselektronen beiden Kernen der verbundenen Atome gemeinsam angehören. Nach den Vorstellungen von Langmuir und Knorr erscheinen die Molekeln der Halogene, von  $O^2$ ,  $S^2$ , CO, NO usw. im Gegensatz zu den aus isolierten Ionen bestehenden Salzmolekeln als ganz von Elektronen umhüllte neutrale Gebilde, mit einer gemeinsamen Elektronenhülle, die wie die Edelgase nach außen nur geringe, nämlich die sog. „van der Waalschen“ Kräfte ausüben, so daß ihre hohe Flüchtigkeit verständlich wird.

Besondere Bindungsverhältnisse ergeben sich nach W. Hückel bei den Atommolekeln der Hydride insofern, als der H.-Kern eine nackte positive Ladung (ohne eigene Elektronenhülle) mit äußerst geringen Abmessungen ist. Daher kann sich der H.-Kern sehr viel leichter als irgendein Ion der Elektronenhülle anderer Atome nähern. Nach Knorr kann durch experimentelle Daten wahrscheinlich gemacht werden, daß die Kerne der gebundenen H-Atome in den Atommolekeln der Hydride in die Elektronenwolken eindringen und sich dann im Innern der Hydridmolekel befinden. Daher wirkt nur letztere nach außen, während die H-Kerne in ihrer Wirkung nach außen abgeschirmt sind und die Kernladung des unmetallischen Bestandteiles der Hydride sozusagen um ihre Gesamtladung erhöhen, so z. B. wird bei  $NH_4$  die 5 ausmachende Kernladung von N um 4 erhöht, so daß ein alkalimetallähnliches Pseudoatom entsteht.

H. G. Grimm (1925) hat die Erfahrungstatsachen über diese homöopolaren Hydride in einen Satz zusammengefaßt, der — wegen seiner formalen Ähnlichkeit mit dem radioaktiven Verschiebungssatz, vgl. oben S. 16 — als Hydridverschiebungssatz bezeichnet wird. Er lautet: „Die bis zu vier Stellen vor einem Edelgas stehenden Atome verändern ihre Eigenschaften durch Aufnahme von a H-Atomen (a = 1, 2, 3, 4) derartig, daß die entstehenden Komplexe sich wie Pseudoatome verhalten, die den Atomen der im periodischen System um a-Gruppen rechts von ihnen stehenden Elementen ähnlich sind“. Zur Erläuterung sei auf Fig. 14 verwiesen, wo von links nach rechts die Wertigkeitszahlen der im natürlichen System einander folgenden Elemente C, N, O, F, Ne, von oben nach unten die Zahlen der angelagerten H-Atome aufgetragen sind. Die in den Vertikalspalten untereinander stehenden gleichwertigen Atome und Pseudoatome verhalten sich „ähnlich“; so z. B. ist das aus N durch Anlagerung von 4 H-Atomen entstandene Gebilde Na oder allgemeiner alkalähnlich, das aus O durch Anlagerung eines H entstandene Gebilde halogen-ähnlich.

Diese „Ähnlichkeit“ äußert sich darin, daß der aus Modellvorstellungen zu folgernde Gang der Größen der Atome bzw.

Pseudoatome (Im Sinne der Pfeile in Fig. 14) mit dem Gang derjenigen physikalischen Eigenschaften übereinstimmt, welche hauptsächlich von der Größe der Elektronenhüllen dieser Gebilde abhängen. Zu diesen Eigenschaften gehören die Molekularrefraktionen, die Kovolumenwerte der van der Waalschen Gleichung, die Ionisierungsspannungen, die aus der Zähigkeit der Gase errechenbaren Durchmesser der Molekeln. Des weiteren auch der Verlauf des Wirkungsquerschnittes von Atomen und Molekeln in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der sie durchsetzenden Elektronen im Bereich geringer Geschwindigkeiten (etwa unterhalb 10 V) (C. Ramsauer, E. Brüche, vgl. S. 62 f.).

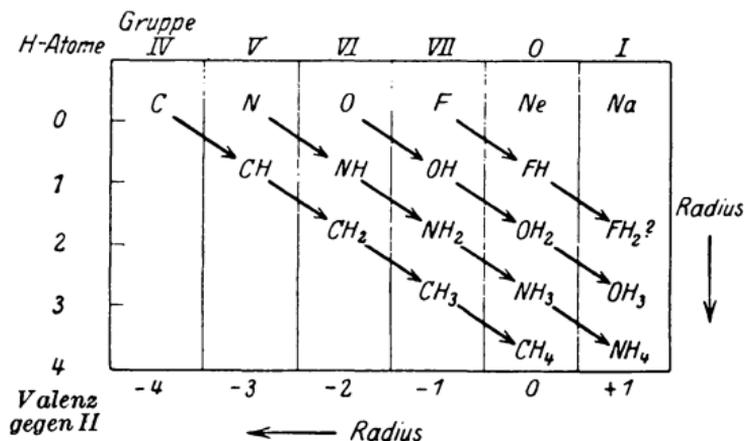


Fig. 14.

Die Dissoziationsarbeit zur Spaltung von Molekeln in Atome ist besonders durch neuere spektroskopische Untersuchungen über die Bandenspektren der Molekeln bekannt geworden (vgl. „Bildungswärmen von Gasmolekeln“, Chem.-Kal. 1936 III, S. 334). Bei Änderung des Energiegehaltes der Elektronenbewegung der Molekeln können auch große Änderungen der Kernschwingungsenergie und dadurch eine Beeinflussung der Bindung der Atomkerne eintreten. Diese Abschwächung der Bindung kann bis zu einem Auseinanderreißen der Molekel führen und kann aus besonderen Bandenkonvergenzstellen bestimmt werden (J. Franck). Die Arbeit zur Überführung des festen Kohlenstoffs in gasförmige Atome, d. h. die Sublimationswärme des Diamanten, beträgt rund 150 kcal/g-Atom.

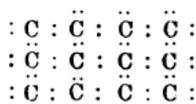
Der Nachweis, daß die C-C-Bindung im Diamanten (s. Fig. 6 in Chem.-Kal. 1935 III, S. 531) und in aliphatischen C-H-Verbindungen energetisch fast gleichwertig ist, gelang A. v. Weinberg sowie Fajans. Dabei erscheint im Diamantgitter ein jedes C-Atom von 4 gleich weit entfernten C-Atomen umgeben. Eine entsprechende Überlegung am Graphit (s. Fig. 13, Chem.-Kal. 1935 III, S. 534) führt zu der Feststellung, daß jedes C-Atom von 3 gleich weit

entfernten C-Atomen umgeben ist, während das vierte C-Atom relativ so weit liegt, daß die Arbeit zur Lösung dieser vierten Bindung vernachlässigt werden kann (Gleitvermögen des Graphits). Der Nachweis der Gleichwertigkeit der C-C-Bindung im Graphit und in aromatischen Verbindungen ist dem von K. Fajans für den Fall Diamant-aliphatische Verbindungen gegebenen Nachweis analog (v. Steiger). Bezeichnet man mit  $y'$  die Arbeit zur Lösung einer einfachen C-C-Bindung und mit  $y$  die Arbeit zur Lösung einer C-C-Bindung in Kohlenwasserstoffen (je Mol), so folgt dann  $y = 71$ ,  $y' = 75$  kcal/Mol. Die Arbeiten  $y''$  und  $y'''$  zur Lösung einer doppelten und dreifachen C-Bindung berechnen sich aus Angaben für ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu:  $y'' = 125$  kcal und  $y''' = 164$  kcal je Mol. Dies gilt für aliphatische Verbindungen. Bei aromatischen Verbindungen aber beträgt  $y = 102$ , während die Spaltungsarbeit der C-C-Bindung im Graphit sich gleich 100 kcal je Mol ergibt. Während nach der Röntgenstrukturbestimmung die C-C-Abstände in aliphatischen C-H-Verbindungen nahezu gleich denen im Diamanten sind, sind die C-C-Abstände im Graphit und in aromatischen C-H-Verbindungen genau gleich.

Ähnlich kann man aus thermischen und thermochemischen Daten die Spaltungsarbeiten vieler Atombindungen berechnen.

#### b) Die diamantartigen Stoffe.

Zwischen den Metallen und den Atommolekeln hebt sich in dem Übersichtsschema der Tab. 11 deutlich eine besondere Klasse von Stoffen heraus, deren typischster Vertreter der Diamant ist. Während die Atommolekeln nach außen abgeschlossene Elektronensysteme mit starken innermolekularen Kräften darstellen, die nach außen nurschwache zwischenmolekulare Kräfte ausüben (ausgezeichnet durch Flüchtigkeit, Molekelgitterbildung), liegen in den diamantartigen Stoffen kristallisierte Substanzen vor, bei denen der Molekelbegriff seinen einfachen Sinn verloren hat, und bei denen die zwischen den Atomen wirksamen Kräfte den an der Krystalloberfläche nach außen wirksamen wesensgleich sind. Diese Stoffe sind fest, zumeist schwerflüchtig und vielfach hart; sie bilden Atomgitter. H. G. Grimm und A. Sommerfeld haben nun die Annahme gemacht, daß alle Stoffe, die im Diamant- (D.) oder Wurtzit- (W.) Gitter kristallisieren (den Gittern, in denen jedes Atom tetraëdrisch von vier anderen Atomen umgeben ist), auch die im Diamanten vorliegende Bindungsart aufweisen (über deren Krystallogitter vgl. Chemik.-Kal. 1935 III, S. 531, Fig. 6 u. 7). Diese „tetraëdrisch“ genannte, von Atom zu Atom wirkende Bindungsart ist ähnlich der homöopolaren Bindung der Atommolekeln. Nach K. Fajans erfordert ja die Spaltung der C-C-Bindung im Diamanten etwa die gleiche Arbeit wie in einer aliphatischen Molekel, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$ . Jede Bindung der diamantartigen Stoffe ist daher ebenso wie bei den Atommolekeln durch einen Valenzstrich, bzw. durch zwei Elektronenpunkte, zu symbolisieren. Schreibt man also mit G. N. Lewis den Diamanten wie folgt:



dann hat man z. B. ZnS, AgJ so zu formulieren, daß ein „Anstreben“ der Elektronenkonfiguration des Diamanten, und nicht ein solches von stabilen Ionen deutlich wird:



Für die gemachte Annahme sprechen namentlich die folgenden Tatsachen:

α) Das D.-Gitter wurde bisher nur bei den einzigen Elementen beobachtet, die nach der Bohrschen Theorie vier Valenzelektronen haben, nämlich bei C, Si, Ge, Sn. (Vgl. Tab. 10, S. 44f.)

β) Das D.- und W.-Gitter wurde bisher nur bei solchen zweiatomigen Verbindungen beobachtet, deren Partner 0 bis 3 Stellen vor oder nach einem der Elemente C, Si, Ge, Sn, Pb stehen und deren Valenzelektronensumme gleich acht ist; z. B. Al = 3 und N = 5. Diese Elemente sind in Tab. 20 aufgeführt; sie sind fett gedruckt, wenn sie bereits als Partner im D.- und W.-Gitter bekannt sind.

Tabelle 20.

I	II	III	IV	V	VI	VII
—	Be	B	C	N	O	F
—	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	<b>Ga</b>	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	<b>Te</b>	J
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	—

γ) V. M. Goldschmidt fand, daß diese Verbindungen annähernd gleiche Atomabstände haben, wenn ihre Partner Nachbarn im periodischen System sind. Man sieht dies in Tab. 21.

Tabelle 21.

Formel	Summe der Elektronenzahlen	Atomabstand in 10 <sup>-8</sup> cm	Formel	Summe der Elektronenzahlen	Atomabstand in 10 <sup>-8</sup> cm
CC	12	1.54	ZnSe	64	2.45
BeO	12	1.64	CuBr	64	2.46
SiC	20	1.89	SeCd	82	2.62
AlN	20	1.87	GaSb	82	2.64
AsAl	46	2.44	ZnTe	82	2.64
GaP	46	2.35	CuJ	82	2.62
ZnS	46	2.35	SnSn	100	2.79
CuCl	46	2.34	InSb	100	2.79
GeGe	64	2.43	CdTe	100	2.80
GaAs	64	2.44	AgJ	100	2.81

6) Binäre Verbindungen, wie NaCl, CaO, ScN, bei denen ein Partner nicht der Tab. 20 angehört, treten im NaCl- oder CsCl-Gitter auf. Bei ihnen nimmt der Gitterabstand von Verbindungen, deren Partner Nachbarn im periodischen System sind, mit zunehmender Ladung um rund 10% (V. M. Goldschmidt) ab; dies dürfte auf die Coulombschen Anziehungskräfte zwischen den Ionen dieser polar gebauten Salze zurückgehen, z. B.

	NaF	MgO	KCl	CaS	RbJ	SrTe
Atomabstand in 10 <sup>-8</sup> cm	2·31	2·10	3·14	2·84	3·66	3·32

Es ist zu vermuten, daß auch Verbindungen vom Typus  $MX^2$ ,  $M^2X$ ,  $M^3X^4$  u. a. zu der Klasse der diamantartigen Stoffe gehören, z. B.  $SiO^2$ ,  $Si^3N^4$ ,  $P^3N^4$ .

### 3. Die metallische Bindung.

Der „metallische“ Zustand von Elementen und Verbindungen (Metallverbindungen, Mischkrystallen, Eutektika usw.) ist durch hohes elektrisches und thermisches Leitvermögen sowie starkes Reflexionsvermögen (Metallglanz) und geringe Durchlässigkeit für Licht charakterisiert. Diese besonderen physikalischen Eigenschaften werden sämtlich mit dem Vorhandensein freier oder doch relativ leicht beweglicher Elektronen in Zusammenhang gebracht. Fortschritte hat die Elektronentheorie der Metalle gemacht, indem auf die als frei angesehenen Elektronen in den Metallen die Fermische Quantenstatistik angewendet wird, welche eine Ausgestaltung der Statistik auf Grund des Paulischen Eindeutigkeitsprinzips ist (A. Sommerfeld). Es gelang so, einzelne Schwierigkeiten zu überwinden, welche sich früher aus der Annahme freier Elektronen (E. Riecke 1898) in Metallen ergaben, als für die Elektronen eine Geschwindigkeitsverteilung nach J. C. Maxwell angenommen wurde (P. Drude). Durch Messung der Röntgenlicht-Streustrahlung an Be hat W. Scharwächter (1936) die Sommerfeldsche Vorstellung bestätigen können. Man gelangt so zu der Vorstellung einer „Wolke“ negativer Elektronen, in welche die positiven Atomionen eingebettet sind. Dies bedingt, daß bei metallischen Stoffen das Gesetz der multiplen Proportionen im allgemeinen nicht erfüllt ist, das in erster Linie für polar gebaute Salze und unpolare gebundene Stoffe zutrifft.

Über die Natur der Kräfte, welche im Metallkrystall die Atome verknüpfen, können wir vermuten, daß sich die Elektronenschalen benachbarter Atome durchdringen und die „metallische Bindung“ besorgen. Dazu kommt aber noch eine unpolare Bindung, welche auf dem mit dem Elektronendral zusammenhängenden Austauschereffekt beruht (vgl. S. 69f.). J. C. Slater hat 1930 unter der Annahme, daß die zum größten Teil an ihre Atome gebundenen Außenelektronen diese Bindung bedingen, die Kohäsion bei metallischem Na berechnet; dabei erwies sich bei Na die unpolare Bindung als weniger maßgebend.

Ist man somit über die Zahl der freien Elektronen je Atom im Metallkrystall noch nicht genügend sicher unterrichtet, so liegt

eine weitere Schwierigkeit darin, daß die Elektronenanordnung eines metallischen Atoms nicht mit der des freien Atoms identisch zu sein braucht (Elektronenisomerie, Swinne 1925). Als Beispiele seien genannt: Fe als freies Atom im Stern-Gerlach-Versuch diamagnetisch, als Metall para- oder ferromagnetisch; Pd als Dampf nach spektroskopischem Befund und beim Stern-Gerlach-Versuch diamagnetisch, als reines Metall stark paramagnetisch, mit Au oder Pt legiert nur schwach paramagnetisch; die Heusler-schen ferromagnetischen Legierungen mit besonderen Elektronenanordnungen von Mn; Cr als Dampf nach spektroskopischem Befund paramagnetisch, ebenso als reines Metall gleich wie Pt, während Pt-reiche Mischkrystalle von Cr ferromagnetisch sind.

Die räumliche Anordnung der Metallatome im kristallisierten Zustand ist bereits für zahlreiche metallische Elemente bestimmt worden, wobei sich die Bevorzugung bestimmter Gittertypen und ein gewisser Zusammenhang mit der Stellung des betreffenden Elementes im periodischen System ergab (vgl. Chem.-Kal. 1935 III, 532f.; 537).

Die Erforschung der Krystallstrukturen der Legierungen, insbesondere durch A. Westgren und seine Schule hat die ersten Ansätze zu einer Strukturverwandschaftslehre der Metalle ergeben. Nach ihnen kann man 1. intermetallische Verbindungen, 2. Mischkrystalle oder feste Lösungen (mit einfacher Substitution eines Atoms einer Art durch eines anderer Art) und 3. feste Lösungen in intermetallischen Verbindungen, sog. Zwischenphasen, unterscheiden.

Man kann auf Grund der Struktur unterscheiden zwischen echtmetallischen Elementen und Verbindungen mit einfacher symmetrischer dichtester Packung und halbmetallischen Elementen und Verbindungen mit Struktureigenschaften, welche von der Art der Atomnachbarn richtungsabhängig sind. Zu den echten Metallen gehören die Alkali- und Erdalkalimetalle, Al, die Übergangselemente Ti → Cu, Zr → Ag, La → Au, Th → U. Zu den Halbmetallen gehören die Elemente der b-Untergruppen (vgl. Tab. 2, S. 13), wie Zn, Cd, Hg; Ga, In, Tl; Ge, Sn, Pb; As, Sb, Bi, sowie deren Verbindungen untereinander und mit echten Metallen; des weiteren die Verbindungen der Übergangsmetalle und Schwermetalle mit P, As, Sb, sowie mit S, Se, Te, wie auch die „Einlagerungsverbindungen“ der Übergangselemente mit H, B, C und N und von Cu, Ag, Au mit O und F<sup>1)</sup>.

Eine besondere Art von Wechselwirkung zwischen Valenzelektronen und Atomen bei intermetallischen Verbindungen besteht nach W. Hume-Rothery (1926) und A. Westgren und G. Phragmén (1929), indem Übereinstimmung des Krystallbaus bei einem bestimmten Zahlenverhältnis zwischen Valenzelektronen und Atomen

<sup>1)</sup> Zusammenfassender Bericht: J. D. Bernal: Ergebnisse der modernen Metallforschung in Ergebnisse der technischen Röntgenkunde 2. Leipzig 1931.

bei den Atomverbindungen der Tab. 22 bei vollständig unähnlichen chemischen Formeln auftritt. Eine Deutung dieser Regel hat H. Jones (1934) mit Hilfe quantenmechanischer Betrachtungen über die Elektronenbesetzung der Energiezustände in Metallen gegeben.

Tabelle 22.

Formel	Valenz- elektronen	Verhältnis der Atomzahl zu der Valenzelektronenzahl
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}^{\text{II}}$	$5 \cdot 1 + 8 \cdot 2$	13 : 21
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{Al}^{\text{III}}$	$9 \cdot 1 + 4 \cdot 3$	13 : 21
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{Sn}^{\text{II}}$	$31 \cdot 1 + 8 \cdot 4$	13 : 21

Als weitere Beispiele für diese Regel könnten die Verbindungen  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{I}}\text{Zn}^{\text{II}}$  und  $\text{Ni}^{\text{I}}\text{Cd}^{\text{II}}$  gelten, falls man in ihnen mit Westgren die Metalle der VIII. Gruppe als 0-wertig ansieht. Alle diese Legierungen, wie auch die in der obigen Tabelle angeführten, besitzen den Krystallbau des  $\gamma$ -Messings.

Wie aus diesen Beispielen zu ersehen, treten bei intermetallischen Verbindungen Valenzzahlen auf, welche sich sehr stark von den bei Salzbildung maßgebenden Valenzzahlen unterscheiden, vgl. auch  $\text{NaHg}^{\text{II}}$ ,  $\text{MgZn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Fe}$ . Trotzdem können die Bildungswärmen intermetallischer Verbindungen (W. Biltz, seit 1922) die Bildungswärmen von Salzen erreichen. Von einem gegebenen Metall wird ein chemisch unedleres Metall unter größerer Wärmentwicklung als ein edleres gebunden. Die Änderung der Raumbeanspruchung bei der Bildung intermetallischer Verbindungen führt nach W. Biltz zu der Vorstellung, daß eine solche Verbindung zweier Metalle aus ihren (positiven) Ionen besteht, welche in die vereinigte und mehr oder minder verdichtete Elektronenwolke beider Bestandteile eingebettet sind. Die oben erwähnte Hume-Rotherysche Regel spricht auch für dieses Bild.

#### 4. Die Bindung zwischen neutralen Gebilden (die zwischenmolekularen Kräfte):

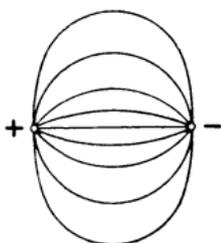
In der von van der Waals verbesserten Gaszustandsgleichung

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT \quad (9)$$

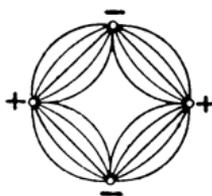
ist das Glied  $a/v^2$  von den zwischen den Gasmolekeln herrschenden anziehenden Kräften, den sog. „van der Waalsschen Kräften“, verursacht, die bereits in Tab. 11 erwähnt wurden. Diese Kräfte äußern sich namentlich bei der Kondensation von Gasen, denn sie bewirken den Zusammenhalt zwischen den Molekeln, z. B. von flüssigem und festem  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  usw., kurz aller Stoffe, die im flüssigen Zustand Molekeln und im kristallisierten Molekelgitter bilden. Ebenso besorgen diese Kräfte den Zusammenhalt der Edelgasatome im festen und flüssigen Zustand (über solche

Krystallgitter vgl. Chem.-Kal. 1935 III, S. 533 f.; 537). Als bequemes Maß für diese Kräfte können die Verdampfungswärmen, bzw. die diesen angenähert proportionalen Siedepunkte (Troutons Regel) gelten. Die verschiedene Größenordnung der zwischen- und der innermolekularen Kräfte ist z. B. daraus zu ersehen, daß die Verdampfungswärme von Benzol bei der Siedetemperatur 7.4 kcal/Mol, die Spaltungsarbeit einer C-H-Bindung aber 97 kcal/Mol beträgt.

Diese zwischenmolekularen Kräfte bedingen auch die Bildung von Metaldampfmolekeln, wie  $\text{Cd}^2$ ,  $\text{Hg}^2$ ,  $\text{Na}^2$ ,  $\text{Cs}^2$  usw.; von Verbindungen zwischen Metallen und Edelgasen, wie  $\text{HgAr}$ ,  $\text{HgKr}$ ; von  $\text{O}^4$ . Nach den spektroskopischen Erfahrungen liegen die Dissoziationswärmen dieser locker gebundenen Molekeln unterhalb 0.2 bis 0.1 eVolt.



Dipol.  
Fig. 15.



Quadrupol.  
Fig. 16.

Über die Natur der van der Waalsschen Kräfte läßt sich folgendes sagen: Jede Molekel ist aus (gleichvielen) positiven und negativen elektrischen Ladungen aufgebaut, zwischen denen Kraftlinien verlaufen und die daher in ihrer Umgebung elektrische Kräfte ausüben. Die Stärke der elektrischen Felder außerhalb der Molekel folgt aus dem Verlauf der Kraftlinien (Fig. 15 und 16).

Diese bleiben auf desto engeren Raum beschränkt, je näher die positiven und negativen Ladungen aneinander liegen, und je symmetrischer sie verteilt sind. Je weniger Kraftlinien nach außen gehen, desto schwächer ist die Kraft in einem bestimmten Punkt. Wenn man die Anziehung, die zwischen zwei Molekeln herrscht, durch diese Kräfte erklären will, dann ist zunächst zu beachten, daß es für zwei Molekeln, z. B. zwei Wasser-Dipole rein geometrisch ebenso viele Lagen mit gegenseitiger Abstoßung wie Anziehung gibt. Die resultierende Anziehung ließ sich nun klassisch auf zwei Ursachen zurückzuführen; erstens auf einen Richteffekt (Keesom) und zweitens auf einen Influenzeffekt (P. Debye). Der Richteffekt tritt auf, wenn nicht kugelsymmetrische Gebilde, z. B. Dipole oder Quadrupole aneinander geraten. Er beruht darauf, daß aus thermodynamischen Gründen der Wahrscheinlichkeit die Lagen, in denen Anziehung herrscht, häufiger eingenommen werden als die, bei denen Abstoßung stattfindet. Da die Wärmebewegung den Molekeln eine gleichförmige Drehung zu erteilen

Tabelle 23. Gang der Symmetrieeigenschaften (nach Grimm).

Gruppe	
O	$Ne < FH < OH^s < NH^s < CH^s$
VII	$F < OH \geq NH^s > CH^s$
VI	$O < NH > CH^s$
V	$N \approx CH$

bestrebt ist, wirkt sie dem Richteffekt entgegen, der daher mit steigender Temperatur abnimmt.

Der rein elektrostatische Influenzeffekt beruht darauf, daß die Molekeln deformierbar, polarisierbar sind, und zwar wird jede Molekel durch das Feld der andern so deformiert, daß den positiven Bestandteilen der einen Molekel gegenüber die negativen der anderen Molekel herangeholt, die positiven entfernt werden, so daß stets Anziehung resultiert. Dieser Effekt ist natürlich von der viel langsameren Wärmebewegung unabhängig. Bei einatomigen Gasen ist der Influenzeffekt allein vorhanden, auf ihn ist also der Zusammenhalt bei flüssigen Edelgasen zurückzuführen. Die Größe des Influenzeffektes ist proportional der Stärke der elektrischen Felder und der Deformierbarkeit, also auch proportional der Molekularrefraktion  $R$  der Molekeln. Die durch den Influenzeffekt erzeugte Unsymmetrie der Molekeln ist um so größer, je unsymmetrischer die deformierenden Molekeln von vornherein waren.

Der Hydridverschiebungssatz von H. G. Grimm (S. 81 f.) gestattet beim Überwiegen des Richteffektes gewisse, wenn auch nur qualitative Aussagen zu machen, indem, wie aus Tab. 23 zu entnehmen, das Vorhandensein gewisser Atome oder Pseudoatome (Atomgruppen) die dipolabhängigen physikalischen Eigenschaften, wie Siedetemperatur, Verdampfungswärme, Dielektrizitätskonstante, Verhalten im Ramsauer-Effekt bei sehr geringen Elektronengeschwindigkeiten (vgl. S. 62 f.), im Sinne der in der Tabelle 23 aufgeführten Zeichen  $<$  bzw.  $>$  beeinflusst. Die in dieser Tabelle links stehende Gruppe findet sich in Fig. 14, S. 82 in der ersten Reihe.

In Fig. 17 sind die Siedepunkte einiger Stoffe als Maß der zwischenmolekularen Kräfte gegen die Gruppennummer des Unmetalls aufgetragen. Man sieht, daß die Dipolstoffe HF, H<sub>2</sub>O und

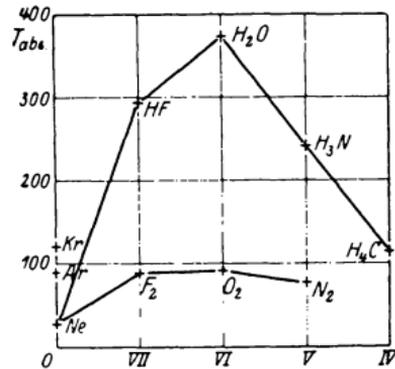


Fig. 17. Siedepunkte.

$\text{NH}^2$  wesentlich höher siedet als das symmetrischere Neon und das Methan.

Bei Stoffen, in denen wegen ihrer symmetrischeren Bauart Quadrupole angenommen werden, z. B. bei  $\text{F}^2$ ,  $\text{O}^2$ ,  $\text{N}^2$ , spielt der Richteffekt nur eine untergeordnete Rolle und wird vom Influenzeffekt überdeckt. An den im Vergleich mit  $\text{HF}$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ ,  $\text{H}^2\text{N}$  niedrigen Siedepunkten von  $\text{F}^2$ ,  $\text{O}^2$ ,  $\text{N}^2$  sieht man, daß die zwischenmolekularen Kräfte bei diesen symmetrischeren Gebilden trotz größerer Dimensionen viel schwächer sind, als bei den Dipolstoffen.

Bei tetraëdrischer Ladungsverteilung wird die Symmetrie noch größer als bei Quadrupolen; die Kräfte nehmen weiter ab, so daß die zwischenmolekularen Kräfte denen etwa gleichgroßer Edelgasatome nahe kommen.  $\text{CH}^4$  hat daher einen ähnlichen Siedepunkt wie Kr und entspricht in der Wirkungsquerschnittskurve beim Durchgang sehr langsamer Elektronen vollständig Kr; auch stimmen ihre gaskinetischen Querschnitte, die von der Waalsschen Kovolumina, die Verdampfungswärmen und Molrefraktionen nahezu überein. Vergleicht man die Siedepunkte homologer Elemente der Gruppen V b, VI b, VII b (Tab. 2) oder von Halogenverbindungen, dann sieht man Anstieg mit der Ordnungszahl. Dieses Anwachsen der Kräfte ist verständlich, da ja der Influenzeffekt mit der Größe und der Deformierbarkeit der Atome und Molekeln und mit wachsender Feldstärke ansteigt.

Wellenmechanisch haben S. C. Wang (1927) und F. L o n d o n (1930) das Problem der Molekularkräfte angegriffen. Bei Annahme einer zwischen 2 Molekeln stattfindenden Wechselwirkung folgt für Edelgasatome und für ungeladene Molekeln in 2. Näherung eine dipolartige Anziehung, welche mit der 6. Potenz des Abstandes der Molekeln abfällt. Diese als Dispersionseffekt bezeichnete Anziehung geht auf die kurzperiodischen gegenseitigen Einwirkungen der inneren Elektronenbewegungen zurück und wird mit den Wahrscheinlichkeiten der Elektronenübergänge und mit den zugehörigen Energieunterschieden der Spektraltermen verknüpft. Bei den Edelgasen bedingt dieser Dispersionseffekt wohl ausschließlich die von der Waalsschen Kräfte; bei homöopolaren Molekeln aber, wie bei  $\text{H}^2$ ,  $\text{O}^2$ ,  $\text{N}^2$ ,  $\text{Cl}^2$ ,  $\text{CH}^4$ , tritt noch ein schwacher Influenzeffekt hinzu, welcher auf der Einwirkung der Elektronenbewegung der einen Molekel auf die Rotation der anderen beruht. Die Wechselwirkung der Rotationsbewegungen zweier Molekeln mit Dipolcharakter liefert eine temperaturabhängige Anziehung, also eine Art von Richteffekt.

## II. Physik und physikalische Chemie.

### I. Mathematik.

**Umfang und Inhalt der Kreise vom Durchmesser n.  
Quadrate, Kuben, Quadrat- und Kubikwurzeln**  
(s. Teil I, S. 29).

**Logarithmentafel** (s. Teil I, S. 25—28).

#### (I) Arithmetische Sätze.

**Potenzen und Wurzeln.**

In der Gleichung  $c = a \cdot a \cdot a \dots a$  ( $b$  mal)  $= a^b$  heißt  $a$  die Wurzel (Basis),  $b$  der Exponent (Logarithmus),  $c$  die Potenz (Numerus).

$$a^m \cdot a^n = a^{m+n} \quad a^m : a^n = a^{m-n} \quad (a \cdot b)^n = a^n \cdot b^n$$

$$(a^n)^m = a^n \cdot m = (a^m)^n \quad a^{-n} = \frac{1}{a^n} = \left(\frac{1}{a}\right)^n \quad \left(\frac{a}{b}\right)^n = \frac{a^n}{b^n}$$

$$a^0 = 1 \quad 1^a = 1 \quad 0^a = 0 \quad (a+b) \cdot (a-b) = a^2 - b^2$$

$$(a \pm b)^2 = a^2 \pm 2ab + b^2 \quad (a \pm b)^3 = a^3 \pm 3a^2b + 3ab^2 \pm b^3$$

$$(a+b)^n = a^n + \frac{n}{1} a^{n-1}b + \frac{n(n-1)}{1 \cdot 2} a^{n-2}b^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} \times$$

$$a^{n-3}b^3 \dots + \frac{n}{1} ab^{n-1} + b^n \text{ (Binomischer Satz)}$$

$$(a+b+c)^2 = a^2 + 2ab + b^2 + 2ac + 2bc + c^2$$

$$(a+b+c)^3 = a^3 + b^3 + c^3 + 3(a+b)(a+c)(b+c)$$

$$a^3 - b^3 = (a-b)(a^2 + ab + b^2) \quad a^3 + b^3 = (a+b)(a^2 - ab + b^2)$$

$$(a+b)^2 + (a-b)^2 = 2(a^2 + b^2) \quad (a+b)^2 - (a-b)^2 = 4ab$$

$$\sqrt[n]{a} = a^{\frac{1}{n}}; \quad \left(\sqrt[n]{a}\right)^n = a \quad \sqrt[n]{ab} = \sqrt[n]{a} \cdot \sqrt[n]{b}; \quad \sqrt[n]{\frac{a}{b}} = \frac{\sqrt[n]{a}}{\sqrt[n]{b}}$$

$$\sqrt[n]{\frac{1}{a}} = \frac{1}{\sqrt[n]{a}} \quad \sqrt[n]{a^{n \cdot m}} = a^{nm}; \quad \sqrt[n]{a^m} = a^{\frac{m}{n}} = \left(\frac{1}{a}\right)^m = \left(\sqrt[n]{a}\right)^m$$

$$\sqrt[m]{a} : \sqrt[n]{a} = \sqrt[mn]{a^{n-m}} \quad \sqrt[n]{a} \cdot \sqrt[m]{a} = \sqrt[mn]{a^{m+n}} \quad \sqrt[n]{\sqrt[m]{a}} = \sqrt[mn]{a} = \sqrt[m]{\sqrt[n]{a}}$$

**Vielfzifferige Zahlen, Dezimalbrüche mit vielen Nullen nach dem Komma schreibt man zweckmäßig als Potenzen von 10.** Es ist  $10^0 = 1$ ;  $10^1 = 10$ ;  $10^2 = 100$ ; ...  $10^6 = 1$  Million;  $10^{12} = 1$  Billion;  $10^{-1} = 0.1$ ;  $10^{-2} = 0.01$  ...  $10^{-6} = 1$  Millionstel =  $0.000001 = 0.0,1$ .

**Die beiden Wurzeln der quadratischen Gleichung**

$$x^2 + ax + b = 0 \text{ sind } -\frac{a}{2} \pm \sqrt{\frac{a^2}{4} - b}$$

**Reihen.** Die Summe einer aus  $n$  Gliedern bestehenden arithmetischen Reihe

$$a, (a + d), (a + 2d), (a + 3d) \dots a + (n-1)d$$

$$\text{ist } S = \left[ 2a + (n-1)d \right] \frac{n}{2} = \frac{(a+u)n}{2},$$

worin  $u = a + (n-1)d$  das letzte Glied ist, und wo  $d$  die Differenz der Reihe bezeichnet.

In einer geometrischen Reihe von  $n$  Gliedern  $a, (a \cdot e), (a \cdot e^2), (a \cdot e^3), \dots$  ist das letzte Glied  $= a \cdot (e^{n-1})$

$$\text{und die Summe aller Glieder } S = \frac{a \cdot (e^n - 1)}{e - 1} = \frac{a(1 - e^n)}{1 - e}.$$

**Permutationen.** Die Zahl  $Z$  aller Permutationen von  $n$  Elementen ist  $Z = 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n = n!$  („ $n$ -Fakultät“).

Sind unter den  $n$  Elementen gleiche vorhanden, und zwar  $\alpha$  gleiche von einer,  $\beta$  gleiche von einer andern Art, so ist  $Z = \frac{n!}{\alpha! \beta!}$

**Zins- und Zinseszinsrechnung.**

Die Zinsen  $z$  eines Kapitals  $C$  betragen bei dem Prozentsatze  $p$  für  $t$  Tage  $z = \frac{C \cdot t \cdot p}{100 \cdot 365}$  oder auch  $\frac{C \cdot t}{100} \cdot \frac{p}{360}$ . Ein nach  $n$

Jahren zahlbares Kapital  $C$  hat jetzt den Wert  $\frac{100 \cdot C}{100 + n \cdot p}$ .

Unter Berechnung von Zinseszinsen hat ein Kapital  $C$  nach  $n$  Jahren die Höhe  $\left( \frac{100 + p}{100} \right)^n \cdot C$ .

### Formeln der Differentialrechnung.

$$1. \frac{dx^n}{dx} = nx^{n-1} \qquad 2. \frac{d(a \cdot \varphi(x))}{dx} = a \cdot \frac{d\varphi(x)}{dx}$$

$$3. \frac{d[\varphi(x) \pm \psi(x)]}{dx} = \frac{d\varphi(x)}{dx} \pm \frac{d\psi(x)}{dx}$$

$$4. \frac{d[\varphi(x) \cdot \psi(x)]}{dx} = \psi(x) \cdot \frac{d\varphi(x)}{dx} + \varphi(x) \cdot \frac{d\psi(x)}{dx}$$

$$5. \frac{d \frac{\varphi(x)}{\psi(x)}}{dx} = \frac{\psi(x) \cdot \frac{d\varphi(x)}{dx} - \varphi(x) \cdot \frac{d\psi(x)}{dx}}{[\psi(x)]^2}$$

$$6. \frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x}$$

$$7. \frac{d \log x}{dx} = \frac{1}{x} \cdot \log e$$

$$8. \frac{de^x}{dx} = e^x$$

$$9. \frac{da^x}{dx} = a^x \cdot \ln a$$

$$10. du = \frac{\partial u}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial u}{\partial y} \cdot dy; u = f(xy)$$

$$11. \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial u}{\partial x}$$

$$12. d^2 u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \cdot dx^2 + 2 \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \cdot dx \cdot dy + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \cdot dy^2.$$

## (2) Logarithmen.

Das Rechnen mit Logarithmen bedarf wohl keiner näheren Erklärung. Zur schnellen Orientierung sind die wichtigsten Gesetze der logarithmischen Rechnung in Kürze angeführt.

$$\log(a \cdot b) = \log a + \log b \qquad \log a^x = x \log a$$

$$\log(a/b) = \log a - \log b \qquad \log \sqrt[n]{a} = \frac{1}{n} \log a$$

Aus dem bekannten Logarithmus in irgend einem System  $a^x = N$ , also  $\log_a N = x$ , ist der Logarithmus des nämlichen Numerus für irgend ein anderes System

$$b^y = N, \text{ also } \log_b N = y$$

leicht zu finden.

$$\text{Es ist} \quad \log_b N = x \log_b a \qquad \log_a N = y \log_a b$$

$$\log_b N = \log_a N \cdot \log_b a$$

$$\log_a N = \log_b N \cdot \log_a b.$$

Wird für  $a = 10$  gesetzt, für  $b = 2.71828 \dots = e$ , so ist

$$\text{Log. naturalis oder } \ln N = \log N \cdot \ln 10$$

$$\text{und } \log N = \ln N \cdot \log e$$

und da  $\log e = \frac{1}{\ln 10} = 0.4343$ , so ist

$$\ln N = \frac{1}{0.4343} \cdot \log N = 2.3026 \cdot \log N$$

$$\log N = 0.4343 \cdot \ln N.$$

Die gewöhnlichen oder **Brigg'schen** Logarithmen (mit  $\log$  bezeichnet) haben als Basis die Zahl 10, d. h. alle Zahlen werden als Potenzen von 10 aufgefaßt. Es ist also, da

$$10^3 = 1000$$

$$10^{0.30103} = 2$$

$$3 = \log_{10} 1000$$

$$0.30103 = \log_{10} 2.$$

Die **natürlichen** oder **Neper** (**Napier**)schen Logarithmen (mit  $\ln$  bezeichnet) haben zur Basis die Zahl

$$e = 2.718281828 \dots$$

$$e = 1 + \frac{1}{1} + \frac{1}{1 \cdot 2} + \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \dots$$

$$e = 1 + \frac{1}{1} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \frac{1}{4!} \dots \text{ in inf.}$$

Wenn die Zahl  $a$  die  $\alpha$ te Potenz von  $e$  ist, also  $e^\alpha = a$ , so ist  $\alpha = \log_e a = \ln a$ , folglich  $e^{\ln a} = a$ ,  $\ln e^\alpha = \alpha$ .

Für  $\alpha = 1$  ist also  $\ln e = 1$ ;  $\ln e^2 = 2$ .

Es ist:  $\log x = \ln x \cdot \log e$ ,  $\ln x = \log x \cdot \ln 10$ ,  $\ln 2 = 0.6931$ ,  
 $\ln 3 = 1.0986$ ,  $\ln 5 = 1.6094$ ,  $\ln 7 = 1.9459$ ,  $\ln 10 = 2.3026$ ,  
 $\log 2.3026 = 0.362216$ ,  $\log e = 0.4343 = \frac{1}{\ln 10}$ .

Log. Taf. s. Teil I, S. 25–28.

### (3) Logarithmischer Rechenschieber.

Für alle Rechnungen (Multiplikationen, Divisionen, Ausziehen der zweiten und dritten Wurzel, Erheben in die zweite und dritte Potenz) ist, falls keine größere Genauigkeit als etwa 1 Promille verlangt wird, also namentlich für alle Korrekturenrechnungen, das gegebene Instrument nicht die Logarithmentafel, sondern der logarithmische Rechenschieber, dessen Einrichtung an typischen, praktischen Beispielen kurz beschrieben sei (an der Hand der A. W. Faberschen Anleitung, in welcher Weiteres und Genaueres zu finden ist).

Statt zwei Zahlen miteinander zu multiplizieren, addiert man ihre Logarithmen und sucht den Numerus der Summe auf. Beim Rechenschieber addiert man also mit Hilfe der beiden gegeneinander verschiebbaren Lineale die Längen, das gesuchte Resultat ist die zu interpolierende Bezifferung der Längensumme. Die zur Interpolation notwendige Schätzung der Zehntel oder Fünftel der kleinsten Intervalle der Teilung lernt sich mit ein wenig Übung schnell und sicher, da die guten Modelle der Rechenschieber sehr klare und feine Teilung und Bezifferung besitzen.

Beispiel I. Wie viel  $\text{KNO}^3$  sind abzuwägen, um 250 ccm einer 0.15 normalen Lösung zu erhalten?  $\text{KNO}^3 = 101.11$ , also  $101.11 \cdot 0.25 \cdot 0.15 \text{ g} =$  genau gerechnet 3.7916 g. Man stelle die 1 des Schiebers auf 1,011 der unteren Stabteilung, die Marke des Läufers auf 1.5 des Schiebers, ziehe den Schieber so weit heraus, daß seine 1 unter der Marke des Läufers steht, und schiebe den Läufer auf 2,5; alsdann lese man an der Stabteilung die Summe der drei Logarithmen 1.011, 1.5 und 2,5 ab und findet 3.792. Resultat 3.792 g. Wie beim Arbeiten mit einer Logarithmentafel, sucht man die Numeri der Zwischenresultate nicht auf, nur denjenigen des Endresultates. Man arbeitet meist ohne Kennziffer, die Stellung des Kommas ergibt sich stets ohne weiteres aus einer Überschlagsrechnung.

Statt A durch B zu dividieren, zieht man von der Länge des Logarithmus A die Länge des Logarithmus B ab und sucht den Numerus der Längendifferenz auf.

Beispiel II. Ein Gefäß sei mit Quecksilber vom spezifischen Gewicht 13.57 ausgewogen, gefunden seien 339.4 g. Wie groß ist der Inhalt des Gefäßes? Man stelle den Läufer auf die Ziffer 3,894 des Stabes, den Schieber so, daß die Stelle 1,357 unter der Läufermarke steht, und lies bei der Marke 1 des Schiebers ab: 2.502. Das Gefäß faßt 25.02 cm<sup>3</sup> (genau gerechnet 25.011).

Beispiel III. Ebenso einfach ist abwechselnde Division und Multiplikation auszuführen, z. B. die Umrechnung eines abgemessenen Gasvolumens auf Normalbedingungen, wobei man am bequemsten statt mit  $(1 + \alpha \cdot t)$  zu dividieren, mit 273 multipliziert und mit  $(273 + t)$  dividiert.

25·28 cm<sup>3</sup> seien bei 19·2° und 735,4 mm abgemessen; wie groß ist das Volumen bei 0° und 760 mm?  $\frac{25 \cdot 28 \cdot 273 \cdot 735 \cdot 4}{(273 + 19 \cdot 2) \cdot 760}$  Läufer auf 2·528 der Stabteilung, 292·2 (= 273 + 19·2) des Schiebers unter die Läufermarke, Läufermarke auf 273 des Schiebers gebracht, 760 des Schiebers unter die Läufermarke, Läufermarke auf 735·4, Ablesung auf der Teilung des Stabes. Resultat 22·86 statt genauer 22·854 cm<sup>3</sup>. Man nimmt stets abwechselnd Divisionen und Multiplikationen vor und zwar wählt man die Zahlen so, daß man möglichst wenig hin- und herschieben braucht, d. h. man rechnet möglichst mit etwa gleich großen Zahlen nacheinander. Nur zu Beginn und am Ende wird die feste Teilung des Stabes benutzt, sonst stets nur diejenige des Schiebers.

Etwas anders muß man vorgehen, wenn die Teilung des Stabes nicht ausreicht.

Beispiel IV. 30 cm<sup>3</sup> einer NaCl-Lösung geben einen AgCl-Niederschlag von 0·875 g, wieviel Kochsalz sind in 400 cm<sup>3</sup> Lösung enthalten? Antwort  $\frac{400 \cdot 0 \cdot 875 \cdot 58 \cdot 46}{30 \cdot 143 \cdot 84}$  g = bei genauer Rechnung 4·758 g.

Dividiert man 4 durch 3 und sucht nun mit 8·75 oder mit 58·46 zu multiplizieren, so gelangt man in jedem Fall über das Ende der Skala hinaus. Alsdann denkt man sich an beiden Enden die gleiche Skala angesetzt. Hat man 4 durch 3 dividiert, so schiebt man die Läufermarke auf den Anfang der Teilung des Schiebers, zieht den Schieber so weit nach links hinaus, daß nun sein Ende, die 10, unter die Läufermarke kommt, verschiebt den Läufer so, daß er auf 8·75 des Schiebers zu stehen kommt, bringt dann 1·483 des Schiebers unter die Läufermarke und stellt zuletzt die Marke auf 5·846 des Schiebers; nun liest man das Resultat auf der Teilung des Stabes ab: 4755. Resultat 4·755 g. Hier hat man sich die Teilung gleichmäßig nach links fortgesetzt gedacht. Ähnlich im folgenden

Beispiel V. Wieviel g wiegen 8·68 cm<sup>3</sup> Quecksilber vom spezifischen Gewicht 13·55? Man stellt den Läufer auf 1·355 der Stabteilung, bringt das Ende des Schiebers (Numerus 10) unter die Marke und greift bei 8·68 des Schiebers ab; Ablesung am Stabe 1·177: Resultat 117·7 g statt genauer 117·61 g.

Besonders bequem lassen sich Serienrechnungen, z. B. die Umrechnung von Graden Réaumur in Celsiusgrade, mit dem Rechenschieber ausführen. Der konstante Umrechnungsfaktor ist  $100 : 80 = 1 \cdot 25$ . Man bringt die 1 des Schiebers auf 1·25

des Stabes und greift nun mit dem Läufer ab. Will man z. B. wissen, wieviel Grad Celsius  $17.6^{\circ}$  R sind, so bringt man den Läufer auf 1.76 des Schiebers und liest sofort auf dem Stabe  $2.20$ , d. h.  $22.0^{\circ}$  C ab.

**Obere und untere Skala.** Die obere Skala enthält die Logarithmen von 1 bis 100, die untere nur von 1 bis 10. Über der 2 in der unteren Skala steht oben 4, über 8 der unteren Skala oben 64, also sind die oberen Zahlen die Quadrate der unteren, die unteren die Quadratwurzeln der oberen. Beim Quadratwurzelnziehen geht man also von der oberen Skala auf die untere, beim Quadrieren umgekehrt von der unteren auf die obere.

**Beispiel VI.** Der Radius einer Bohrung sei zu  $0.465$  mm gefunden, wie groß ist das Lumen? Anfang der Schieberteilung auf 4.65 der unteren Stabteilung, Abgreifen mit der Läufermarke auf die obere Stabteilung bei 3.142 ( $\pi$ , das besonders markiert ist) der oberen Schieberteilung. Resultat 67.9. Also ist das Lumen  $0.679$  qmm (genauer  $0.6794$ ).

**Beispiel VII.** Eine Kapillare von kreisförmigem Querschnitt und  $7.46$  cm<sup>3</sup> Länge ist bei  $15.0^{\circ}$  C mit Quecksilber ausgewogen (spez. Gew. 13.5585); wie groß ist der Radius, wenn das Gewicht des Quecksilbers  $0.567$  g beträgt?

$$0.567 \text{ g} = (x \text{ cm}^3)^2 \cdot 7.46 \cdot \pi \cdot 13.5585;$$

$$x = \sqrt{\frac{0.567}{7.46 \cdot 13.5585 \cdot \pi}} = 0.4224 \text{ mm.}$$

Läufermarke auf 56.7 der oberen Stabteilung (warum 56.7 und nicht 5.67?), 13.56 der oberen Schieberteilung unter die Läufermarke, Läufermarke auf den Anfang der Schieberteilung,  $\pi$  unter die Läufermarke, diese auf den Anfang der Schieberteilung, 7.46 der Schieberteilung unter die Marke, Ablesung beim Ende (Numerus 10) der unteren Stabteilung. Ablesung 4.23. Der Radius der Kapillare ist  $0.0423 \text{ cm}^3 = 0.423 \text{ mm}$ . Man darf hier also die beiden Hälften der oberen Skala nicht verwechseln.

**Erhebung in die dritte Potenz.** Man bringt den Anfang der Schieberteilung auf den betreffenden Numerus der unteren Stabteilung und greift bei dem Numerus der oberen Schieberteilung auf die obere Stabteilung ab.

**Beispiel VIII.** Wieviel g wiegt der Luftinhalt einer Kugel von  $5.85$  cm<sup>3</sup> Radius bei  $22.5^{\circ}$  C und  $740$  mm? Die Luft sei trocken und frei von CO<sub>2</sub> (spez. Gew. nach Teil I des Chem.-Kal. 0.001163).  $\frac{1}{6} \cdot 5.85^3 \pi \cdot 0.001163$  mg.

Ende der Schieberteilung auf 5.85 der unteren Stabteilung, Abgreifen auf die obere Stabteilung bei 5.85 der oberen Schieberteilung, 3 der oberen Schieberteilung unter die Läufermarke, Läufermarke auf  $\pi$ , Anfang der Schieberteilung unter die Marke, Abgreifen bei 4 der oberen Schieberteilung, Anfang der Schieberteilung unter die Marke, Abgreifen auf die obere Stabteilung bei

11·63 der oberen Schieberteilung; Resultat 97·6, 0·976 g entsprechend statt genauer 0·9754 g.

**Berechnen von Kubikwurzeln.** Erläuterung an einem einfachen Zahlenbeispiel  $\sqrt[3]{27} = 3$ . Stellt man die Läufermarke auf 27 der oberen Stabteilung und bringt die Kubikwurzel (3) der oberen Schieberteilung unter die Marke, so liest man am Anfang der unteren Schieberteilung auf der unteren Stabteilung ebenfalls 3 ab. (Erklärung siehe im vorigen Absatz!) Man zieht dritte Wurzeln also folgendermaßen: Man stellt die Läufermarke auf die unter dem Wurzelzeichen stehende Zahl auf der oberen Stabteilung ein und verschiebt den Schieber so lange, bis unter der Marke auf der oberen Schieberteilung dieselbe Ziffer steht wie der Anfang der unteren Schieberteilung auf der unteren Stabteilung markiert.

**Beispiel IX.** Eine mit Quecksilber (spez. Gew. 13·55) ausgelegene Kugel faßt 130·4 g, wie groß ist der Durchmesser?

$$\frac{4}{3} r^3 \pi \cdot 13\cdot55 = 130\cdot4; \quad r = \sqrt[3]{\frac{130\cdot4 \cdot 3}{13\cdot55 \cdot \pi \cdot 4}}$$

$$2r = 2 \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 130\cdot4}{4 \pi \cdot 13\cdot55}} = 2\cdot639 \text{ cm}^3.$$

Läufermarke auf 3 der oberen Stabteilung,  $\pi$  der oberen Schieberteilung unter die Marke, Läufermarke auf 1·304 der oberen Schieberteilung, 13·55 der oberen Schieberteilung unter die Marke, Marke auf 100 der oberen Schieberteilung, 4 der oberen Schieberteilung unter die Marke. Anfang der oberen Schieberteilung steht bei 2·298. Hieraus ist die dritte Wurzel zu ziehen. Läufermarke auf diese Zahl! Nun wird probiert: Bei 1·32 deckt die Läufermarke auf der oberen Schieberteilung dieselbe Zahl, wie die 1 der unteren Schieberteilung auf der unteren Stabteilung markiert. Läufer auf 2 der unteren Schieberteilung, Ablesung auf der unteren Stabteilung 2·64; Resultat 2·64 cm<sup>3</sup>.

Die Berechnung aller Analysen ergibt sich nach dem Gesagten von selbst. Es gibt eigene Rechenschieber für Chemiker, die die landläufigen Molekulargewichte besonders markiert haben, wie die gewöhnlichen Instrumente die Zahl  $\pi$ . Doch empfiehlt es sich fast mehr, einen für alle Zahlenrechnungen übersichtlicheren, gewöhnlichen Rechenschieber zu benutzen und mit den Faktoren zu rechnen, wie sie z. B. im Chem.-Tb., Teil I verzeichnet sind.

Weitere Anweisungen zum Rechnen mit sin und tg, zum Aufsuchen von log (Benutzung der Rückseite des Schiebers) findet man z. B. in A. W. Fabers Anleitung, wo auch die Bedeutungen der sonstigen auf dem Rechenschieber markierten Faktoren wie C, usw. nachzulesen sind.

Für größere Betriebe, wo viel genaue Rechnungen auszuführen sind, empfiehlt sich die Benutzung einer Rechenmaschine. Der Verf. hat mit der Type „Trinks-Brunsviga MH“ die allerbesten Erfahrungen gemacht.

## Ausmessung von Flächen und Körpern

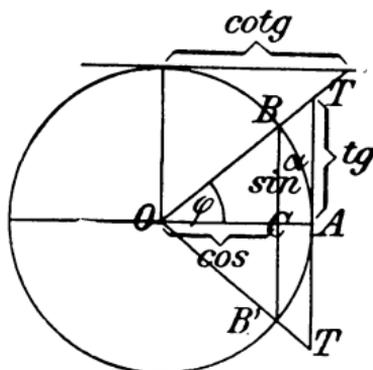
s. Teil I, S. 32.

### (4) Die wichtigsten Werte für $\pi$ .

$\pi = 3.14159..$	$\pi^2 = 9.8696..$	$\pi^3 = 31.00628..$	$\frac{1}{\pi} = 0.31831..$
$\frac{1}{\pi^2} = 0.10132..$	$\sqrt{\pi} = 1.77245..$	$\sqrt[3]{\pi} = 1.46459..$	$\sqrt{\frac{1}{\pi}} = 0.56419..$
$\log \pi = 0.49715$	$\log \pi^2 = 0.9943$	$\log \pi^3 = 1.4915$	$\log \frac{1}{\pi} = 0.5029-1$

### (5) Trigonometrische Tafel.

Die trigonometrischen Funktionen sind die Anzahl von Längeneinheiten gewisser Linien in und an dem Kreise, dessen Radius gleich der Längeneinheit ist. Ihre Bedeutung ist aus der Fig. ersichtlich



Für einen beliebigen Winkel AOB ist der Bogen AB das Maß. Deshalb können Sinus, Cosinus etc. auch als Funktionen des Bogens angesehen werden, die der betr. Winkel auf dem Einheitskreise bestimmt.

Für den Kreis vom Radius = 1 ist die Peripherie =  $2\pi$ ; den Winkeln von  $360^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $45^\circ$  entsprechen also Bogen von der Länge  $2\pi$ ,  $\pi$ ,  $\frac{1}{2}\pi$ ,  $\frac{1}{3}\pi$ ,  $\frac{1}{4}\pi$  allgemein, wenn Winkel AOB =  $\varphi$  und Bogen AB =  $\alpha$  so ist  $\varphi : 360 = \alpha : 2\pi$ ; folglich:

$$\alpha = \frac{\varphi}{360} 2\pi \qquad \varphi = \frac{\alpha}{2\pi} 360.$$

Für den Bogen AB von der Länge 1 ist  $\varphi = \frac{360}{2\pi} = \frac{360}{6.28\dots}$   
 $= 57.29578^\circ = 57^\circ 17' 44.8'' = 206264.8''$ .

Wenn  $OB = OA = 1$  ist, so wird bzw. aus

$$\sin \varphi = \frac{BC}{OB} \quad \cos \varphi = \frac{OC}{OB} \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{TA}{OA}$$

$$\sin \varphi = BC \quad \cos \varphi = OC \quad \operatorname{tg} \varphi = TA$$

und da diese Größen auch Funktionen von  $\alpha$  sind,

$$\sin \alpha = BC \quad \cos \alpha = OC \quad \operatorname{tg} \alpha = TA.$$

Wenn ein Punkt, der den Bogen  $\alpha$  durchläuft, in umgekehrter Richtung sich bewegt, so ist der Bogen  $AB' = -\alpha$  und

$$B'C = \sin(-\alpha) = -\sin \alpha; \quad OC = \cos(-\alpha) = \cos \alpha$$

$$T'A = \operatorname{tg}(-\alpha) = -\operatorname{tg} \alpha; \quad \operatorname{cotg}(-\alpha) = -\operatorname{cotg} \alpha.$$

(Der Cosinus beider Bogen ist übereinstimmend die Linie OC.)

Für sehr kleine Bögen ist Sinus und Tangens der Größe des Bogens proportional; für unendlich kleine Bogen werden Sinus, Bogen und Tangens gleich groß.

Die folgende Tab. enthält für Winkel von 0 bis  $45^\circ$  den Sinus die Tangente, Cotangente und den Cosinus. Da

$$\sin(90 - \varphi) = \cos \varphi \quad \operatorname{tg}(90 - \varphi) = \operatorname{cotg} \varphi$$

$$\cos(90 - \varphi) = \sin \varphi \quad \operatorname{cotg}(90 - \varphi) = \operatorname{tg} \varphi$$

so gibt die Tafel auch die Größen der Winkel von 45 bis  $90^\circ$ . Für letzteren Fall geht man von dem Schluß der Tafel aus; die unten stehenden Worte bezeichnen dann die Kolonnen für die einzelnen trigonometrischen Funktionen.

In den mit D 1<sup>o</sup> überschriebenen Kolonnen stehen die Zahlen, welche angeben, um wieviel jeder der beiden Funktionswerte, zwischen denen sie stehen, sich für einen Grad ändert. Sucht man zu einer Zahl von Minuten den zugehörigen Wert der trigonometrischen Funktionen, so dividiert man diese Zahl durch 60 und multipliziert mit der Minutenzahl der aufzuschlagenden Winkel und addiert das Produkt zu dem nächst vorhergehenden Funktionswerte, wenn die Funktion (Sinus und Tangente) bei wachsendem Winkel wächst, zieht sie dagegen von diesem ab, wenn die Funktion (Cosinus und Cotangente) bei wachsendem Winkel abnimmt

°	Sinus	D 1°	Tan-gens	D 1°	Cotan-gens	D 1°	Co-sinus	D 1°	°
0	0-0000		0-0000		∞		1-0000		90
1	0-0175	175	0-0175	175	57-29		0-9998	02	89
2	0-0349	174	0-0349	174	28-64		0-9994	04	88
3	0-0523	174	0-0524	175	19-08		0-9986	08	87
4	0-0698	175	0-0699	175	14-30		0-9976	10	86
5	0-0872	174	0-0875	175	11-43		0-9962	14	85
6	0-1045	173	0-1051	176	9-514		0-9945	17	84
7	0-1219	174	0-1228	177	8-144		0-9925	20	83
8	0-1392	173	0-1405	177	7-115		0-9903	22	82
9	0-1564	172	0-1584	179	6-314	801	0-9877	26	81
10	0-1736	172	0-1763	179	5-671	643	0-9848	29	80
11	0-1908	172	0-1944	181	5-145	526	0-9816	32	79
12	0-2079	171	0-2126	182	4-705	440	0-9781	35	78
13	0-2250	171	0-2309	183	4-231	374	0-9744	37	77
14	0-2419	169	0-2493	184	4-011	320	0-9703	41	76
15	0-2588	169	0-2679	186	3-732	279	0-9659	44	75
16	0-2756	168	0-2867	188	3-487	245	0-9613	46	74
17	0-2924	168	0-3057	190	3-271	216	0-9563	50	73
18	0-3090	166	0-3249	192	3-078	193	0-9511	52	72
19	0-3256	166	0-3443	194	2-904	174	0-9455	56	71
20	0-3420	164	0-3640	197	2-747	157	0-9397	58	70
21	0-3584	164	0-3839	199	2-605	142	0-9336	61	69
22	0-3746	162	0-4040	201	2-475	130	0-9272	64	68
23	0-3907	161	0-4245	206	2-356	119	0-9205	67	67
24	0-4067	160	0-4452	207	2-246	110	0-9135	70	66
25	0-4226	159	0-4663	211	2-145	101	0-9063	72	65
26	0-4384	158	0-4877	214	2-050	95	0-8988	75	64
27	0-4540	156	0-5095	218	1-963	87	0-8910	78	63
28	0-4695	155	0-5317	222	1-881	82	0-8829	81	62
29	0-4848	153	0-5543	226	1-804	77	0-8746	83	61
30	0-5000	152	0-5774	231	1-732	72	0-8660	86	60
31	0-5150	150	0-6009	235	1-664	68	0-8572	88	59
32	0-5299	149	0-6249	240	1-600	64	0-8480	92	58
33	0-5446	147	0-6494	245	1-540	60	0-8387	93	57
34	0-5592	146	0-6745	251	1-483	57	0-8290	97	56
35	0-5736	144	0-7002	257	1-428	55	0-8192	98	55
36	0-5878	142	0-7265	263	1-376	52	0-8090	102	54
37	0-6018	140	0-7536	271	1-327	49	0-7986	104	53
38	0-6157	139	0-7813	277	1-280	47	0-7880	106	52
39	0-6293	136	0-8098	285	1-235	45	0-7771	109	51
40	0-6428	135	0-8391	293	1-192	43	0-7660	111	50
41	0-6561	133	0-8693	302	1-150	42	0-7547	113	49
42	0-6691	130	0-9004	311	1-111	39	0-7431	116	48
43	0-6820	129	0-9325	321	1-072	39	0-7314	117	47
44	0-6947	127	0-9657	332	1-036	36	0-7193	121	46
45	0-7071	124	1-0000	343	1-000	36	0-7071	122	45° ↑

°	Co-sinus	D 1°	Cotan-gens	D 1°	Tan-gens	D 1°	Sinus	D 1°	°
---	----------	------	------------	------	----------	------	-------	------	---

## 2. Maß und Gewicht.

### Metrisches System

s. Teil I, S. 35.

---

### Maß- und Gewichtssysteme von Groß-Britannien und U.S.A.

s. Teil I, S. 37.

---

#### (6) Mechanische Maßeinheiten<sup>1)</sup>.

In dem absoluten Maßsystem ist:

Die Einheit der Länge das Zentimeter, die Einheit der Masse das Gramm, die Einheit der Zeit die Sekunde (CGS-System).

1. Die Einheit der Geschwindigkeit ( $v$ ), d. h. das Verhältnis des Weges ( $s$ ) zur Zeit ( $t$ ), in welcher dieser zurückgelegt wird,  $v = \frac{s}{t}$ , ist im CGS-System  $v = 1$  [CS<sup>-1</sup>]. So ist die Geschwindigkeit des Lichtes (300 000 km in der Sek.) =  $3 \times 10^{10}$  CGS-Einheiten; die eines freifallenden Körpers auf 45° Breite nach 1 Sek. = 981 CGS-Einheiten.

2. Die Einheit der Beschleunigung, das Verhältnis der Geschwindigkeitszunahme eines Körpers zu der Zeit, in welcher dieser die Zunahme erlangt, ist gegeben, wenn die Geschwindigkeit pro Sekunde um 1 CGS-Einheit zunimmt. So ist die Geschwindigkeit eines freifallenden Körpers am Ende der ersten Sekunde 981 m oder 981 CGS-Einheiten, nach 2 Sekunden  $2 \times 981$  CGS-Einheiten usw. Die Erdbeschleunigung bei 45° Breite ist also 981 CGS-Einheiten, am Äquator 978, am Pol 983 CGS-Einheiten. [CS<sup>-2</sup>]. (Genauer 980,665 CS<sup>-2</sup>.)

3. Einheit der Kraft.

Wenn ein Körper seine Geschwindigkeit erhöht oder erniedrigt, wenn er also eine positive oder negative Beschleunigung erhält, wirkt auf ihn eine Kraft. Diese Kraft  $F$  ist proportional der bewegten Masse  $M$  und proportional der Beschleunigung  $a$ , also, in absolutem Maße ausgedrückt:  $F = Ma$ ;  $a = \frac{F}{M}$ . [CGS<sup>-1</sup>].

Die Anziehungskraft der Erde auf die Masse  $M$  wird das Gewicht  $G$  genannt. Ist  $g = 981$  [CS<sup>-2</sup>] die Beschleunigung der Schwere, so ist  $G = Mg$ ;  $M = G/g$ .

---

<sup>1)</sup> Die übrigen Einheiten in den entsprechenden Abschnitten.

Das Wort Gewicht wird auch in anderer Weise gebraucht zur Bezeichnung der Masse allein, wie Atomgewicht, Volumgewicht.

In dem absoluten Maßsystem heißt die Einheit der Kraft eine **Dyne**, d. i. also diejenige Kraft, welche der Masse von 1 g die Beschleunigung von 1 cm in 1 sec. erteilt. In dem praktischen Maßsystem geht man von der Wirkung der Schwere aus. Hierbei wird als Einheit die Anziehungskraft der Erde auf die Masse M gesetzt. Wird die so gemessene Kraft mit P bezeichnet, so ist  $P = M$ .

Wird als Einheit der Masse 1 Gramm genommen, so ist die praktische Einheit 981 mal so groß als die Dyne; diese ist demnach gleich der Anziehung der Erde auf 1/981 g oder 1.02 mg.

4. Einheit des Drucks ist gleich einer Dyne/cm<sup>2</sup> (Bar). Andere Einheiten sind: 1 kg/cm<sup>2</sup>, gleich 981 000 CGS-Einheiten, ferner die Atmosphäre = 1 013 663 CGS-Einheiten; denn, wenn der Atmosphärendruck = 76 cm Quecksilber und dessen spez. Gew. = 13.596, ist  $76 \times 13.596 \times 9.81 = 1 013 363$ . [ $C^{-1} GS^{-2}$ ].

5. Einheit der Arbeit (Produkt aus Kraft und Weg in Richtung der Kraft) wird 1 Erg genannt. Es ist die Arbeit, welche 1 Dyne längs 1 cm leistet.  $L = F \cdot s = M \cdot a \cdot s$ . [ $C^2 GS^{-2}$ ].

Nach dem Schweremaß, unter Zugrundelegung der praktischen Einheiten Kilogramm und Meter, ist  $L = Ps = \frac{F \cdot s}{g}$ . Diese Arbeitseinheit heißt Kilogramm meter oder Meterkilogramm. Es ist die Arbeit, welche zu leisten ist, um den Druck von 1 kg über eine Strecke von 1 m zu überwinden. 1 mkg =  $981 \times 10^8$  Ergs; und 1 Erg =  $1.02 \times 10^{-8}$  mkg. Arbeit, Energie, Wärmemenge, Joule, Wattsekunde, Voltkoulomb, lebendige Kraft haben die gleiche „Dimension“ [ $C^2 GS^{-2}$ ].

6. Die Arbeit, welche in der Zeiteinheit (1 sec.) geleistet wird, heißt Leistung. Also Einheit der Leistung ist ein Sekundenerg. Für das 10<sup>7</sup>fache dieser Größe gebraucht man den Ausdruck Watt; für 1000 Watt: Kilowatt. Man mißt eine kleine Arbeit in Wattsekunden; wenn sie groß ist und lange dauert, in Kilowattstunden. 1 KW.-St. = 86 Billionen Erg. [ $C^3 GS^{-2}$ ].

Die praktische Einheit ist die Leistung von 75 mkg in 1 sec. Diese nennt man Pferdekraft (HP = *Horse power*; PS = Pferdestärke). Eine PS ist also =  $735 \times 10^7$  CGS-Einheiten.

Um die Masse aus der Geschwindigkeit c in die v zu versetzen ist eine Arbeit nötig, nach absolutem Maß:

$$L = F \cdot s = M \left( \frac{v^2 - c^2}{2} \right);$$

in Kilogramm meter ausgedrückt:

$$L = \frac{M}{g} \cdot \frac{v^2 - c^2}{2}, \text{ wo } g = 9.81 \text{ ist.}$$

Die Masse M kann diese Arbeit verrichten, wenn sie ihre Geschwindigkeit v in diejenige c versetzt.

$Mv^2/2$  ist die lebendige Kraft in absolutem Maße;  $Mv^2/2g$   
 $= \frac{Mv^2}{2 \times 9.81}$  die lebendige Kraft in Kilogramm-meter.

### (7) Mechanisches Wärmeäquivalent.

Der Arbeitswert der 15°-Calorie (cal) ist 0.4269 Kilogramm-meter, wenn die Schwerkraft bei 45° Breite und an der Meeresoberfläche zugrunde gelegt wird.

Rechnet man die Arbeit in absolutem Maß, so entspricht die praktische Einheit von 10<sup>7</sup> Ergs, die theoretisch mit 1 Wattsekunde oder 1 Joule identisch ist,  $1/426.9 \cdot 980.665 = 1/4.186$  cal = 0.2389 cal oder 0.0002389 kcal.

Da 10<sup>7</sup> Ergs nach den neuesten elektrischen Messungen nicht genau gleich 1 Wattsekunde oder 1 Joule sind (s. u.) und man bei genauen thermischen Messungen (s. Thermochemie) die Wärme meist elektrisch erzeugt, also nach Wattsekunden rechnet, ist für praktische Messungen wichtiger das Verhältnis zwischen cal und Wattsekunde: Das Wärmeäquivalent des internationalen Joules ist 0.2390 15°-cal; 1 15°-cal. = 4.184 internationalen Joules (elektrisches Wärmeäquivalent).

Größere in der Technik gebräuchliche Einheiten sind die Pferdekraftstunde (1 PS-St. = 75 · 3600 kgm) und die Kilowattstunde (= 1000 · 3600 Joule).

	Erg	Wattsek.	15°-cal	kgm	KW-St.	PS-St.
Erg	1	0.9995 $\times 10^{-7}$	2.8387 $\times 10^{-8}$	1.0198 $\times 10^{-8}$	2.775 $\times 10^{-14}$	3.777 $\times 10^{-14}$
Joule (Wattsek.)	1.0005 $\times 10^7$	1	0.2390	0.10203	2.778 $\times 10^{-7}$	3.779 $\times 10^{-7}$
15°-cal	4.186 $\times 10^7$	4.184	1	0.4269	1.162 $\times 10^{-6}$	1.581 $\times 10^{-6}$
kgm	9.806 $\times 10^7$	9.801	2.843	1	2.723 $\times 10^{-6}$	3.704 $\times 10^{-6}$
KW-St.	3.602 $\times 10^{13}$	3.600 $\times 10^6$	3.604 $\times 10^6$	3.672 $\times 10^6$	1	1.360
PS-St.	2.648 $\times 10^{13}$	2.647 $\times 10^6$	2.624 $\times 10^6$	2.700 $\times 10^6$	0.7351	1

Vgl. auch Teil I, S. 40 und „Elektrochemie“.

Zur Umrechnung von engl. Fußpfund auf Meterkilogramme, von Pfund pro Quadratzoll engl. auf Kilogramme pro cm<sup>2</sup> und von engl. Tons pro Quadratzoll auf kg/cm<sup>2</sup> benutze man Teil I, Tab. (10).

### 3. Spezifisches Gewicht.

#### (8) Einführung.

Das spezifische Gewicht ist eine unbenannte Zahl, die angibt, wieviel mal schwerer (im Vakuum) ein Körper ist, als ein gleich großes Volumen Wasser bei 4° C.

Die Dichte ist eine benannte Zahl und gibt das Gewicht eines cm<sup>3</sup> eines Körpers in Gramm an. Dem Zahlenwert nach stimmen sp. Gew. und D. praktisch überein.

Wenn man mit P das Gewicht des Körpers, mit p das Gewicht des gleichen Volumens Wasser und mit s das spez. Gewicht bezeichnet, so gilt:

$$s = \frac{P}{p}.$$

Wird die Größe p auf Kubikzentimeter und Gramm bezogen, so ist sie gleich dem Volumen V des Körpers; also

$$s = \frac{P}{V}.$$

Hieraus folgt:  $V = \frac{P}{s}$ , welche Gleichung man zur Bestimmung des Inhalts (Calibrieren) von Hohlmaßen, Röhren etc. benutzt.

Das spezifische Volumen V<sub>s</sub> ist das Volumen der Gewichtseinheit in Kubikzentimetern, gibt also die Zahl cm<sup>3</sup> an, welche 1 g des betr. Stoffes einnimmt.  $V_s = 1/s$ .

Das Atomvolumen V<sub>a</sub> ist das Volumen in cm<sup>3</sup>, welches das Grammatom a eines Körpers einnimmt:  $V_a = a/s$ .

Das Molekularvolumen V<sub>m</sub> ist das Volumen, welches ein Grammmolekül eines Körpers einnimmt:  $V_m = m/s$ .

Wegen der Ausdehnung der Körper durch Wärme ändert sich ihr spez. Gew. mit der Temperatur, indem es fast ausnahmslos mit wachsender Temperatur abnimmt. Man muß daher wissen, auf welche Temperatur sich das spez. Gew. beziehen soll. Für gasförmige Stoffe vgl. Tab. (13)f.

#### A. Bestimmung des spezifischen Gewichts (s) fester und flüssiger Körper.

##### (9) Feste Körper.

(Tabellen s. Teil II, S. 248.)

##### 1. Bestimmung mittels der hydrostatischen Waage.

$$s = \frac{G}{W} \cdot d$$

G = Gewicht des Körpers in der Luft.

W = Gewichtsverlust unter Wasser oder Gewicht des dem Volumen des Körpers gleichen Volumens Wasser.

p = Dichte des Wassers bei der Versuchstemperatur.

Die Reduktion der Bestimmung auf den leeren Raum erübrigt sich meistens, da die Fehler der Methode die Korrektion überschreiten.

Bei der Wägung unter Wasser ist sehr darauf zu achten, daß dem Körper keine Luftblasen anhaften bzw. keine Luft eingeschlossen wird. Am besten bringt man den in Luft gewogenen Körper in ein kleines Glas mit lauwarmem Wasser, setzt dies in einen Exsikkator und pumpt ihn leer, bis das Wasser ins Sieden gerät; alsdann läßt man die Luft schnell in den Exsikkator einströmen, läßt an der Waage Temperatur annehmen und wägt unter Wasser. Man wiederholt die Prozedur, bis Gewichtskonstanz unter Wasser erreicht ist. Die Wägefehler sind in Wasser etwas größer als in Luft.

Hat man statt Wasser eine Flüssigkeit von dem spez. Gew.  $d'$ , so ist  $d$  durch  $d'$  zu ersetzen. Letztere Größe, das spez. Gew. bei der Versuchstemperatur  $t$ , findet man, wenn man das Vol.-Gew. bei einer anderen Temperatur  $\tau$  ( $d'_\tau$ ) und den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  kennt, aus der Gleichung  $d'_t = d'_\tau (1 - \alpha(t - \tau))$ . Der Körper muß in der betreffenden Flüssigkeit ganz unlöslich sein.

## 2. Mittels des Pyknometers (Tarierfläschchen).

a) Man wägt ein für allemal das Fläschchen leer (A) und mit Wasser (B) bei der Temperatur  $t$ .

b) Man wägt das leere Fläschchen samt Substanz (C), alsdann dasselbe mit Substanz und Wasser gefüllt (E). Dann ist das Vol.-Gew.:  $s = \frac{C - A}{(B - A) - (E - C)}$ . Über das Vertreiben der Luft siehe unter 1.

## Korrekturen wegen Temperatur und Ausdehnung.

### a) Ausdehnung des Wassers:

$$p' = p d'/d.$$

$p$  = Nettogewicht  $(B - A)$  des Wassers,  $d$  Dichte desselben bei der Temp.  $t$ .

$p$  und  $d'$  dieselben Größen bei der Temp.  $t'$ .

b) Ausdehnung des Glasgefäßes (nur bei Präzisionsarbeit notwendig):

Das Volumen desselben ist im Verhältnis  $1 + 3\alpha(t' - t)$  größer wo  $3\alpha$  der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases ist [gewöhnlich ist  $3\alpha = 0.00025$ ; vgl. Tab. (21)]. Also

$$p' = p (1 + 3\alpha [t' - t]) \cdot \frac{d'}{d}.$$

Meistens ist folgende Formel hinreichend genau:

$$V = \frac{C - A}{(B - A) - (E - C) + (B - A)(d' - d + 3\alpha [t' - t])}$$

3. Nach der Schwebemethode. Man stellt sich aus zwei mischbaren Flüssigkeiten, von denen die eine leichter, die andere schwerer als der zu untersuchende in beiden unlösliche Körper ist, ein Gemisch her, in dem der (von Luftblasen befreite) Körper gerade schwebt; das spez. Gew. der Flüssigkeit, das nun gleich dem des zu untersuchenden Körpers ist, bestimmt man nach einer der folgenden Methoden, z. B. mit der Mohrschen Waage. Die Methode ist brauchbar bis zu spez. Gewichten von ein wenig über 3.

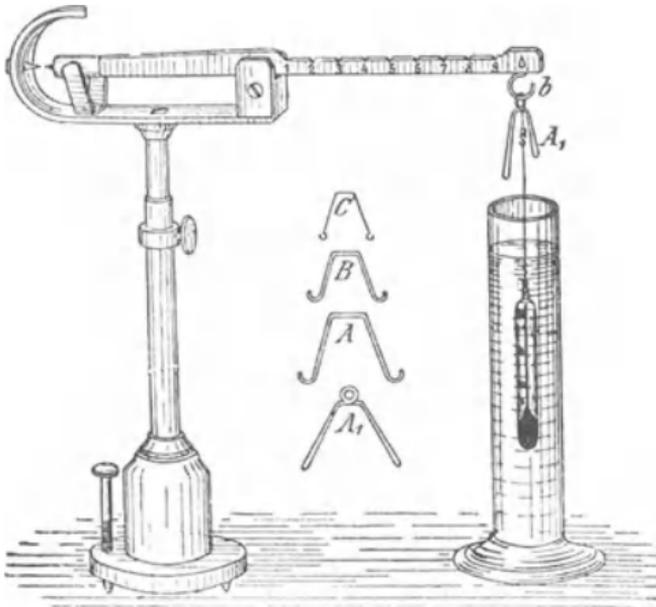
### (10) Flüssigkeiten.

(Tabellen s. Teil I, S. 47 f. und Teil II, S. 252.)

1. Aräometer sind Schwimmkörper mit weiter, unten beschwerter zylindrischer Spindel und engem, eine Teilung tragenden Hals. (Über Teilungen vgl. S. 112 f.)

Die Aräometer beruhen auf dem Prinzip, daß ein schwimmender Körper so tief in eine Flüssigkeit einsinkt, daß die von ihm verdrängte Flüssigkeit ebensoviel wiegt wie er selbst. Tabelle und Anweisung für Kapillaritätskorrektion s. Teil I, S. 74. Aräometer sind genormt.

2. Eine bequeme aräometrische Messung gestattet die Mohr-Westphal'sche Waage. An dem einen Ende eines in 10 Teile



geteilten Waagebalkens hängt als Schwimmkörper ein Thermometer. Das Gegengewicht an dem anderen Ende hält dem Senkkörper in der Luft das Gleichgewicht. Beim Eintauchen des Schwimmers in destilliertes Wasser von 15° wird der Gewichtsverlust durch das Reitergewicht A (= A<sub>1</sub>) ausgeglichen. Die Reitergewichte B und C sind gleich 0·1 A bzw. 0·01 A. Taucht man den Schwimmkörper in eine Flüssigkeit von 15°, schwerer als Wasser, so genügt A nicht zur Herstellung des Gleichgewichts; man muß noch mehr Gewichte auf verschiedene Stellen des Waagebalkens verteilen, z. B.

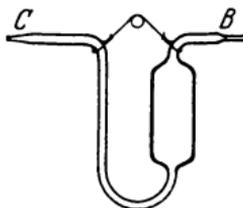
Reiter A = 1	auf Teilstrich 5	:	Wert : 0·5
" B = 0·1	" "	:	" : 0·06
" C = 0·01	" "	:	" : 0·0037

Das spezifische Gewicht ist dann  $\frac{1·5637}{1} = 1·5637$  bei 15°.

Bei Flüssigkeiten, welche leichter sind als Wasser, wird das Reitergewicht  $A_1$  am Haken  $h$  des Waagebalkens fortgelassen.

3. Pyknometer vgl. (9); 2. Man wägt das Pyknometer mit Wasser und ganz mit der Flüssigkeit gefüllt: der Ausdruck  $(E-C)$  in der Formel in (9); 2 fällt fort.

Das von Ostwald abgeänderte Sprengelsche Pyknometer besteht aus einer umgebogenen Pipette, deren eine Öffnung  $C$  capillar ausgezogen ist, während die andere Öffnung  $B$  an einer verengten Stelle eine Marke trägt. Man füllt das Pyknometer durch Saugen bei  $B$  mit der Flüssigkeit von  $C$  aus, hängt es in Wasser von bestimmter Temperatur und stellt den Flüssigkeitsmeniskus auf die Marke  $B$  ein, indem man überschüssige Flüssigkeit bei  $C$  mittels Filtrierpapiers abtupft. Ist zu viel Flüssigkeit fortgenommen, so bringt man mittels eines Glasstabes einen Tropfen davon nach  $C$ . Wenn  $p$  das Gewicht des leeren mit Luft gefüllten Pyknometers,  $p'$  das Gewicht des mit Wasser gefüllten,  $p''$  das Gewicht des mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten Pyknometers ist, so ist



$$s = (p'' - p) / (p' - p).$$

Will man auf Wasser von  $4^\circ$  beziehen, so hat man  $s$  mit dem spez. Gewicht des Wassers von der Versuchstemperatur zu multiplizieren.

4. Beim Sprengel-Rimbachschen Pyknometer sind an den zylindrischen Hohlkörper aus Glas oben zwei verschieden weite Glasröhren angesetzt. Die weitere trägt ein oder besser (um ohne weitere Wägung bei mehreren Temperaturen arbeiten zu können) mehrere Marken. Der engere Schenkel bleibt stets ganz mit der Flüssigkeit gefüllt, in dem weiteren Schenkel stellt man durch Absaugen mit Fließpapier auf eine der Marken ein. Den Wert eines Intervalls der Skala kann man durch Auswägen mit Quecksilber bestimmen. Diese Form ist leichter zu reinigen und zu trocknen als die Sprengel-Ostwaldsche.

## (11) Bestimmung der Dichte von Gasen und Dämpfen.

(Tab. s. II, S. 247.)

Gasförmige Körper bezieht man häufig, um nicht zu kleine Zahlen für das spez. Gewicht zu erhalten, statt auf Wasser von  $4^\circ$  auf Luft von der gleichen Temperatur und dem gleichen Druck als Einheit; die Verhältniszahl Gew. Dampf : Gew. Luft nennt man „Dampfdichte“: oder man vergleicht das Gas mit der Basis der Atom- und Molekulargewichte, dem Sauerstoff. Nach Avogadro enthalten gleiche Raumeile aller Gase unter

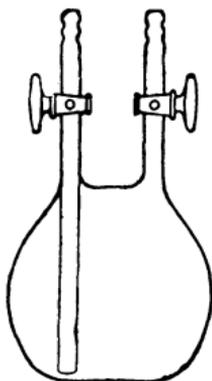
gleichen Bedingungen die gleiche Anzahl von Molekeln. Die spez. Gewichte der Gase verhalten sich also wie die Molekulargewichte. Bezieht man das spez. Gewicht eines Gases auf das Molekulargewicht des Sauerstoffs (32,00), so erhält man das Molekulargewicht des Gases. Die Dichte des Sauerstoffs unter verschiedenen Temperatur- und Druckbedingungen findet man nach Teil I, Tab 7c und 7a.

Bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck nimmt ein Gramm-Molekül (Mol) jedes Gases ein Volumen von 22,41 Liter ein. Das Gewicht von 22,41 Litern Gas bei Normalbedingungen gibt also sein Molekulargewicht. Die Molekularvolumina bei anderen Drucken und Temperaturen findet man nach Teil I, Tab. 7a, indem man  $\log v(t^{\circ}, p) = \log v(0^{\circ}, 760) - \log f - \log p$  bildet.

Hat man das Gas direkt mit Luft verglichen durch Wägung des luftleeren, des luftgefüllten und der gasgefüllten Rezipienten, so erhält man das Molekulargewicht, wenn man die Verhältniszahl mit dem (mittleren) Molekulargewicht der Luft 28,98 (zwischen N<sub>2</sub> = 28 und O<sub>2</sub> = 32, näher an N<sub>2</sub> gelegen) multipliziert.

## (12) Gasförmige Stoffe.

Ein Kölbchen von der umstehenden Form wird (am besten mit einem Taragefäß von etwa gleichem Gewicht und Volumen aber ohne die Hähnel) luftleer gepumpt und genau gewogen (p). Dann füllt man es mit dem zu untersuchenden, trockenen Gase



und wägt abermals (P), schließlich wägt man es, wenn das Volumen nicht bekannt ist, nochmals voll Wasser (Gewicht W, spez. Gew. des Wassers bei der Versuchstemperatur Q<sub>t</sub>). Dann ist das Volumen des Kölbchens  $(W-p)/Q_t$  und das spez. Gew. des Gases  $(P-p) \cdot Q_t / (W-p)$ . Um das Molekulargewicht zu erhalten, muß man den Ausdruck mit dem Molekularvolumen der Gase bei dem betr. Druck und der betr. Temperatur multiplizieren (vgl. [11], vorletzter Abschnitt).

Will man die auf Luft = 1 bezogene Gasdichte wissen, so wägt man den Kolben bei derselben Temperatur und demselben Druck einmal mit trockener Luft gefüllt (Gewicht L), einmal luftleer (Gewicht p), einmal voll Gas (Gewicht P); dann ist die auf Luft bezogene Gasdichte  $(P-p)/(L-p)$  und das Molekulargewicht des Gases ist  $(P-p) \cdot 28,98 / (L-p)$ .

## (13) Gasgesetze I.

Ideale Gase verhalten sich Druck- und Temperaturveränderungen gegenüber gleich (Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac). Tatsächlich sind diese Gesetze „Grenzgesetze“, von

denen die Gase um so mehr abweichen, je tiefer die Temperatur und je höher der Druck ist, je näher das Gas der Kondensation ist. Die geringsten Abweichungen zeigen bei gewöhnlichen Drucken und Temperaturen  $H^2$ ,  $O^2$ ,  $N^2$ , He, Ar, CO, NO,  $CH^4$ .

Nach dem Boyle(-Mariotte)schen Gesetz ist das Volumen  $v$  eines Gases dem auf ihm lastenden Druck  $p$  umgekehrt proportional, also  $pv = \text{Const.}$  Nach Gay-Lussacs Gesetz dehnen sich die Gase bei der Erwärmung um je  $1^\circ$  um  $1/273$  des Volumens aus, welches sie bei  $0^\circ$  einnehmen

$$\text{also } v = v_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right).$$

Bei gleichzeitiger Druck- und Temperaturänderung gilt

$$vp = v_0 p_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right) = v_0 p_0 \left( \frac{273 + t}{273} \right).$$

Diese Zustandsgleichung der Gase wird vereinfacht, wenn man  $t + 273$  als die absolute Temperatur  $T$  bezeichnet, d. h. die Temp.  $-273^\circ$  als Nullpunkt setzt. In der Gleichung  $vp = \frac{v_0 p_0}{273} T$

ist der Faktor  $\frac{v_0 p_0}{273}$  eine Konstante, diesogenannte Gas konstante  $R$ .

Man hat dann als einfachste Form der Zustandsgleichung

$$pv = RT,$$

d. h. das Produkt aus Druck und Volumen ist für alle Gase der absoluten Temperatur proportional.

Wählt man als Volumeneinheit das Volumen eines Mols (Gramm-Moleküls)  $V$ , das ja nach Avogadro für alle Gasmolekeln unter gleichen äußeren Bedingungen gleich ist, so wird  $R = \frac{P_0 V_0}{273}$  eine universelle Konstante, die nur von den gewählten Maßeinheiten abhängt. „Das Gasgesetz“

$$P \cdot V = R \cdot T$$

ist die Grundlage der ganzen physikalischen Chemie und ihrer praktischen Anwendungen.

Die Berechnung der Gaskonstanten in verschiedenen Maßen findet man S. 121, die Formeln und Tabellen zum Umrechnen von Gasvolumina auf andere Temperaturen oder Drucke, von Feuchtigkeit auf Trockenheit in Teil I, Tab. 7 a, I, II, III.

Die Abweichungen, welche die realen Gase von obigen Gasgesetzen zeigen, werden in Tab. 25 (S. 123) behandelt.

#### (14) Dampfdichtebestimmung durch Wägung eines bestimmten Gasvolumens (Methode von Dumas).

$B$  = Gewicht des Glasballons, mit Luft gefüllt, bei  $t^\circ$  und  $b$  mm

$B'$  = Gewicht des Ballons, mit Dampf gefüllt (nach dem Zuschmelzen der Spitze) bei der Temp.  $t^\circ$  und Barometerstand  $b$ .

V = Rauminhalt des Ballons, der bestimmt wird, indem man die Spitze des zugeschmolzenen, gewogenen Ballons unter Wasser oder Quecksilber abbricht und den mit einer dieser Flüssigkeiten angefüllten Ballon nebst der abgebrochenen Spitze wägt oder den Inhalt desselben mißt.

t' und b' Temperatur und Barometerstand im Augenblick des Zuschmelzens der Ballonspitze.

Das Gewicht des Dampfes D minus Gewicht der Luft L ist

$$D - L = B' - B.$$

Wenn  $\delta$  die Dichte des Dampfes,  $\lambda$  die der Luft (beides bezogen auf Wasser) ist, so ist

$$D = \delta V \text{ und } L = \lambda V, \text{ also}$$

$$\delta V = B' - B + \lambda V \text{ oder}$$

$$\delta = \frac{B' - B}{V} + \lambda.$$

Die Dampfdichte ist auf Luft von der Temperatur t' und dem Druck b' beim Zuschmelzen zu beziehen. Es muß also der Wert von  $\delta$  durch die Dichte  $\lambda'$  der Luft für t' und b' dividiert werden.

$$\text{Also Dampfdichte} = \frac{\delta}{\lambda'} = \frac{B' - B}{V \lambda'} + \frac{\lambda}{\lambda'}$$

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t} \qquad \lambda' = \frac{\lambda (1 + \alpha t)}{1 + \alpha t'}$$

$$\text{also Dampfd.} = \frac{B' - B}{V \lambda} \cdot \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t} + \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t} = \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t} \left( \frac{B' - B}{V \lambda} + 1 \right)$$

Die Werte für  $\lambda$  findet man in Band II, S. 244 ff.

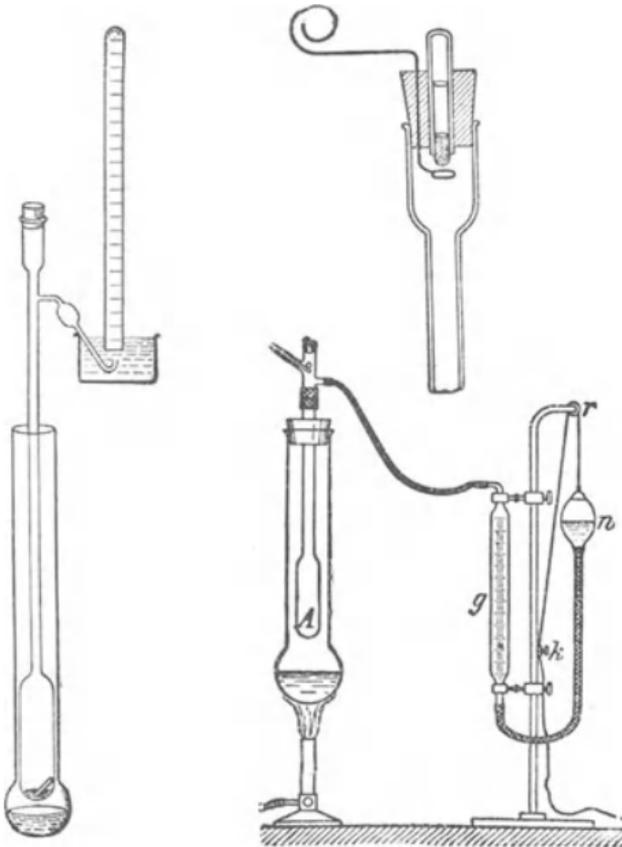
Sind die Barometerstände beim Wägen von Luft (b) und beim Zuschmelzen (b') merklich verschieden, so ist die Dampfdichte noch mit  $\frac{b'}{b}$  zu multiplizieren. Bei Präzisionsmessungen muß man berücksichtigen, daß das Glas im Augenblick des Zuschmelzens bei der höheren Temperatur t' ein größeres Volumen besaß als beim Wägen voll Luft; alsdann hat man die Dampfdichte durch  $1 + 0.000025 (t' - t)$  zu dividieren; 0.000025 ist der kubische Ausdehnungskoeffizient des gewöhnlichen Glases.

## (15) Das Verdrängungsverfahren nach V. u. C. Meyer.

(Vgl. die Figuren.)

Das Verfahren hat den Vorteil, daß man die Temperatur der Verdampfung nicht zu kennen braucht, auch die Temperatur nicht im ganzen Apparate die gleiche zu sein braucht, nur das Temperaturgefälle muß konstant sein, d. h. es darf aus dem verschlossenen und beheizten Apparat keine Gasblase mehr entweichen.

Die Konstruktion des Apparates geht aus der Figur hervor. Man verdampft eine vorher genau gewogene, in ein kleines zuge-  
stöpkeltes Fläschchen oder ein zugeschmolzenes dünnwandiges  
Röhrchen eingeschlossene Substanz, indem man sie mit einer ge-  
eigneten Fallvorrichtung in einen luftgefüllten Rezipienten fallen  
läßt, wo die Temperatur einige Grade über dem Siedepunkte der



Substanz ist. Die Substanz muß rasch verdampfen, damit der  
Dampf keine Zeit hat, in den oberen Teil des Fallrohres zu dif-  
fundieren; aus dem Apparat soll nur die vom Dampf verdrängte  
Luft austreten, nicht Dampf selbst, denn dieser würde sich in dem  
Wasser der Gasbürette oder des Eudiometers kondensieren.

Berechnung. Man habe  $a$  mg Substanz verdampft und  
 $v$  cm<sup>3</sup> Luft über Wasser bei der Temperatur  $t$  und dem Baro-  
meterstande  $p$  abgelesen.  $V$  sei das Volumen in cm<sup>3</sup>, das ein  
Millimol, das in Milligramm ausgedrückte Molekulargewicht eines  
feuchten Gases, bei  $t^\circ$  und  $p$  mm Atmosphärendruck einnimmt.

Dann ist das Molekulargewicht der Substanz nach dem Ansätze zu finden  $x:V = a:v$ ;  $x = \frac{V \cdot a}{v}$ .  $V$  ist gleich  $\frac{22,41 \cdot 760 (1 + \alpha t)}{p_0}$ , wo  $p_0$  den Druck des trockenen Gases ( $p - p_w$ ) bedeutet. Zurschnellen Berechnung benutzt man Tab. 7 a, Teil I, in der die Werte  $\log f = \frac{1}{(1 + \alpha t) 760}$  und  $\log p_0$  tabelliert sind, indem man zuerst aus Tab. 7 a I  $p_0 = p - p_w$  bestimmt und dann  $\log V = \log 22,41 - \log f - \log p_0$  bildet.

Das bequeme und für den Laboratoriumsgebrauch ausreichende Verfahren von Victor Meyer hat das ältere, umständlichere, aber etwas genauere von Gay-Lussac und A. W. v. Hofmann (Bestimmung des Dampfvolmens einer gewogenen Substanzmenge in der erwärmten Barometerleere) vollständig verdrängt. Menzies hat ein elegantes Verfahren vorgeschlagen (Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 355; 1910), bei dem die Druckvermehrung gemessen wird, die von einer gewogenen Substanzmenge beim Verdampfen in einem gegebenen Volumen hervorgebracht wird. Auch Methoden zur Mikrobestimmung sind ausgearbeitet worden.

Für Stoffe, die dissoziieren, deren Dampfdichte also mit dem Druck und der Temperatur veränderlich ist (wie Essigsäure, Phosphorpentachlorid u. dgl.), kann man nur die Dumasche und die kaum mehr gebräuchliche Hofmannsche Methode verwenden, bei denen Temperatur und Teildruck der Substanz im gesamten Dampfraum konstant sind.

## (16) Verschiedene Aräometer-Einteilungen.

(Vgl. hierzu wegen Ableitungen und Einzelheiten Domke und Reimerdes, Springer 1912.)

Leider sind neben der einzig vernünftigen Teilung nach spezifischen Gewichten in der Technik noch eine große Zahl anderer Aräometerteilungen in Gebrauch; aus diesem Grunde werden einige der vielen Baumé-Skalen hier behandelt. Neuerdings wird auch von seiten der Industrie die Forderung auf Abschaffung der Baumé-Skala gestellt (Z. f. angew. Chem. 40, 1596; 1927).

Der Normungsausschuß der Dechema stellt daher z. Z. Richtlinien auf für die Normung eines Aräometersatzes, dessen Angaben (Spindelgewichte) — bei Vermeidung aller zufälligen Fehler — mit der wahren Dichte bis auf die Kapillarreduktion übereinstimmen. Die Umrechnung erfolgt nach Teil I, S. 73, wo auch Angaben für die Reduktion von Arbeits- auf Normaltemperatur (20°) ver-

zeichnet sind. Durch die „Dinspindel“ dürften die Baumé-Skalen in absehbarer Zeit verschwinden.

Für Flüssigkeiten, schwerer als Wasser, entspricht 0° der Baumé-Skala dem Punkt, bis zu dem die Spindel in reinem Wasser, und 10° der Punkt, bis zu dem sie in einer 10%igen NaCl-Lösung einsinkt. Diese Teilung ist dann weitergeführt. Für Flüssigkeiten leichter als Wasser, sind der 0- und der 10-Punkt vertauscht; sonst wird ebenso weiter geteilt. Je nach der Arbeitstemperatur erhält man ganz verschiedene Teilungen, da Wasser einen viel kleineren, aber mit steigender Temperatur stärker wachsenden Ausdehnungskoeffizienten hat als jene NaCl-Lösung. Für das spezifische Gewicht, das n Grad der Skala entspricht, erhält man also je nach Temperatur verschiedene Werte, daneben sind noch einige revidierte „rationelle“ Baumé-Skalen in Gebrauch. Für die leider immer noch häufig gebrauchten Skalen gelten folgende Formeln:

	t°	Für Flüssigkeiten, schwerer als Wasser d =	t°	Für Flüssigkeiten, leichter als Wasser d =
Rationelle Baumé-Skala .	15°	$\frac{144 \cdot 30}{144 \cdot 30 - n}$	15°	$\frac{144 \cdot 30}{144 \cdot 30 + n}$
Holländisch . . .	12·5	$\frac{144}{144 - n}$	12·5	$\frac{144}{144 + n}$
Amerikanisch . .	15	$\frac{145}{145 - n}$	15	$\frac{140}{130 + n}$
Ältere Baumé- Skala . . . . .	17·5	$\frac{146 \cdot 78}{146 \cdot 78 - n}$	17·5	$\frac{146 \cdot 78}{146 \cdot 78 + n}$
			12·5°	$\frac{146}{146 + n}$

NB. Wenn der Gehalt einer Flüssigkeit an einem bestimmten Stoff aus der Dichte ermittelt werden soll, so dürfen natürlich Fremdstoffe nicht vorhanden sein. Evtl. qualitative Analyse.

Das holländische Aräometer (*Pharmacopoea batava*) für Flüssigkeiten schwerer als Wasser entspricht dem Bauméschen Aräometer, dasjenige für leichtere Flüssigkeiten hat den Nullpunkt an dem Festpunkte für reines Wasser, so daß dessen Grade immer um 10° niedriger sind, als die entsprechenden Baumé-Grade.

Bei Cartiers Einteilung entspricht der Punkt 21 dem 21. Bauméschen Grade auf dem Instrument für Flüssigkeiten leichter als Wasser. Von diesem Punkte auf- und abwärts gelten aber 16° Baumé gleich 15° Cartier.

Beck bezeichnet an seinem Aräometer den Punkt mit 0, bis zu welchem es in reinem Wasser, mit 30 denjenigen, bis zu welchem es in einer Flüssigkeit von 0·850 Vol.-Gew. einsinkt. Dreißigstel dieser Länge werden als Grade von 0 auf- und abwärts aufgetragen.

Das Aräometer von Twaddle ist in England gebräuchlich, enthält 200 Grade für die Unterschiede der Vol.-Gew. zwischen 1 und 2, besteht deshalb aus 5 verschiedenen Aräometern. Die einzelnen Grade stellen konstante Zunahmen des spez. Gew. dar. Das Vol.-Gew. des Wasser ist = 1000 gesetzt. Jeder Dichtigkeitszunahme von 5 Einheiten entspricht 1 Grad.

Das Densimeter von Fleischer ist so eingestellt, daß seine Grade Dichtigkeitszunahmen von 0.010 entsprechen. Also 1 Densimetergrad = 2° Twaddle, da hier die Dichtigkeitsintervalle 0.005 sind. Um die Densimetergrade als Vol.-Gew. auszudrücken, braucht man die Zahl nur 1 mit dem Dezimalpunkt vorzusetzen: 74° D = 1.74 Vol.-Gew.

Das sogenannte Volumeter von Gay-Lussac besitzt eine einfache, rationelle Einteilung: es sinkt in reinem Wasser bis 100 ein und die Gradteile oberhalb und unterhalb dieses Punktes entsprechen genau  $\frac{1}{100}$  des Rauminhaltes des bis 100 eingetauchten Teils des Apparates. Sinkt nun das Instrument in einer anderen Flüssigkeit nur bis zum Teilstrich 90 ein, so sind also 90 Volumteile der verdrängten Flüssigkeit so schwer wie 100 Volumteile Wasser, das

Aräometer	Flüssigkeit schwerer als Wasser	Flüssigkeit leichter als Wasser
Cartier bei 12.5° . . . . .	$d = \frac{136.8}{126.1 - n}$	$d = \frac{136.8}{126.1 + n}$
Beck bei 12.5° . . . . .	$d = \frac{170}{170 - n}$	$d = \frac{170}{170 + n}$
Brix (Amtlich preußisch. Aräometer) bei 15.625°	$d = \frac{400}{400 - n}$	$d = \frac{400}{400 + n}$
Balling bei 17.5° . . . . .	$d = \frac{200}{200 - n}$	$d = \frac{200}{200 + n}$
Gay-Lussac bei 4° . . . . .	$d = \frac{100}{n}$	$d = \frac{100}{n}$
Twaddle bei 15 $\frac{1}{2}$ ° . . . . .	$d = \frac{200 + n}{200}$	

Vol.-Gew. ist daher  $\frac{100}{90} = 1.111 \dots$  Sinkt hingegen der Apparat in der Flüssigkeit bis 110 ein, so ist das Vol.-Gew.  $\frac{100}{110} = 0.9090 \dots$

Tabellen zum Vergleich der verschiedenen Aräometergrade mit Dichten findet man in den älteren Jahrgängen des Kalenders.

### (17) Verdünnung von Lösungen auf ein bestimmtes Volumgewicht.

Lösungen von bestimmter Dichte (bestimmtem Prozentgehalt) kann man nach folgender Berechnung auf einen bestimmten anderen Gehalt verdünnen.

Um ein Gewicht  $L$  einer Lösung von dem Prozentgehalt  $p$  mit dem Lösungsmittel auf den Gehalt  $p'$  zu verdünnen, muß man ein Gewicht  $x$  des letzteren zusetzen.

$$\begin{aligned} L + x &= L' & L : L' &= p' : p \\ Lp &= (L + x) p' & x &= L \cdot \frac{p - p'}{p'} \end{aligned}$$

Setzt man  $L = 1$  (= 1 kg z. B.), so hat man

$$x = \frac{p - p'}{p'} = \frac{p}{p'} - 1.$$

Man soll z. B. eine Salpetersäure 46·8° B auf Säure von 32·4° B verdünnen. Nach Bd. I, Tab. (21) ist

$$\begin{aligned} 46\cdot8^\circ \text{ B} &= 1\cdot480 \text{ Vol.-Gew.} = 86\cdot05 \text{ Proz. HNO}_3 \\ 32\cdot4^\circ \text{ B} &= 1\cdot290 \text{ Vol.-Gew.} = 45\cdot95 \text{ Proz. HNO}_3. \end{aligned}$$

Das Verhältnis  $\frac{86\cdot05}{45\cdot95}$  ist = 1·873. Man muß also zu 1 kg Säure 873 g Wasser hinzufügen. Vgl. Teil I, S. 117.

Benutzt man zum Verdünnen nicht das Lösungsmittel, sondern eine Lösung von dem Gehalt  $p''$ , so hat man

$$\begin{aligned} Lp + xp'' &= (L + x) p' = Lp' + xp' \\ L(p - p') &= x(p' - p'') \\ x &= L \frac{p - p'}{p' - p''} \end{aligned}$$

Wenn man das spezifische Gewicht  $d$  der Lösung kennt, die man auf die Dichte  $d'$  bringen will, so kann man die dem Volumen  $V$  (z. B. 1 l) zuzusetzende Menge Wasser abmessen:  $v$  cm<sup>3</sup>. Es ist dann

$$\begin{aligned} Vd + v &= (V + v) d' \\ Vd &= Vd' + v(d' - 1) \\ v &= V \frac{d - d'}{d' - 1} \end{aligned}$$

Soll die Verdünnung nicht durch Wasser, sondern durch Lösung von der Dichte  $d''$  erfolgen, so ist  $v = V \frac{d - d'}{d' - d''}$ .

Die letzteren Gleichungen gelten streng nur, wenn bei der Mischung der Flüssigkeiten keine Volumenänderung eintritt. Ein Kriterium dafür, daß zwei Lösungen sich ohne Volumenänderung vermischen, kann man aus den Tab. der spez. Gew. von Lösungen Bd. I, 16–252 entnehmen; die Differenzen der spez. Gew. müssen sich in diesem Falle wie die entsprechenden Differenzen der Litergehalte verhalten.

Findet Volumenänderung statt, so muß die Mischung rechnerisch auf diejenige nach Gewichten (s. o.) zurückgeführt werden.

## 4. Ausdehnung.

(Koppel 1933.)

Wenn ein Stab der Länge  $l_0$  (bei  $0^\circ$ ) auf  $t^\circ$  erwärmt wird, so dehnt er sich auf  $l_t$  aus und es gilt:  $l_t = l_0 (1 + \beta t)$ ;  $\beta$  heißt der lineare Ausdehnungskoeffizient. Für einen nach allen Richtungen sich gleichmäßig ausdehnenden Würfel mit der Kante  $l_0$  gilt demnach  $l_t^3 = l_0^3 (1 + \beta t)^3$  und in erster Annäherung (weil  $\beta^2$  und  $\beta^3$  sehr klein sind)  $l_t^3 = l_0^3 (1 + 3\beta t)$  oder allgemein für einen Körper vom Volumen  $v_0$ :  $v_t = v_0 (1 + 3\beta t)$ ;  $3\beta$  wird als „kubischer Ausdehnungskoeffizient“ bezeichnet. Gewöhnlich wird für bestimmte Temperaturbereiche ein Mittelwert von  $\beta$  angegeben; für genauere Untersuchungen ist  $\beta$  als Temperaturfunktion zu ermitteln. Zu beachten ist insbesondere, daß anisotrope Körper sich nach verschiedenen Krystallrichtungen verschieden ausdehnen, so daß polykrystalline Aggregate je nach Lagerung der Krystallite wechselnde Ausdehnungskoeffizienten zeigen. Für Flüssigkeiten wird stets die kubische Ausdehnung angegeben.

### (18) Lineare und kubische Ausdehnung von Elementen.

Stoff	Temp.-bereich °C.	$\beta \times 10^6$	Stoff	Temp.-bereich °C.	$\beta \times 10^6$
Ag .....	1—100	1968	Co .....	20—100	1260
Ag .....	0—800	2210	Cr .....	0—100	840
Al .....	0—100	2370	Cs, fest .....	< 27	$3\beta$ 29100
Al .....	20—300	2570	Cs, flüssig ..	27—100	$3\beta$ 34100
As .....	40	559	Cu .....	0—100	1620
Au .....	17—100	1431	Cu .....	300	1750
Bi    Achse .	20—240	1620	Fe <sup>3</sup> ( $\alpha$ ), rein .	25—100	1170
Bi $\perp$ Achse .	20—240	1200	Fe ( $\alpha$ ), rein .	300—400	1538
Bi, mittl. ...	0—100	1340	Fe ( $\gamma$ ), rein .	900—1000	2218
Bi, flüssig ...	271—300	$3\beta$ 4425	Ga, fest .....	20—29,75	$3\beta$ 5500
Br, flüssig ..	0—30	$3\beta$ 110000	Ge .....	0—400	770
C, Diamant .	50	132	Hg .....	-20—0	$3\beta$ 18154
C, Graphit <sup>1)</sup>	20—100	190—290	Hg .....	0—100	$3\beta$ 18169 <sup>2)</sup>
C, Gaskohle .	50	551	Hg .....	100—300	$3\beta$ 18181 <sup>4)</sup>
Cd    Achse..	20—100	5260	J .....	-190—17	8370
Cd $\perp$ Achse .	20—100	2140	In .....	40	4170
Cd, flüssig... 318—351	$3\beta$ 17000		Ir .....	17—100	659

1) Künstl. 99·2—99·7% C. 2) C erniedrigt  $\beta$  wenig.

3) Genauer  $v_t = v_0 (1 + 0·00018182 t + 0·0000000078 t^2)$ .

4) Genauer  $v_t = v_0 (1 + 0·00018181 t + 347 \cdot 10^{-11} t^2 + 393 \cdot 10^{-18} t^3 - 20 \cdot 10^{-16} t^4)$ .

Stoff	Temp.-bereich °C	$\beta \times 10^6$	Stoff	Temp.-bereich °C	$\beta \times 10^6$
K, fest.....	0— 50	8300	Rb .....	40—140	3 $\beta$ 33900
K, flüssig....	70—100	3 $\beta$ 28000	Rh .....	0— 50	960
Ll.....	bis 180	6000	Ru .....	50	991
Mg .....	0—100	2600	S, rhomb. ..	13— 50	7433
Mg .....	0—500	2980	S, rhomb. ...	50— 78	8633
Mn .....	0—100	2280	S, flüssig ...	126—167	3 $\beta$ 45800 <sup>1)</sup>
Mo .....	0—100	520	Sb,    Achse	~ 20	1556
Mo, ziehbar .	20—100	360	Sb, $\perp$ Achse	~ 20	796
Na .....	0— 50	7200	Se.....	0—100	6604
Na, flüssig ..	100—180	3 $\beta$ 27500	Si .....	18—950	355
Ni.....	0—100	1300	Sn,    Achse	20	3050
Ni.....	0—1000	1678	Sn, $\perp$ Achse	20	1545
Os .....	50	679	Sn, flüssig...	226—342	3 $\beta$ 11400
P, fest .....	0— 40	12530	Ta.....	20—100	660
P, flüssig....	50— 60	3 $\beta$ 52000	Te,    Achse .	~ 20	160
Pb .....	0—100	2890	Te, $\perp$ Achse .	~ 20	2720
Pb, flüssig ..	325—357	12900	Tl (99·4%) ..	0—100	2940
Pd .....	0—100	1193	W ( Draht) ..	0—100	435
Pd .....	0—1000	1386	W (Einkryst.)	18—2200	750
Pt.....	0—100	899	Zn    Achse .	20—100	6390
Pt.....	0—1000	1019	Zn $\perp$ Achse .	20—100	1410

<sup>1)</sup> Bezogen auf das Volumen von 115°.

### (19) Lineare Ausdehnung von Legierungen.

Legierung	$\beta \times 10^6$	t	Beobachter
Messing (62 Cu + 38 Zn).....	1982	16 bis 250	Henning
„ (71 Cu + 29 Zn).....	1906	0 „ 100	Matthiessen
Bronze (8 Cu + 1 Sn) .....	1844	16·6 bis 100	Daniell
„ (86·8 Cu + 9·7 Sn + 4 Zn) ..	1782	40	Fizeau
„ (84 Cu + 6 Sn + 9 Zn + 1 Pb)	1820	16 bis 250	Henning
„ (99 Cu + 1 Al) .....	1490	20 „ 90	Fontana
„ (95 Cu + 5 Al) .....	1420	„	„
„ (90 Cu + 10 Al) .....	1570	„	„
„ (85 Cu + 15 Al) .....	1620	„	„
Neusilber .....	1836	0 bis 100	Pfaff
Gold-Platin (2 Au + 1 Pt) .....	1523	„	Matthiessen
Gold-Kupfer (2 Au + 1 Cu) .....	1552	„	„
Platin-Iridium (10 Pt + 1 Ir) .....	0884	40	Fizeau
„ (8 Pt + 2 Ir) .....	0893	16 bis 500	Henning
Nickel-Stahl (20 Proz. Ni) .....	1149·9	0 „ 20	Guillaume
„ (80·4 Proz. Ni) .....	0504	20	„
„ „ .....	0692	100	„
„ „ .....	1288·8	200	„
„ (36·1 Proz. Ni) Invar .....	0090·2	0 bis 20	„
Magnalium (85·9 Al + 12·7 Mg + Si, Fe, Cu) .....	2380	12 „ 39	Stadthagen
Konstantan (56·7 Cu + 42·7 Ni + + 0·2 Fe) .....	1523	4 „ 29	N.-Eich.-Kom.

### (20) Lineare Ausdehnung anorganischer Stoffe.

Stoff	t	$\beta \times 10^6$	Stoff	t	$\beta \times 10^6$	
Steinsalz .....	40	4039	Quarz, — Achse .	0 bis 500	2080	
Chlorkalium ....	40	3803	Kalkspat,   Achse	40	2621	
Salmiak .....	40	6255	„ „ „	40	540	
Bromkalium ....	40	4201	Aragonit,	} 40 {	} 3460	
Jodkalium .....	40	4265	3 Achsen			1719
Flußspat .....	40	1912				1016
Bleiglanz .....	40	2014	Zirkon, Haupt-			
Schwefelkies ...	40	0908	achse	40	4430	
Gips .....	12 bis 25	2500	„ senkr. dazu	40	2330	
Marmor .....	15 „ 100	1170	Smaragd, Haupt-			
„ Carrara ..	14 „ 21	0470	achse	40	— 0106	
Quarz,   Achse .	40	781	„ senkr. dazu	40	0137	
„ „ „ ..	0 bis 500	1220	Eis .....	-189 b.0	2700	
„ „ „ ..	40	1419	„ .....	-10b.0	5070	

### (21) Lineare Ausdehnung von Werkstoffen.

Gläser und keramische Massen.

Gläser	t, bis t <sub>2</sub>	$\beta \times 10^6$	Keramische Massen	t, bis t <sub>2</sub>	$\beta \times 10^6$
Thüringer, weich...	0-100	938	Porzellan, Berlin	20-600	499
Fischer .....	20-450	1122	„ „	20-1200	592
Jena, Norm.			„ Meißen(glas.)	20-600	390
Therm. 16 <sup>III</sup> ...	13-98	793	„ „	20-1200	470
„ Verbund .....	0-100	730	Marquard-Masse	20-600	510
„ Verbrenn.-rohr	20-100	397	„ „	20-1200	611
„ 1565 <sup>III</sup> .....	19-99	340	Pythagoras-Masse	20-600	471
„ Borosilicat 59 <sup>III</sup>	0-100	589	„ „	20-1200	571
„ Silicat-Flint...	20-100	731/792	Magnesiumoxyd	20-600	1307
„ Silicat-Kron ..	20-100	903/965	„ „	20-1200	1462
Supremax .....	20-600	425	Zirkonoxyd ...	20-600	666
Quarzglas .....	20-600	53	„ „	20-1000	706
„ .....	20-1000	48			

Hölzer und organische Werkstoffe.

Stoff	t	$\beta \times 10^6$	Stoff	t	$\beta \times 10^6$
Buchsbaum, quer	2 bis 34	614	Ebenholz, längs .	0 bis 100	0970
„ „ längs	2 „ 34	0257	Esche, längs ....	0 „ 100	0951
Tanne, quer .....	2 „ 34	5840	Kastanie, quer ..	2 „ 34	3250
„ „ längs ....	2 „ 34	0371	„ „ längs .	2 „ 34	0649
Eiche, quer .....	2 „ 34	5440	Hartgummi .....	-160	5460
„ „ längs .....	2 „ 34	0492	„ „	0	6370
Mahagoni, quer..	2 „ 34	4040	„ „	17 bis 25	7700
„ „ längs ..	2 „ 34	0361	„ „	25 „ 35	8420
Fichte, quer ....	2 „ 34	3410	Vulcanit .....	0 „ 18	6360
„ „ längs ....	2 „ 34	0541	Bakelit .....	20 „ 100	2950
Ahorn, quer ....	2 „ 34	4840	Paraffin .....	0 „ 16	19200
„ „ längs ....	2 „ 34	0638	„ „	16 „ 38	23470
Nußbaum, quer .	2 „ 34	4840	Wachs, weich ...	10 „ 26	23000
„ „ längs .	2 „ 34	0655	„ „	26 „ 31	31200
Weißbuche, längs	0 „ 100	0604	„ „	31 „ 43	48600
Polisander, längs	0 „ 100	0608	„ „	43 „ 57	152800

### (22) Kubische Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten.

(Die Vol.-Gewichte gelten für 0°, bezogen auf Wasser von 0°, wo nicht eine andere Temperatur angegeben ist, die Stedepunkte für 760 mm Barometerstand, K = Angaben von Herm. Kopp, P = Angaben von Isid. Pierre.)  
 Formel:  $V = 1 + at + bt^2 + ct^3$ .

Substanz	Vol.-Gew.	Stedepunkt	a = + 0-00	b = + 0-00000	c = + 0-0000000	
Methylalkohol CH <sup>3</sup> O	0-8207	66-3 bel 759 mm	11856	15649	09111	P
Äthylalkohol C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> O	0-8151	78-3 bel 758 mm	10486	17151	1345	P
Amylalkohol C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> O	0-8271	131-8 bel 759 mm	089001	06578	11846	P
Ameisensäure CH <sup>3</sup> O <sup>2</sup>	1-2227	101	099269	062514	059650	K
Essigsäure C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>	1-08006	117-8	105708	018323	096486	K
Propionsäure C <sup>3</sup> H <sup>5</sup> O <sup>2</sup>	1-0161	141-6 bel 754-5 mm	11003	021816	069795	K
Essigsäure-Athylester	0-91046	77-15	12788	21914	11797	K
Äthyläther C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> O	0-7858	35-5 bel 755-8 mm	15132	23592	40051	P
Essigsäureanhydrid C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup>	1-0909	137-8 bel 757-4 mm	105307	18389	00792	K
Aldehyd C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O	0-80092	20-8	15464	69746		K
Aceton C <sup>3</sup> H <sup>6</sup> O	0-8144	56-1	13481	2609	115592	K
Tetrachlorkohlenstoff CCl <sup>4</sup>	1-6298	78-1 bel 748-8 mm	118384	089887	13619	P
Chloroform CHCl <sup>3</sup>	1-5252	63-5 bel 772-5 mm	110715	466473	-17433	P
Schwefelkohlenstoff CS <sup>2</sup>	1-2981	47-9 bel 755-8 mm	11998	19307	19128	P
Schweflige Säure SO <sup>2</sup>	1-4911 bel 20-5	-8 bel 759-2 mm	14964	0-0000223876	0-000000495769	P
Brom Br <sup>2</sup>	8-1872	63 bel 760 mm	10382	17114	05447	P
Benzol C <sup>6</sup> H <sup>6</sup>	0-89911	80-5	11766	127776	080648	K
Nitrobenzol C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> NO <sup>2</sup>	1-2002	219 bel 729-4 mm	08268	52249	013779	K
Anilin C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> NH <sup>2</sup>	1-0361	184-8 bel 787-2 mm	08171	919	0062784	K
Phenol C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> O	1-0808	187-6 bel 746-7 mm	06744	17210	0050408	K

### (23) Kubische Ausdehnung.

Aus dem linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\beta$  ergibt sich in erster Annäherung der kubische Ausdehnungskoeffizient =  $3\beta$ .

Für flüssige Elemente findet man Angaben über  $3\beta$  in Tab. 18.

Bei allen Stoffen, deren Dichten bei mehreren Temperaturen bekannt sind, lassen sich die kubischen Ausdehnungskoeffizienten in einfacher Weise aus den Dichten berechnen; dies gilt insbesondere auch für die Lösungen (vgl. Teil I Tab. 16 bis 252).

#### Kubische Ausdehnung und Dichtemaximum des Wassers.

$$0^\circ \text{ bis } 33^\circ : V_t = V_0 (1 - 0,0,64268 t + 0,0,850526 t^2 - 0,0,678977 t^3 + 0,0,401209 t^4)$$

(vgl. Teil I, Tab. 13, S. 45).

$$0 \text{ bis } 40^\circ : 1 - s = \frac{(t - 3,98)^3 \cdot t + 283}{508570 \cdot t + 67,26} \quad (s = \text{spez. Gewicht})$$

(Thiessen, Scheel, Diesselhorst).

$$17 \text{ bis } 100^\circ : 1 - s = \frac{(t - 3,982)^3 \cdot t + 273 \cdot 850 - t}{466700 \cdot t + 67 \cdot 865 - t}$$

Das Dichtem a x i m u m, das unter gewöhnlichem Druck bei  $+ 3,98^\circ$  liegt, sinkt mit steigendem Druck (pro Atmosphäre um etwa  $0,022^\circ$ ); es sinkt ferner durch Zusatz von Salzen, Säuren, Nichtelektrolyten, und zwar der Konzentration ungefähr proportional: entsprechend dem Gefrierpunkte. Das Wasser in Lösungen verhält sich auch sonst ähnlich wie Wasser unter hohem Druck. Das Dichtemaximum von „schwerem Wasser“ liegt bei  $11,6^\circ \text{ C}$ .

### (24) Die Gasgesetze II. Die Gaskonstante R.

1. Die im Abschnitt (13) kurz behandelten Gesetze, die man am bequemsten in die Formel  $P \cdot V = R \cdot T$  zusammenfaßt, gelten für  $\text{H}^2$ ,  $\text{O}^2$ ,  $\text{N}^2$ , Luft, He, Ar, Ne, NO, CO und  $\text{CH}^4$  bei mäßig hohen Drucken, bei Zimmertemperatur und höheren Temperaturen recht genau.

Je näher man dem Kondensationspunkte des Gases kommt, desto größer werden die Abweichungen vom Gasgesetz. Daß auch die oben genannten „permanenten“ Gase keine „idealen“ sind, zeigen die folgenden Zahlen, die angeben, um wie viel  $p \cdot v$  bei 1 Atm. kleiner ist als  $p \cdot v$  beim Druck Null.

Sauerstoff .....	1·00090	Helium .....	1·00000
Wasserstoff .....	0·99935	Neon .....	0·9996
Stickstoff .....	1·00043	Argon .....	1·0001
Kohlendloxyd .....	1·00706		
Äthylen .....	1·00780		
Bromwasserstoff .....	1·00931		

Die aus den Dichten bei  $0^\circ$  und 760 mm Quecksilberdruck ( $s$ ) und den genauen Molekulargewichten ( $m$ ) abgeleiteten Werte für das Volumen eines Mols unter den genannten Normalbedingungen

$v_{0,760} \approx m/s$ ) sind daher auch für die oben aufgeführten, dem Idealzustand am nächsten kommenden Gase nicht absolut gleich, werden es aber, wenn man die Abweichungen vom Grenzesetz korrigiert.

		m	d	$v_0$	
Wasserstoff .....	H <sup>2</sup>	2·0154	0·000089858	22·429	Liter
Sauerstoff .....	O <sup>2</sup>	32·000	0·00142892	22·394	„
Stickstoff .....	N <sup>2</sup>	28·016	0·00125063	22·402	„
Kohlenoxyd .....	CO	28·000	0·0012504	22·393	„
Methan .....	CH <sup>4</sup>	16·032	0·0007168	22·366	„
Stickoxyd .....	NO	30·008	0·0013402	22·391	„

Das Volumen von einem Mol eines idealen Gases bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck ist = **22·412 Liter**.

Die (kleinen) Abweichungen vom Gasgesetz machen sich bei den „permanenten“ Gasen auch dadurch bemerkbar, daß sie sich nicht nach den idealen Volumverhältnissen verbinden: so vereinigen sich bei 0° und 760 mm 2·00288 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff.

2. Wert der Gaskonstanten. Das Produkt  $p \cdot v$  ist eine Energiegröße, denn es drückt die Arbeit aus, die geleistet wird, wenn sich ein Gas gegen den Druck  $p$  um das Volumen  $v$  ausdehnt.  $R \cdot T$ , was ja gleich  $\frac{P_0 \cdot V_0 \cdot T}{273}$  ist, hat also ebenfalls

die „Dimension“ einer Energie, läßt sich also in allen Einheiten ausdrücken, welche die Dimension einer Energie oder einer Arbeit haben: Kilogramm-Meter, Literatmosphäre, Kalorie, Joule, Erg usw.

$$p \cdot v = \frac{22 \cdot 412}{273} \cdot T = 0 \cdot 08207 \text{ Literatmosphären}$$

oder

$$= 0 \cdot 08207 \times 10^3 \times 76 \times 13 \cdot 595 \times 980 \cdot 66^1) = 8 \cdot 316 \times 10^7 \text{ Erg}$$

oder nach (11):

$$= 8 \cdot 316 \times 10^7 \times 0 \cdot 9995 \times 10^{-7} = 8 \cdot 312 \text{ internat. Joules}$$

$$= \frac{8 \cdot 312}{4 \cdot 184} = 1 \cdot 987 \text{ cal.}$$

$R$  selbst ist nicht, wie vielfach fälschlich angenommen wird, einer cal etc. gleichwertig, vielmehr ist

$$R = 0 \cdot 08207 \text{ Literatm.} \times T^{-1}$$

$$= 8 \cdot 316 \times 10^7 \text{ Erg} \times T^{-1}$$

$$= 8 \cdot 312 \text{ internat. Joules} \times T^{-1}$$

$$= 1 \cdot 987 \text{ cal} \times T^{-1}$$

B. Reale Gase. Zustandsgleichung von van der Waals.

Besser als die obigen idealen Gesetze gibt die van der Waals'sche Zustandsgleichung das Verhalten der realen Gase in einem großen Druck- und Temperaturbereich wieder; die van der Waals'sche Gleichung hat den Charakter einer angenähert gültigen Interpolationsformel mit theoretischer Begründung.

<sup>1)</sup>  $10^3$ , um von Liter auf  $\text{cm}^3$  umzurechnen; 1 Atm. ist in abs. Maß  $76 \times 13 \cdot 595 \times 980 \cdot 66 = 1 \cdot 0133 \times 10^6$ ,  $\text{dyn/cm}^2$  ( $1,0133 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ ).

Nicht das gesamte Volumen des Gasraumes  $v$  kommt für die Kompressibilität in Betracht, sondern nur das um den Raum der inkompressibeln Molekeln verminderte Volumen ( $v - b$ ); ferner wird die gegenseitige Anziehung der Gasmolekeln berücksichtigt, welche den äußeren Druck zu erhöhen scheint. Diese Korrektur ist dem Quadrate der Dichte direkt, dem Quadrate des Volumens also umgekehrt proportional, so daß statt  $p$  in die Gleichung ein-  
geht  $(p + a/v^2)$ .

Die korrigierte Gasgleichung lautet also:

$(p + a/v^2) \cdot (v - b) = R \cdot T$ . — Über die großen Vorzüge dieser Näherungsgleichung und ihre mannigfachen Folgerungen vgl. die Lehrbücher, vor allem den Nernst.

Die Größen  $a$  und  $b$  sollten vom Druck und von der Temperatur unabhängig sein, was aber nicht ganz der Fall ist, d. h. leitet man aus zusammengehörigen Werten von  $p$  und  $v$  bei einer Temperatur  $a$  und  $b$  ab, so kann man die zu einer stark verschiedenen Temperatur gehörigen Werte von  $p$  und  $v$  nicht gut mit den gleichen Werten von  $a$  und  $b$  wiedergeben; auch bei extrem kleinen Werten von  $v$  (hohen Drucken) gilt die van der Waalssche Gleichung nicht mehr gut. Man hat daher verschiedentlich versucht, andere, ähnliche Gleichungen mit einem größeren Gültigkeitsbereich zu finden, deren theoretische Begründung dann aber nicht mehr so einfach ist wie bei van der Waals.

#### Annäherungswerte der Größen $a$ und $b$ in der Gaszustandsgleichung.

Die nachfolgenden Werte von  $a$  und  $b$  sind aus kritischen Daten berechnet, wobei — nach häufigem Gebrauch der Physiker — die von der Waalssche Gleichung nicht auf 1 Mol sondern auf 11 ( $0^{\circ},760$  mm) bezogen ist. Dementsprechend ist in dieser Gleichung an Stelle von  $R$  der Wert  $1/273$  benutzt. Bei Berechnung der Werte  $a$  und  $b$  mit den neueren kritischen Daten (S. 164f.) werden sich von den hier verzeichneten Zahlen (aus älteren Daten) Abweichungen zeigen.

Substanz	Formel	a	b
		0.0	0.00
Aceton .....	$C^3H^6O$	2459	8896
Äther .....	$C^4H^{10}O$	8106	5869
Äthylacetat .....	$C^4H^8O^2$	4076	6908
Äthylen .....	$C^2H^4$	0877	2510
Alkohol .....	$C^2H^6O$	2407	3769
Ammoniak .....	$NH^3$	0818	1698
Anilin .....	$C^6H^7N$	5282	6118
Argon .....	Ar	0259	1948
Benzol .....	$C^6H^6$	3588	5150
Chlor .....	$Cl^2$	1068	2050
Chlorkohlenstoff .....	$CCl^4$	3892	5661
Chlorwasserstoff .....	$ClH$	0621	1548
Cyan .....	$C^2N^2$	1446	2900
Essigsäure .....	$C^2H^4O^2$	3505	4767

Substanz	Formel	a	b
		0·0	0·00
Kohlenoxyd.....	CO	0285	1723
Kohlenoxysulfid.....	COS	0784	2597
Kohlensäure.....	CO <sup>2</sup>	0689	1818
Methan.....	CH <sup>4</sup>	0357	1625
Methylalkohol.....	CH <sup>4</sup> O	2078	3928
Phosphorwasserstoff.....	PH <sup>3</sup>	0999	2390
Sauerstoff.....	O <sup>2</sup>	0265	1992
Schwefelkohlenstoff.....	CS <sup>2</sup>	2316	3481
Schwefelwasserstoff.....	H <sup>2</sup> S	0888	1926
Stickoxyd.....	NO	0267	1245
Stickoxydul.....	N <sup>2</sup> O	0720	1888
Stickstoff.....	N <sup>2</sup>	0277	1768
Wasserstoff.....	H <sup>2</sup>	0049	1188
Wasser.....	H <sup>2</sup> O	1149	1457

**(25) Beobachtete Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha$ )  
zwischen 0 und 100°.**

Substanz	Bei konst. Vol.		Bei konst. Druck	
	Druck	$\beta$	Druck	$\alpha$
Luft.....	100 mm	0·003669	760 mm	0·003671
„.....	1000 „	3675	1000 „	3675
Sauerstoff....	759 „	3668	100 Atm.	486
„.....	98 „	3664	600 „	357
Stickstoff....	760 „	3671	600 „	282
Wasserstoff....	760 „	3662	760 mm	3660
Argon.....	1000 mm	0·003675	1000 mm	0·003676
Helium.....	760 „	3660	760 „	3659
Stickoxydul...	760 „	3707	760 „	3719
Kohlenoxyd..	760 „	3667	760 „	3669
Kohlensäure..	760 „	3706	760 „	3710
„.....	10 Atm.	4252	ca. 2 Atm.	3770
Schweiflige S. .	760 mm	3845	760 mm	3903
Chlor.....	760 mm	3807	760 „	3833

## 5. Oberflächenspannung.

(Kapillaritätskonstante.) (Kpl. 1929.)

Oberflächenspannung ist die in der Oberfläche einer Flüssigkeit wirkende Kraft, die die Oberfläche auf den kleinstmöglichen Wert zu vermindern strebt (ein der Schwerkraft entzogener Tropfen nimmt Kugelgestalt an). Sie wird hervorgerufen durch den senkrecht zur Oberfläche nach innen wirkenden Binnendruck, der die Oberflächenmolekeln ins Innere der Flüssigkeit zu ziehen sucht. Es ist daher Energie aufzuwenden, um die Oberfläche zu vergrößern. Diese Energie wird gemessen durch die zur Bildung von 1 qm Ober-

fläche (gegen ein bestimmtes angrenzendes Medium) aufzuwendende Arbeit. Die Oberflächenspannung ist es auch, die an einer eine Flüssigkeit begrenzenden (benetzbaren) Wand die Flüssigkeit anhebt, wodurch die Oberfläche eine

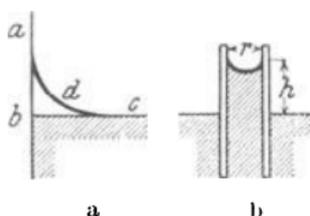


Fig. 1.

Verkleinerung erfährt (siehe Fig. 1 a  $a b c > a d c$ ). Diese Betrachtung führt zu einer Messung der Oberflächenspannung ( $\gamma$ ); denn wenn man eine enge benetzbare Röhre (Kapillare) mit dem Innenradius  $r$  in eine Flüssigkeit taucht, so steigt diese so lange an, bis die gehobene Säule der auf der Kreislinie wirkenden Spannung das Gleichgewicht hält (Fig. 1 b), also

$$\pi r \gamma = \pi r^2 h s \text{ oder } \gamma = \frac{r h s}{2} \text{ mg-Gew./mm oder } \gamma = \frac{9.81 \cdot r h s}{2}$$

dyn/cm, wo  $r$  den Halbmesser,  $h$  die Höhe der Flüssigkeitssäule und  $s$  das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ist. In engem Zusammenhang mit  $\gamma$  steht die „spezifische Kohäsion“  $a^2 = hr$ , die

demnach  $\gamma = \frac{a^2 s}{2}$  liefert. Außer dem geschilderten Ver-

fahren benutzt man u. a. auch die gleichfalls statisch arbeitende „Bügelmethode“. Ein an einer empfindlichen Feder-(Torsions-)waage hängender Bügel taucht in die Flüssigkeit; senkt man deren Spiegel, so bleibt am unteren sehr feinen Querdraht des Bügels eine Flüssigkeitshaut hängen, die schließlich abreißt. Aus den Abmessungen des Bügels und dem gehobenen Flüssigkeitsgewicht ist  $\gamma$  zu berechnen [Zs. angew. Chem. 33, 433 (1921)]. — Nach dynamischer Methode arbeitet das für technische Zwecke viel benutzte Traubesche „Stalagmometer“. Bei diesem bestimmt man die Tropfenzahl, die ein gewisses von einer glatten gut benetzten Kreisfläche abtropfendes Flüssigkeitsvolumen liefert (Fig. 2); der Apparat wird mit Wasser bestimmter Temperatur geeicht und liefert relative Werte.

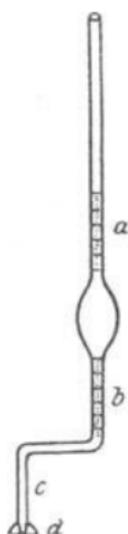


Fig. 2.

Wenn die Flüssigkeit, deren Oberflächenspannung zu bestimmen ist, nicht an Luft, sondern an ein anderes Medium (etwa eine nicht damit mischbare Flüssigkeit) grenzt, so erhält die Oberflächenspannung völlig andere Werte, was wohl zu beachten ist.

Die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit kann zu- oder abnehmen, wenn man Fremdstoffe in der Flüssigkeit löst. Es läßt sich streng beweisen, daß solche Stoffe, die die Oberflächenspannung herabsetzen, sich in der Oberfläche anreichern, während umgekehrt die Oberfläche an den Stoffen verarmt, die die Oberflächenspannung vergrößern. Dies spielt für die Adsorption aus Lösungen eine beträchtliche Rolle (vgl. Kolloidchemie: Teilchengrenze). Als „molekulare

Oberflächenenergie“ bezeichnet man den Ausdruck  $\omega = \gamma V^{2/3}$ , wo  $V$  das Molarvolumen der Flüssigkeit ist.  $\omega$  nimmt proportional der Temperatur ab und wird beim kritischen Punkte = 0. Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie ist für alle homogenen nicht assoziierten Flüssigkeiten eine Konstante; man hat daher in diesem Koeffizienten ein Mittel, um Molekelgewichte oder Assoziationsfaktoren homogener Flüssigkeiten zu bestimmen.

## (26) Oberflächenspannung, Kapillaritätskonstante.

### Reine Flüssigkeiten.

Wasser/Luft			Quecksilber/Dampf i. Vak.	
t° C	$\gamma$ mg/mm	$\gamma$ dyn/cm	t° C	$\gamma$ dyn/cm
0	7.692	75.49	20	471.6
5	7.617	74.75	40	468.2
10	7.541	74.01	60	464.4
15	7.465	73.26	80	460.5
20	7.389	72.53 <sup>1)</sup>	100	456.2
25	7.313	71.78	120	452.0
30	7.237	71.03	140	447.2
35	7.162	70.29	160	442.0
40	7.086	69.54	180	436.8

<sup>1)</sup> „Schweres Wasser“ hat 67.8 (20°).

Alkohol/Dampf		Äthyläther/Dampf		Benzol/Dampf	
t° C	$\gamma$ dyn/cm	t° C	$\gamma$ dyn/cm	t° C	$\gamma$ dyn/cm
20	22.03	10	17.71	11.2	29.21
40	20.20	20	16.49	46	24.71
60	18.43	30	15.27	78	20.70
80	16.61	40	14.05	90	19.16

### Lösungen anorganischer Stoffe.

Schwefelsäure t = 18°		NaOH t = 20°		Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> t = 10°		NH <sup>4</sup> OH t = 18°	
%	$\gamma$ dyn/cm	%	$\gamma$ dyn/cm	%	$\gamma$ dyn/cm	%	$\gamma$ dyn/cm
8.0	73.6	5	74.6	4.0	74.8	5	66.5
27.8	76.1	10	77.3	5.1	75.1	10	63.6
41.0	77.8	15	80.8	6.5	75.65	15	61.63
60.5	76.52	20	85.8		18°	20	59.3
85.0	67.6	25	90.6	4.91	73.8	25	57.7
92.7	60.33	30	95.1	9.2	75.0	30	55.0
97.1	55.8	35	99.7	12.7	75.5	35	52.1
98.7	53.7	—	—	—	—	40	50.1

Lösungen organischer Stoffe nach J. Traube 1916.  
(c = Normalität [Mole/l]); ( $\gamma$  in mg-Gew./mm; alle Messungen gelten für 15° C).

**Alkohole:**

c	Methyl- $\gamma$	Äthyl- $\gamma$	Propyl- $\gamma$	i-Propyl- $\gamma$	i-Butyl- $\gamma$	i-Amyl- $\gamma$
0.125	7.165	6.951	6.455	6.468	5.381	3.92
0.25	7.054	6.723	5.886	5.988	4.492	3.05
0.50	6.893	6.294	5.152	5.322	3.601	—
1.00	6.558	5.669	4.324	4.620	2.699	—

**Säuren:**

c	Amelsen- $\gamma$	Essig- $\gamma$	Propion- $\gamma$	Butter- $\gamma$	i-Butter $\gamma$
0.125	7.192	7.020	6.569	5.612	5.538
0.25	7.137	6.808	6.130	4.887	4.824
0.50	7.003	6.453	5.511	4.082	4.041
1.00	6.832	6.040	4.820	3.307	3.252

0.031-n-Caprinsäure: 3.938; 0.0078-n-Heptylsäure: 4.220;  
0.0039-n-Oktylsäure: 3.470; 0.00049-n-Nonylsäure: 4.860.

**Verschiedene Stoffe:**

c	Aceton	Äther	Pyridin	Phenol	Harnstoff		Anilin	
	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	c	$\gamma$	c	$\gamma$
0.125	6.793	6.200	6.600	6.120	1.01	7.357	0.125	6.580
0.25	6.478	5.420	6.220	5.300	2.70	7.428	0.229	5.274
0.50	6.056	4.430	5.720	4.530	3.44	7.477	0.630	6.847
1.00	5.517	—	—	—	—	—	—	(13.6°)
0.885	—	3.457	—	—	—	—	—	—

**(27) Parachor**

wird von Sugden eine Größe P genannt, die sich aus der Oberflächenspannung  $\gamma$  (dyn/cm), dem Molekulargewicht M einer Flüssigkeit und ihren Dichten D im flüssigen und d im gasförmigen Zustand (bei gleicher Temperatur) folgendermaßen berechnet:

$$P = \frac{M}{D-d} \gamma^{1/4};$$

Da meist D gegenüber d sehr groß ist, so gilt für solche Fälle ohne merklichen Fehler

$$P = \frac{M}{D} \gamma^{1/4} = V \gamma^{1/4} \quad (V = \text{Molvol.})$$

P ist unabhängig von der Temperatur und läßt sich für anorganische und organische Flüssigkeiten (nur solche kommen in Betracht), in

denen nur einfache Bindungen auftreten, additiv aus den Parachorwerten der am Aufbau des Stoffes beteiligten Atome berechnen. Der Atomparachor ist in ähnlicher Weise wie die Atomrefraktion empirisch ermittelt worden.

Tabelle der Atomparachorwerte. (Alphabetisch geordnet.)

Al	As	B	Br	C	Cl	F	H	Hg	J	K	N	Na
39	50.3	16.4	68.0	4.8	54.3	25.7	17.1	69	91.0	110	12.5	80
			O <sup>1)</sup>	P	Pb	S	Si	Sn				
			20.0	37.7	76.4	48.2	25	56.7				

Für Verbindungen, die mehrfache oder Ringbindungen enthalten, ergibt die Berechnung des Parachors aus den obigen Atomkonstanten zu niedrige Werte; es muß also in diesen Fällen den besonderen Bindungsverhältnissen dadurch Rechnung getragen werden, daß für doppelte oder dreifache Bindungen sowie für Ring-schluß — ähnlich wie bei der Berechnung der Molekularrefraktion — besondere „Inkremente“ I zugezählt werden, deren empirisch ermittelte Werte in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

	C=C	C=N	C=O	C=S	N=O	N=N	C	C	C	N
I =	23.2						46.6			
	Dreiring		Vierring	Fünfring		Sechsring				
I =	16.7		11.6	8.5		6.1				

Gerade die Tatsache, daß besondere Bindungsverhältnisse sich im Parachor bemerkbar machen, erlaubt die Anwendung dieser Größe zu Konstitutionsbestimmungen, indem eine größere Abweichung des aus den Atomkonstanten berechneten Parachors vom experimentellen Wert auf das Vorliegen solcher Anomalien hinweist, wodurch ein Fingerzeig für die Auswahl unter den möglichen Konstitutionsformeln gegeben ist. Eine zusammenfassende Darstellung der Untersuchungen über den Parachor findet man bei Sippel [Zeitschr. angew. Chem. 42, 849 u. 873 (1929)], die auch hier benutzt wurde und in der die Anwendbarkeit des Parachors zu Konstitutionsbestimmungen kritisch besprochen wird.

## 6. Innere Reibung.

(Viscosität, Zähigkeit.) (Kpl. 1931.)

Ebenso wie zwischen zwei aufeinander gleitenden Körpern ein Reibungswiderstand auftritt, zeigt sich auch eine ähnliche Erscheinung, wenn die Teilchen eines homogenen Stoffes gegeneinander verschoben werden. Die innere Reibung  $\eta$  (Zähigkeit, Viscosität;  $\frac{1}{\eta}$  = Fluidität) ist bei allen Formarten zu finden (vgl. kinet. Gastheorie), hat aber besonders praktische Bedeutung bei den Flüssigkeiten.

Denkt man sich in eine Flüssigkeit 3 aneinandergrenzende Schichten, von denen die mittlere die Dicke  $dx$  hat, während die

<sup>1)</sup> Für Estersauerstoff gilt 18.4, für Hydroxylsauerstoff 13.8.

beiden äußeren sich parallel den Berührungsflächen mit der Geschwindigkeit  $dv$  gegeneinander bewegen, so wird durch den inneren Zusammenhang der Teilchen die schnellere Schicht gebremst, die langsamere beschleunigt. Es ist also eine Kraft (Reibungswiderstand) vorhanden, die die Relativbewegung herabzusetzen strebt. In der mittleren Schicht — in Richtung der Normalen — fällt die Geschwindigkeit der Teilchen von  $dv$  auf 0 ab. Der Reibungswiderstand  $R$  ergibt sich zu  $R = \eta \cdot s \cdot dv/dx$ , wenn  $dv/dx$  den Geschwindigkeitsabfall <sup>1)</sup>,  $s$  die Größe der reibenden Flächen und  $\eta$  eine für die Flüssigkeit charakteristische Konstante ist, die den Reibungswiderstand darstellt, wenn  $s$  und  $dv/dx = 1$  werden. Die Dimension von  $\eta$  ist  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-1}$ .

Zur Bestimmung von  $\eta$  kennt man verschiedene Verfahren; am häufigsten ermittelt man diese Größe durch Messung der aus einer Kapillaren unter konstantem Druck und bei konstanter Temperatur in der Zeit  $t$  ausströmenden Flüssigkeitsmengen  $V$ , für die die Formel von Poiseuille

$$V = \frac{\pi p r^4 t}{8 l \eta}$$

gilt, in der  $p$  den hydrostatischen Druck,  $r$  den Radius und  $l$  die Länge des Kapillarrohres bedeuten. Die Formel gilt streng, wenn die ausströmende Flüssigkeit nur eine zu vernachlässigende lebendige Kraft besitzt, wenn also  $p$  gerade ausreicht, den Reibungswiderstand im Rohr zu überwinden und wenn ferner für die unmittelbar die Wand des Rohres benetzende Flüssigkeitsschicht  $dv = 0$ , also keine „Gleitung“ stattfindet. Eine derartige Messung ergibt die absolute Zähigkeit; meist begnügt man sich mit der Messung der spezifischen oder relativen Zähigkeit  $z$ , die man z. B. in dem Apparat Fig. 1 bestimmt, indem man die Zeit  $t_s$  feststellt, die beim Absinken des Flüssigkeitspiegels von der oberen auf die untere Marke verstreicht. Ist die Dichte der zu messenden Flüssigkeit  $d_s$ , die Dichte des Wassers bei der Meßtemperatur  $d_w$  und seine Durchlaufzeit durch denselben Apparat  $t_w$ , so gilt

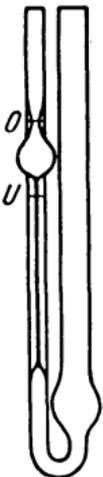


Fig. 1.

$$z = \frac{t_s \cdot d_s}{t_w \cdot d_w} \quad \text{und} \quad \eta_s = \frac{t_s \cdot d_s}{t_w \cdot d_w} \eta_w,$$

weil die für die Auslaufzeit maßgebenden Drucke den Dichten proportional sind. Ein anderes einfaches Verfahren zur Bestimmung von  $z$  ist die Messung der Fallzeit einer Kugel durch eine bestimmte Säule der zu untersuchenden Flüssigkeit. Weitere Verfahren zur Bestimmung der Zähigkeit findet man bei Arndt,

<sup>1)</sup> Die Annahme, daß der Reibungswiderstand proportional  $dv/dx$  ist, wurde von Newton eingeführt; sie ist experimentell in vielen Fällen bestätigt worden, scheint aber doch nicht ohne Ausnahme zu gelten.

Handb. der physikalisch-chemischen Technik (2. Aufl.), Stuttgart 1929, S. 547.

Für Öle und Schmiermittel ist das Höppler-Viscosimeter (Teil II, S. 447) brauchbar; vielfach bedient man sich bei uns des Englischen Viscosimeters (s. Schmiermittel Teil II, S. 447), in den angelsächsischen Ländern entsprechender Apparate von Redwood und Saybolt, in denen jedoch nur die Ausflußzeiten der zu prüfenden Stoffe bestimmt werden. Die erhaltenen „Grade“ nach Engler, Redwood oder Saybolt, die nicht mit den relativen Zähigkeiten übereinstimmen, lassen sich ineinander umrechnen (vgl. Teil II, S. 447); jedoch sind verschiedene Formen der Viscosimeter in Gebrauch, deren Grade voneinander abweichen. Nähere Angaben über diese Fragen bei Kremann: Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe (Leipzig 1928) sowie in den Schriften über Untersuchung der Öle, z. B. Ubbelohde-Goldschmidt: Handb. d. Chemie u. Technologie der Öle und Fette (Leipzig: S. Hirzel) oder Holde: Kohlenwasserstofföle und Fette. (Berlin: Julius Springer.)

Die Zähigkeit ist in hohem Maße von der Temperatur abhängig, so daß diese bei Messungen stets berücksichtigt werden muß; auch durch den Druck wird die Zähigkeit beeinflußt, was aber nur in besonderen Fällen von Bedeutung ist.

Die Zähigkeit der Gase spielt in der kinetischen Gastheorie (vgl. S. 182) eine Rolle; auch für die Auffassung des festen Aggregatzustandes ist sie von Bedeutung, da man gewisse nichtkrystallisierte scheinbar feste Stoffe wie alle Gläser, Pech usw. als unterkühlte Flüssigkeiten von sehr hoher innerer Reibung betrachten kann. Derartige Stoffe besitzen keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern gehen beim Erhitzen kontinuierlich unter starker Verminderung der Zähigkeit durch einen formbaren Zustand in normale Schmelzen (Flüssigkeiten) über.

Für Flüssigkeiten ist die innere Reibung außerordentlich häufig bestimmt worden, sowohl an einheitlichen Stoffen wie an Flüssigkeitsgemischen und an Lösungen. Es haben sich dabei Beziehungen von  $\eta$  zu anderen Konstanten sowie zur Konstitution ergeben, allerdings immer nur auf eng begrenzten Gebieten. Eine Zusammenstellung älterer Forschungen, die diesen Gesichtspunkt hervorhebt, findet man in Graham-Otto: Lehrbuch der Chemie I, 3,467 (1898). Insbesondere ist versucht worden, aus der Zähigkeit von Gemischen auf die in ihnen vorhandenen Verbindungen zu schließen. Selbst bei Legierungen oder Schmelzen von 2 Nichtelektrolyten hat das Verfahren gute Dienste geleistet. Auch die Charakterisierung von Kolloidlösungen und physiologischen Flüssigkeiten durch ihre Zähigkeit scheint zweckmäßig zu sein. Für die Technik spielt die Bestimmung der inneren Reibung natürlich dort eine besondere Rolle, wo diese Eigenschaft zum Verwendungszweck eines Stoffes in enger Beziehung steht, also z. B. bei Schmiermitteln, Viscose, Leim- und Kautschuklösungen usw., aber auch, wo derartige Beziehungen nicht so offensichtlich sind, dürfte diese schnell bestimmbare Konstante vielfach Anwendung finden können.

Ein sehr umfangreiches Zahlenmaterial über Zähigkeit und Fluidität findet man in Landolt-Börnstein: Physikalisch-

chemische Tabellen (5. Aufl.) I, S. 126f. und Ergänzungsband I, S. 76f., sowie in International Critical Tables, V, 1. In den folgenden Tabellen konnten nur die wichtigsten Stoffe und typische Fälle berücksichtigt werden.

**(28) Zähigkeit,  $\eta$ .**

**Wasser bei verschiedenen Temperaturen.**

$t^{\circ}\text{C}$	$\eta \cdot 10^3$	$t^{\circ}\text{C}$	$\eta \cdot 10^3$	$t^{\circ}\text{C}$	$\eta \cdot 10^3$	$t^{\circ}\text{C}$	$\eta \cdot 10^3$
0	17.89	25	8.94	50	5.50	75	3.79
5	15.16	30	8.02	55	5.07	80	3.56
10	13.06	35	7.21	60	4.70	85	3.34
15	11.41	40	6.53	65	4.36	90	3.15
20	10.05 <sup>1)</sup>	45	5.96	70	4.06	95	2.98
						100	2.92

**Homogene Flüssigkeiten.  
Anorganische Stoffe<sup>2)</sup>.**

	$t^{\circ}\text{C}$	$\eta \cdot 10^3$		$t^{\circ}\text{C}$	$\eta \cdot 10^3$
AgCl ....	603	16.1	Hg .....	29.9	15.1
AgBr ...	609	18.6		133.	11.2
AgJ ....	605	30.3	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	10	352
B <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ....	750	436.0	(100%) .	20	242.0
Bi .....	330	15.3	KNO <sup>3</sup> ...	353	26.9
Br .....	19.5	9.95	NaNO <sup>3</sup> ..	348	24.4
CO <sup>2</sup> .....	5	0.93	NaOH ..	350	40.0
	20	0.71		450	22.0
	29	0.54		550	15.0
Hg .....	0.18	16.8	NH <sup>3</sup> .....	33.5	2.6
	18	15.8	Sn .....	280	16.8

**Organische Stoffe.**

	$t^{\circ}\text{C}$	$\eta \cdot 10^3$		$t^{\circ}\text{C}$	$\eta \cdot 10^3$
Aceton .....	0	3.93	Chloroform ....	20	5.8
	25	3.05	Essigsäure .....	25	13.4
Äthylacetat .....	25	4.3	Glycerin .....	25	4397
Äthylalkohol ....	0	17.7	Methylalkohol ..	25	7.87
	20	12.0	Nitrobenzol ....	25	18.2
	30	10.0	Paraffinöl .....	18	1018
	50	7.02	Phenol .....	30	70
Äthyläther .....	25	2.34	Pyridin .....	25	8.69
Ameisensäure ...	25	16.2	Rizinusöl .....	25	6209
n-Amylalkohol....	25	44.8		50	1227
Anilin .....	20	44.0	Schwefelkohlen-		
Benzol .....	25	6.05	stoff .....	25	3.45
			Toluol .....	25	5.51

<sup>1)</sup> „Schweres Wasser“ hat 12.6.

<sup>2)</sup> Metalle s. Z. anorg. Chem. 223, 204.

**Glasartige Stoffe.**

Pech		Na-Ca-Glas I <sup>1)</sup>		Na-Ca-Glas II <sup>2)</sup>	
t° C	$\eta$	t° C	$\eta$	t° C	$\eta$
13·3	502 · 10 <sup>7</sup>	525	51 · 10 <sup>11</sup>	800	54 · 10 <sup>4</sup>
20·1	33 · 10 <sup>7</sup>	550	75 · 10 <sup>10</sup>	900	12 · 10 <sup>4</sup>
29·8	73 · 10 <sup>8</sup>	600	27 · 10 <sup>9</sup>	1000	29 · 10 <sup>3</sup>
39·4	61·7 · 10 <sup>4</sup>	650	15 · 10 <sup>8</sup>	1100	71 · 10 <sup>3</sup>
50·1	49·1 · 10 <sup>3</sup>	697	40 · 10 <sup>8</sup>	1200	18 · 10 <sup>3</sup>
63·7	67 · 10 <sup>3</sup>	797	59 · 10 <sup>4</sup>	1300	500
75·4	16·5 · 10 <sup>3</sup>	1002	40 · 10 <sup>3</sup>	1400	150
99·9	119	1231	320	1500	48
		1395	139		

**Flüssigkeitsgemische.**

Alkohol-Wasser bei 20°				Glycerin-Wasser bei 30°		H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> -SO <sup>3</sup> bei 60°	
Gew.- <sup>o</sup> / <sub>o</sub> Alkohol	$\eta \cdot 10^3$	Gew.- <sup>o</sup> / <sub>o</sub> Alkohol	$\eta \cdot 10^3$	Gew.- <sup>o</sup> / <sub>o</sub> Glycerin	$\eta \cdot 10^3$	Gew.- <sup>o</sup> / <sub>o</sub> SO <sup>3</sup>	$\eta \cdot 10^3$
10	15·38	60	26·7	20·3	15·9	0	83·2
20	21·83	70	23·7	39·3	28·5	16·3	138·3
30	27·1	80	20·1	61·4	85·7	21·5	148·8
40	29·1	90	16·1	82·0	403·0	27·7	175·3
50	28·7	—	—	99·2	5708·0	40·6	204·5
—	—	—	—	—	—	46·0	179·1
—	—	—	—	—	—	70·0	114·7

**Lösungen.**

H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> + H <sup>2</sup> O bei 25°				HNO <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O bei 20°		CaCl <sup>2</sup> + H <sup>2</sup> O bei 20°	
Gew.- <sup>o</sup> / <sub>o</sub> H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	$\eta \cdot 10^3$	Gew.- <sup>o</sup> / <sub>o</sub> H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	$\eta \cdot 10^3$	Gew.- <sup>o</sup> / <sub>o</sub> HNO <sup>3</sup>	$\eta \cdot 10^3$	g/l	$\eta \cdot 10^3$
10	10·83	70	89·40	10	10·40	204·2	17·04
20	13·72	80	181·4	25	12·06	321·3	25·42
30	18·06	90	210·1	40	15·68	415·9	38·17
40	23·95	95	195·7	50	18·29	473·4	49·46
50	34·24	98	207·4	60	20·40	504·2	61·43
60	52·74	—	—	70	20·40	542·5	76·03
—	—	—	—	80	18·69	575·0	97·33

**Zähigkeit von Schmiermitteln in „Englergraden“ s. Teil II, S. 458.**

<sup>1)</sup> 73·2% SiO<sup>2</sup>, 19·4% Na<sup>2</sup>O, 6·3% CaO; entspricht ungefähr einem normalen Thüringer Röhrenglas.

<sup>2)</sup> 73·5% SiO<sup>2</sup>, 16·5% Na<sup>2</sup>O, 10% CaO; entspricht einem harten Hohlglas.

**Spezifische (relative) Zähigkeit Z von wässrigen Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen.**

Die Zähigkeit des Wassers bei der Versuchstemperatur ist = 1 gesetzt. Die Messungen beziehen sich alle auf 25°. Die Konzentration n bedeutet die Zahl der Äquivalente im Liter. Die Salze sind alphabetisch nach ihren Formeln geordnet.

**Salze.**

n	AgNO <sup>3</sup>	Al <sup>3</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup>	BaCl <sup>2</sup>	Ba(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	CaCl <sup>2</sup>	Ca(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>
1	1·1150	1·4064	1·1228	1·0893	1·1563	1·1172
0·5	1·0491	1·1782	1·0572	1·0437	1·0764	1·0553
0·25	1·0240	1·0825	1·0263	1·0214	1·0362	1·0218
0·125	1·0114	1·0381	1·0128	1·0084	1·0172	1·0076

n	CdCl <sup>2</sup>	Cd(NO <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	CdSO <sup>4</sup>	CoCl <sup>2</sup>	Co(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	CoSO <sup>4</sup>
1	1·1342	1·1648	1·3476	1·2041	1·1657	1·3542
0·5	1·0631	1·0742	1·1574	1·0975	1·0754	1·1598
0·25	1·0310	1·0385	1·0780	1·0482	1·0318	1·0766
0·125	1·0202	1·0177	1·0335	1·0232	1·0180	1·0402

n	CuCl <sup>2</sup>	Cu(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	CuSO <sup>4</sup>	FeCl <sup>3</sup>	FeK <sup>3</sup> (CN) <sup>6</sup>	FeK <sup>4</sup> (CN) <sup>6</sup>
1	1·2050	1·1792	1·3580	1·2816	1·0610	1·1124
0·5	1·0977	1·0802	1·1603	1·1334	1·0211	1·0514
0·25	1·0470	1·0400	1·0802	1·0602	1·0108	1·0228
0·125	1·0268	1·0179	1·0384	1·0302	1·0082	1·0116

n	HgCl <sup>2</sup>	KCl	KNO <sup>3</sup>	K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	K <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup>
1	1·0460	0·9872	0·9753	1·1051	1·1667	1·1133
0·5	—	0·9874	0·9822	1·0486	1·0784	1·0528
0·25	1·0116	0·9903	0·9870	1·0206	1·0391	1·0224
0·125	1·0042	0·9928	0·9921	1·0078	1·0192	1·0116

n	K <sup>2</sup> Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	MgCl <sup>2</sup>	Mg(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	MgSO <sup>4</sup>	MnCl <sup>2</sup>	Mn(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>
1	—	1·2015	1·1706	1·3672	1·2089	1·1831
0·5	1·0061	1·0940	1·0824	1·1639	1·0982	1·0867
0·25	1·0034	1·0445	1·0396	1·0784	1·0481	1·0426
0·125	0·9999	1·0206	1·0198	1·0320	1·0230	1·0235

n	MnSO <sup>4</sup>	NaCl	NaNO <sup>3</sup>	Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	NiCl <sup>2</sup>
1	1·3640	1·0973	1·0655	1·2291	1·2847	1·2055
0·5	1·1690	1·0471	1·0259	1·1058	1·1367	1·0968
0·25	1·0761	1·0239	1·0122	1·0522	1·0610	1·0443
0·125	1·0366	1·0126	1·0069	1·0235	1·0310	1·0210

n	Ni(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	NiSO <sup>4</sup>	(NH <sup>4</sup> )Cl	(NH <sup>4</sup> )NO <sup>3</sup>	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	Pb(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>
1	1·1800	1·3615	0·9884	0·9722	1·1114	1·1010
0·5	1·0840	1·1615	0·9976	0·9862	1·0552	1·0418
0·25	1·0422	1·0751	0·9990	0·9908	1·0302	1·0174
0·125	1·0195	1·0323	0·9999	0·9958	1·0148	1·0066

n	SrCl <sup>2</sup>	Sr(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	ZnCl <sup>2</sup>	Zn(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	ZnSO <sup>4</sup>
1	1·1411	1·1150	1·1890	1·1642	1·3671
0·5	1·0674	1·0491	1·0959	1·0857	1·1726
0·25	1·0338	1·0240	1·0526	1·0390	1·0824
0·125	1·0141	1·0114	1·0238	1·0186	1·0358

**Säuren und Basen.**

n	H <sup>3</sup> AsO <sup>4</sup>	HBr	HCl	HClO <sup>3</sup>	HClO <sup>4</sup>	HCOOH
1	1·2707	1·0320	1·0671	1·0520	1·0118	1·0312
0·5	1·1291	1·0164	1·0338	1·0255	1·0032	1·0169
0·25	1·0595	1·0095	1·0166	1·0145	0·9998	1·0092
0·125	1·0309	1·0068	1·0095	1·0059	0·9992	1·0049

n	HNO <sup>3</sup>	H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup>	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	KOH	NaOH	(NH <sup>4</sup> )OH
1	1·0266	1·2871	1·0898	1·1294	1·2355	1·0245
0·5	1·0115	1·1331	1·0433	1·0637	1·1087	1·0105
0·25	1·0052	1·0656	1·0216	1·0313	1·0560	1·0058
0·125	1·0027	1·0312	1·0082	1·0130	1·0302	1·0030

## 7. Eudiometrie.

### (29) Umrechnung von Gasvolumina auf 0° und Normaldruck; Barometerablesung.

Nimmt ein Gas bei t° C und p mm Quecksilberdruck das Volumen V ein, so ist sein Volumen bei 0° und 760 mm Druck

$$V_0 = \frac{V}{1 + \alpha t} \cdot \frac{p}{760}$$

wo  $\alpha$  der Ausdehnungskoeffizient des Gases ist.

$\alpha$  kann meist gleich 0·00367 gesetzt werden. (Pro° C dehnt sich ein ideales Gas um 0·00367  $\left[ \frac{1}{273} \right]$  seines Volumens bei 0° aus.) Genauere Werte findet man in Tab. (25).

Ist die Dichte des Gases bei  $t^\circ$  und  $p$  mm Quecksilberdruck  $d$ , so ist die Dichte unter Normalbedingungen ( $0^\circ$  C, 760 mm Quecksilberdruck)

$$d_0 = d (1 + 0.00367 t) \cdot 760 : p.$$

Zählt man die Temperatur von  $-273^\circ$  an (absolute Temperatur, T) so sind die Gleichungen bequemer zu handhaben, da alsdann das Volumen der absoluten Temperatur proportional ist:

$$V : V_0 = (273 + 1) : 273$$

$$V_0 = \frac{V \cdot 273}{273 + t} \cdot \frac{p}{760}.$$

Man rechnet logarithmisch unter Benutzung der Tabelle Teil I, 7a oder mit dem Rechenschieber (S. 95 Belsp. III) unter Benutzung folgender Vereinfachung:

$$V_0 = \frac{V p}{T} \cdot \frac{273}{760} = 0.3592 \frac{V \cdot p}{T}$$

entsprechend  $d_0 = 2.784 \frac{d \cdot T}{p}$ .

Hat man das Gas über Wasser aufgefangen, so zieht man vom Barometerstande den Sättigungsdruck des Wasserdampfes bei der Temperatur  $t$  ab (s. Tab. (45) u. Teil I, Tab. 7 a).

Die Dampfspannung des Quecksilbers kann — ausgenommen bei extrem hohen Temperaturen — vernachlässigt werden [vgl. Tab. (50)].

Steht das Gasvolumen bei der Ablesung nicht unter Atmosphärendruck, sondern hat die Sperrflüssigkeit innerhalb des Eudlometerrohrs ein um  $h$  mm höheres Niveau als außerhalb, so ist die auf mm Quecksilber umgerechnete Höhe  $h$  von  $p$  abziehen.

Hat man den Barometerstand bei  $t^\circ$  abgelesen, so zieht man, um auf  $0^\circ$  zu reduzieren  $\frac{t}{8}$  mm ab; genauere Korrektionswerte findet man in Tab. (30).

Beträgt der innere Durchmesser des Barometerrohres weniger als 10 mm, so hat man bei genauem Arbeiten die Kapillardepression [vgl. Tab. (31)] zum Barometerstand zu addieren, falls es sich um ein Gefäßbarometer handelt; bei einem Heberbarometer mit zwei gleichen Quecksilbermenisken hebt sich die Korrektur heraus.

Die Werte von  $\frac{1}{1 + \alpha t}$  und  $\frac{1}{(1 + \alpha t) 760}$  findet man Teil I, Tab. 7 a, I—III.

## 8. Barometrie.

### (30) Reduktion der Barometerablesungen auf 0°.

$p_0$  sei der gesuchte, reduzierte,  $p$  der abgelesene, für eine etwaige Kapillardepression korrigierte Barometerstand,  $t$  die Temperatur des Barometers,  $\beta$  der kubische Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers (für die in Betracht kommenden Temperaturen 0-0001818),  $\alpha$  der lineare Ausdehnungskoeffizient der Skala (für Messing 0-0000185, für Glas 0-0000085).

Dann ist:

$$p_0 = p \frac{1 + \alpha t}{1 + \beta t} = p - k. \text{ Die Korrektur } k \text{ ist angenähert } = (\beta - \alpha) p t.$$

Da  $\beta - \alpha$  für Messing = 0-0001818 — 0-0000185 = 0-0001633, also fast genau 1/6000 ist und  $p$  im ganzen wenig von 750 = 3000/4 mm differiert, kann man  $k$  in erster Annäherung =  $\frac{3000}{4} \frac{t}{6000} = \frac{t}{8}$  mm setzen.

Die folgenden Werte von  $k$  sind genau berechnet und gelten für eine Messingskala. Ist die Teilung direkt auf das Glasrohr geätzt, so sind die Werte von  $k$  um 0-007  $t$  zu vergrößern.

Bei Temperaturen über 0° ist  $k$  von  $p$  abzuziehen, bei Temperaturen unter 0° zu addieren.

t	p = 680	690	700	710	720	730	740	750	760	770	0-007 t
1°	0-11	0-11	0-11	0-12	0-12	0-12	0-12	0-12	0-12	0-13	0-01
2	22	23	23	23	24	24	24	24	25	25	0-01
3	33	34	34	35	35	36	36	37	37	38	0-02
4	44	45	46	46	47	48	48	49	50	50	0-03
5	55	56	57	58	59	60	60	61	62	63	0-04
6	0-67	0-68	0-69	0-69	0-70	0-71	0-72	0-73	0-74	0-75	0-04
7	78	79	80	81	82	83	84	86	87	88	0-05
8	0-89	0-90	0-91	0-93	0-94	0-95	0-97	0-98	0-99	1-00	0-06
9	1-00	1-01	1-03	1-04	1-06	1-07	1-09	1-10	1-12	13	0-06
10	11	12	14	16	17	19	21	22	24	26	0-07
11	1-22	1-24	1-26	1-27	1-29	1-31	1-33	1-34	1-36	1-38	0-08
12	33	35	37	39	41	43	45	47	49	51	0-08
13	44	46	48	50	52	55	57	59	61	63	0-09
14	55	57	60	62	64	66	69	71	73	76	0-10
15	66	69	71	73	76	78	81	83	86	1-88	0-11
16	1-77	1-80	1-82	1-85	1-88	1-90	1-93	1-95	1-98	2-01	0-11
17	88	1-91	1-94	1-96	1-99	2-02	2-05	2-08	2-10	13	0-12
18	1-99	2-02	2-05	2-08	2-11	13	17	20	23	26	0-13
19	2-10	13	16	20	23	26	29	32	36	38	0-18
20	21	24	28	31	34	38	41	44	47	51	0-14
21	2-32	2-36	2-39	2-43	2-46	2-49	2-53	2-56	2-60	2-63	0-15
22	43	47	50	54	58	61	65	69	72	76	0-15
23	54	58	62	66	69	73	77	81	84	2-88	0-16
24	65	69	73	77	81	85	2-89	2-93	2-97	3-00	0-17
25	76	80	84	2-89	2-93	2-97	3-01	3-05	3-09	19	0-18
26	2-87	2-91	2-96	3-00	3-04	3-08	3-13	3-17	3-21	3-25	0-18
27	2-98	3-03	3-07	12	16	21	25	29	34	38	0-19
28	3-09	14	18	23	28	32	37	41	46	50	0-20
29	20	25	30	34	39	44	49	54	58	63	0-20
30	31	6	41	46	51	56	61	66	70	75	0-21

### (31) Korrektur für die Kapillardepression in Gefäßbarometern.

D = Durchmesser der Barometerröhre in mm; F = Höhe des Meniscus in mm; α = Korrektur in mm, der beobachteten Höhe hinzuzufügen (Kohlräusch).

D	F = 0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
4	α = 0.89	1.22	1.54	1.98	2.37	—	—	—
5	0.47	0.66	0.88	1.19	1.45	1.80	—	—
6	0.27	0.41	0.56	0.78	0.98	1.21	1.48	—
7	0.18	0.28	0.40	0.53	0.67	0.82	0.97	1.18
8	—	0.20	0.29	0.38	0.46	0.56	0.65	0.77
9	—	0.15	0.21	0.28	0.35	0.40	0.46	0.52
10	—	—	0.15	0.20	0.25	0.29	0.33	0.37
11	—	—	0.10	0.14	0.18	0.21	0.24	0.27
12	—	—	0.07	0.10	0.13	0.15	0.18	0.19
18	—	—	0.04	0.07	0.10	0.12	0.13	0.14

### (32) Barometerstand und Höhe.

Es sei  $p_0$  der (korrigierte) Barometerstand am unteren Orte der zu bestimmenden Höhe,  $p_1$  der zur gleichen Zeit am oberen Orte bestimmte (korrigierte) Barometerstand, die Temperatur  $t_0$  am unteren,  $t_1$  die am oberen Orte; alsdann ist die Höhendifferenz D der beiden Orte in Metern:

$$D = 18420 \cdot (\log p_0 - \log p_1) \cdot \left(1 + \frac{2(t_0 + t_1)}{1000}\right).$$

Wenn der untere Ort im Meeresniveau liegt, so gilt, wenn die Temperatur als gleich vorausgesetzt wird ( $t$ ), für die auf das Meeresniveau reduzierte Höhe die Formel:

$$\log p_0 - \log p_1 = \frac{D}{18420 \cdot \left(1 + \frac{4t}{1000}\right)}.$$

Bei Barometerhöhen nahe 760 mm entspricht eine Veränderung von 1 mm im Luftdruck einer Höhendifferenz von 10.5 m.

Annähernd ist in Metern:

$$D = \frac{16000(p_0 - p_1)}{p_1 + p_0}.$$

Für eine Höhe D über dem Meere ist der Normalbarometerstand  $p_1$

D	$p_1$	D	$p_1$	D	$p_1$	D	$p_1$
0	760	400	723	800	688	3000	524
100	751	500	714	900	680	4000	463
200	740	600	705	1000	671		
300	732	700	697	2000	593		

Zur Reduktion des an einem mit Wasser gefüllten Manometer abgelesenen Druckes von  $p$  mm auf Quecksilberdruck teilt man  $p$  durch 13.6.

## 9. Thermometrie.

### (33) Vergleichung der Celsiusschen Thermometerskala mit denen von Réaumur und Fahrenheit.

$$x^{\circ} \text{C} = \frac{5}{4} t^{\circ} \text{R} = \frac{5}{9} (t^{\circ} \text{F} - 32).$$

$$x^{\circ} \text{R} = \frac{4}{5} t^{\circ} \text{C} = \frac{4}{9} (t^{\circ} \text{F} - 32).$$

$$x^{\circ} \text{F} = \frac{9}{5} t^{\circ} \text{C} + 32 = \frac{9}{4} t^{\circ} \text{R} + 32. \text{ (s. Tab. 33a),}$$

Benutzung des Rechenschiebers zur Umrechnung s. S. 94.

#### (33a) Umwandlung von °Fahrenheit in °Celsius.

°F	°C	°F	°C	°F	°C	°F	°C	°F	°C
-20	-28.9	+21	-6.1	+52	+11.1	+83	+28.3	+170	+76.7
-18	-27.8	22	-5.6	53	11.7	84	28.9	175	79.4
-16	-26.7	23	-5.0	54	12.2	85	29.4	180	82.2
-14	-25.6	24	-4.4	55	12.8	86	30.0	185	85.0
-12	-24.4	25	-3.9	56	13.3	87	30.6	190	87.8
-10	-23.3	26	-3.3	57	13.9	88	31.1	195	90.6
- 8	-22.2	27	-2.8	58	14.4	89	31.7	200	93.3
- 6	-21.1	28	-2.2	59	15.0	90	32.2	205	96.1
- 4	-20.0	29	-1.7	60	15.6	91	32.8	210	98.9
- 2	-18.9	30	-1.1	61	16.1	92	33.3	215	101.7
0	-17.8	31	-0.6	62	16.7	93	33.9	220	104.4
+ 1	-17.2	32	±0.0	63	17.2	94	34.4	225	107.2
2	-16.7	33	+0.6	64	17.8	95	35.0	230	110.0
3	-16.1	34	1.1	65	18.3	96	35.6	235	112.8
4	-15.6	35	1.7	66	18.9	97	36.1	240	115.6
5	-15.0	36	2.2	67	19.4	98	36.7	245	118.3
6	-14.4	37	2.8	68	20.0	99	37.2	250	121.1
7	-13.9	38	3.3	69	20.6	100	37.8	255	123.9
8	-13.3	39	3.9	70	21.1	105	40.6	260	126.7
9	-12.8	40	4.4	71	21.7	110	43.3	265	129.4
10	-12.2	41	5.0	72	22.2	115	46.1	270	132.2
11	-11.7	42	5.6	73	22.8	120	48.9	275	135.0
12	-11.1	43	6.1	74	23.3	125	51.7	280	137.8
13	-10.6	44	6.7	75	23.9	130	54.4	285	140.6
14	-10.0	45	7.2	76	24.4	135	57.2	290	143.3
15	- 9.6	46	7.8	77	25.0	140	60.0	295	146.1
16	- 8.9	47	8.3	78	25.6	145	62.8	300	148.9
17	- 8.3	48	8.9	79	26.1	150	65.6	305	151.7
18	- 7.8	49	9.4	80	26.7	155	68.3	310	154.4
19	- 7.2	50	10.0	81	27.2	160	71.1	315	157.2
20	- 6.7	51	10.6	82	27.8	165	73.9	320	160.0

### (34) Korrektur für den herausragenden Faden.

Wenn ein Thermometer aus Jenaer Normalglas die Temperatur  $T$  Grad anzeigt, aber  $N$  Grade aus dem Apparat herausragen und die Temperatur in der Mitte des herausragenden Fadens  $t$  ist, muß man zu  $T$  die Zahl  $0.00016 N (T-t)$  Grad hinzufügen, um die wahre Temperatur, d. h. diejenige Temperatur zu erhalten, die das Thermometer anzeigen würde, wenn der gesamte Quecksilberfaden die Temperatur des Apparates besäße;  $0.00016$  ist der scheinbare Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers in Jenaer Normalglas, d. h. die Differenz der kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Quecksilber und Kapillare. (Mittel aus den Werten für die Glassorten 16<sup>III</sup> und 59<sup>III</sup>.)

$T - t = 10^\circ$	20°	40°	50°	60°	80°	100°	120°
— 10	0.02	0.08	0.06	0.08	0.10	0.13	0.16
20	0.08	0.06	0.18	0.16	0.19	0.26	0.32
40	0.06	0.13	0.28	0.82	0.88	0.51	0.64
60	0.10	0.19	0.88	0.48	0.58	0.76	0.96
80	0.18	0.26	0.51	0.64	0.77	1.02	1.28
100	0.16	0.32	0.64	0.80	0.96	1.28	1.60
120	0.19	0.38	0.77	0.96	1.15	1.54	1.92
140	0.22	0.45	0.90	1.12	1.34	1.79	2.24
160	0.26	0.51	1.02	1.28	1.54	2.05	2.56
180	0.29	0.58	1.15	1.44	1.73	2.30	2.88
200	0.32	0.64	1.28	1.60	1.92	2.56	3.84

Zur schnellen und genauen Ermittlung von Fadenkorrekturen auf graphischem Wege haben Berl und Kullmann [Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 66, 815 (1927)], Fluchtlinientafeln mitgeteilt.

### (35) Luftthermometer, Pyrometer.

Es sei auf die inhaltreichen „Wärmetabellen“ der Phys.-Techn. Reichsanstalt (Vieweg 1919) hingewiesen, die eine Fülle von genauen Daten über moderne Temperaturmessungen enthalten (künftig als PTR zitiert).

Für sehr niedrige Temperaturen verwendet man Thermometer mit Füllung von Alkohol (bis  $-100^\circ$ ) oder Äther (bis  $-117^\circ$ ), bzw. Toluol (bis  $-100^\circ$ ), Petroläther und Pentan (bis  $-200^\circ$ ).

Auch benutzt man die Dampfspannung niedrig siedender Flüssigkeiten zur Temperaturmessung, ferner die Änderungen des spezifischen Widerstandes von Platin oder Blei.

Gebräuchliche Thermometer für hohe Temperaturen (Pyrometer) sind u. a.

1. Flüssigkeitsthermometer. Da Quecksilber unter 1 Atm. Druck bei  $360^\circ$  siedet, füllt man die Kapillare, wenn die

Instrumente bei hohen Temperaturen benutzt werden sollen, mit  $N_2$  oder  $CO_2$  von hohem Druck. Mit den älteren Jenaer Gläsern (16<sup>III</sup> und 59<sup>III</sup>) kann man bis fast 500° messen, mit modernen und Quarzglas bis gegen 750°.

2. Segerkegel, kleine dreiseitige Pyramiden aus verschiedenen Mischungen von Ton, Quarz, Feldspat u. dgl., deren Zusammenschmelzen beobachtet wird. S. Chem.-Kal. 1936, Bd. II, S. 570. Nicht sehr genau.

3. Gasthermometer. Die internationale Temperaturskala beruht auf der Druckzunahme von Wasserstoff bei konstantem Volumen durch Temperaturerhöhung. Der Druck bei 0° soll 100 cm Quecksilber betragen. Ein Grad der Skala entspricht  $\frac{1}{100}$  der Druckzunahme, welche das Gas-Volumen zwischen der Temperatur des schmelzenden Eises (0°) und der des unter normalen Bedingungen siedenden Wassers (100°) aufweist. Statt Wasserstoff wird auch Stickstoff, Helium oder Luft benutzt, da in hohen Temperaturen die Gefäßwände für Wasserstoff durchlässig werden.

Die englische gasthermometrische Skala beruht auf der proportionalen Volumen zunahme von  $N_2$  (oder Luft) durch Temperaturzunahme bei konstantem Druck. Vgl. die Gasgesetze (Tab. 13).

Also  $p: p_{t_1} = (273 + t): (273 + t_1)$ . Ebenso gilt

$$v: v_{t_1} = (273 + t): (273 + t_1) = T: T_1,$$

d. h. die absoluten Temperaturen sind bei gleichbleibendem Volumen dem Drucke, bei gleichbleibendem Drucke dem Volumen des Gases direkt proportional.

Formeln zur Vergleichung der Angaben des Wasserstoffthermometers [t (H)] mit denen von Quecksilberthermometern aus Jenaer Glas [t (16<sup>III</sup>) und t (59<sup>III</sup>)] nach Phys.-Techn. R.-Anst.

$$t(H) - t(16) = \frac{(100 - t)t}{100^2} (-0.67039 + 0.004735t - 0.000011577t^2)$$

$$t(H) - t(59) = \frac{(100 - t)t}{100^2} - 0.31089 + 0.004735t - 0.000011577t^2$$

Vergleichung der hochgradigen (unter Druck gefüllten) Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas 59<sup>III</sup> mit dem Luftthermometer (Mahlke).

Luft-Th.	Hg-Th.	Luft-Th.	Hg-Th.	Luft-Th.	Hg-Th.
0	0	225	330.9	425	440.7
100	100	350	358.1	450	469.1
200	200.4	375	385.4	475	498.0
300	304.1	400	412.3	500	527.8

In der Praxis wird das Luftthermometer nie verwendet!

Über Dampfdruckthermometer s. Teil II, S. 424.

4. **Optische Temperaturmessung.** Schätzung der Temperatur allein nach der Glühfarbe des erhitzten Körpers ist ungenau.

Sondert man durch prismatische Zerlegung und Absorption mittels gefärbter Gläser eine homogene Farbe aus, so steigt die Intensität des betr. Lichts mit steigender Temperatur nach den von Wien und Planck gefundenen Gesetzen, die unter „Temperaturstrahlung“ S. 425 behandelt sind.

Aus diesen Gesetzen folgt (unter gewissen Voraussetzungen):

$$\frac{J}{J_1} = \frac{c_2}{\lambda} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right), \text{ worin } c_2 = 1.43 \text{ cm} \cdot \text{Grad.}$$

Die gesuchte Temperatur  $T^1$  wird durch Vergleich mit einer Strahlungsquelle der bekannten Temperatur  $T$  gemessen.

Die obige Formel gilt genau nur für die Strahlung des „absolut schwarzen Körpers“ (s. S. 426); trifft diese Voraussetzung nicht zu, so sind entsprechende Korrekturen anzubringen.

Im **Wanner-Pyrometer** wird die eintretende Strahlung prismatisch zerlegt, ein Rot von bestimmter Wellenlänge wird herausgeblendet und photometrisch (mittels Polarisationsvorrichtung und Analysator) mit dem Licht einer kleinen, konstant brennenden Wolframlampe verglichen.

Man eicht die Apparatur am besten, indem man die Strahlung des (langsam angeheizten) elektrischen Ofens, des schwarzen Körpers, in dem Moment mit der Strahlung des Wolframlämpchens vergleicht, wo ein im Ofen befindliches Drähtchen aus Gold (Schmelzpunkt  $1063^\circ \text{C}$ ) oder Platin (Schmelzpunkt  $1764^\circ \text{C}$ ) gerade schmilzt. Die Optik des Pyrometers ist so eingerichtet, daß man im Gesichtsfeld nebeneinander zwei senkrecht zueinander polarisierte Bilder der beiden Lichtquellen hat. Durch Drehung des Analysators aus der Nulllage um den Winkel  $\varphi$  stellt man beide Hälften des Gesichtsfeldes auf gleiche Helligkeit ein. Dann ist  $\frac{J}{J_1} = \text{tg}^2 \varphi$ . Ist eine Lichtquelle zu hell — man arbeitet am genauesten, wenn  $\varphi$  etwa  $= 45^\circ$  ist —, so schwächt man ihre Intensität in einem bekannten Verhältnis durch Vorschaltung eines geelichten Rauchglases. — Meßbereich nach oben unbegrenzt, doch nimmt die Genauigkeit mit steigender Temperatur ab.

Bei dem optischen Pyrometer von **Holborn und Kurlbaum** wird gleiche Intensität durch Veränderung der Lichtstärke der zum Vergleich dienenden Glühlampe hervorgebracht.

Man reguliert mit Hilfe eines Schleberheostaten das Licht der mit 4 Volt brennenden Lampe so ein, daß der glühende Faden auf der anvisierten glühenden Fläche verschwindet. Die Stromstärke oder -spannung wird abgelesen und nach einer Eich-tabelle auf Temperatur umgerechnet. Bei dem nach diesem Prinzip arbeitenden „Pyropto“ (**Hartmann u. Braun**) sind Fernrohr und Spannungs-

messer zu einem handlichen Meßapparat vereinigt; die Skala umfaßt 700°–1500° oder (mit Rauchglas) 1400°–3500° C.

Ist das Pyrometer mit dem schwarzen Körper geeicht, so ist eine entsprechende Korrektur erforderlich, wenn der zu messende Körper nicht „schwarz“ ist (s. S. 426).

5. Elektrische Widerstandspyrometer bestimmen den mit der Temperatur zunehmenden elektrischen Widerstand einer auf ein Glimmerkruz oder ein Kreuz aus Berliner Hartbrandporzellan aufgewickelten Platinspirale mit Zuleitungen aus Feinsilber. Meßbereich von –200 bis +900°. Eichung bei 0°, 100° und dem Siedepunkt des Schwefels 444·5° + 0·0908 (p – 760), eventuell noch dem Schmelzpunkt von Cadmium (320·9°), Antimon (630°).

Arbeitet man unter 0°, so ist die Eichung mit schmelzendem Quecksilber (– 38·85°) zu empfehlen. Das Platinwiderstandsthermometer ist die Grundlage der Temperaturskala der Reichsanstalt.

6. Thermoelektrisches Pyrometer von Le Chatelier besteht aus zwei 0·6 mm starken, etwa 500 mm langen Drähten, von denen der eine aus völlig reinem Platin, der andere aus einer Legierung von 90 Prozent Platin und 10 Prozent Rhodium besteht. Beide sind am Ende zu einer kleinen Kugel zusammengeschmolzen. Die Drähte sind durch Porzellan- oder Quarzröhren voneinander isoliert und gegen Einwirkungen der Heizgase u. dgl. geschützt, die Enden des Thermoelements sind durch Kupferdrähte mit dem Millivoltmeter verbunden.

Beim Erhitzen der Lötstelle entsteht eine Potentialdifferenz, deren Größe am Millivoltmeter gemessen wird. Die den Millivolt entsprechenden Temperaturen sind durch Vergleich mit einem Luftthermometer ermittelt worden. Nach den Wärmetabellen der PTB wird die elektromotorische Kraft E des Platin-Platinrhodium-Elementes ausgedrückt durch

$$E = - 310 + 8·084 t + 0·00172 t^2,$$

wo E die elektromotorische Kraft in Millivolt bedeutet und die zweite Lötstelle (bzw. die beiden Kupferlötstellen) auf 0° gehalten sind.

t °C	E	t °C	E	t °C	E	t °C	E
800	2·29	700	6·23	1100	10·72	1400	14·26
400	3·21	800	7·31	1200	11·89	1500	15·45
500	4·17	900	8·43	1300	13·07	1600	16·63
600	5·18	1000	9·56				

Für Temperaturen über 1500° (bis zu 2100°) dient das Thermoelement von Heraeus, welches aus einem Draht von reinem Iridium und einem aus einer Legierung von 90 Teilen Iridium und 10 Teilen Ruthenium besteht, aber nur kleine Potentialdifferenzen gibt (1500° 3·68, 1800° 4·19 Millivolt). Für niedrigere Temperaturen kann man andere Metalle benutzen, z. B. Kupfer/Konstantan oder

Eisen-Konstantan (für  $-190$  bis  $+600^{\circ}$  bzw.  $900^{\circ}$ ), die pro Grad mehr Spannung geben. Das Paar Konstantan/Nickelin gibt fast die gleichen Werte wie Kupfer/Konstantan, ändert aber seinen Widerstand nicht mit der Temperatur.

$^{\circ}\text{C}$	Konstantan-Kupfer E	Konstantan-Eisen E	$^{\circ}\text{C}$	Konstantan-Kupfer E	Konstantan-Eisen E
$-185$	5.0	7.5	$+200$	8.8	10.5
$-80$	2.7	3.8	$+300$	14.1	15.8
0	0	0	$+400$	19.9	21.2
$+100$	4.1	5.2	$+500$	26.8	26.6
			$+600$	—	32.1

Bis etwa  $1000^{\circ}$  haben sich Nichrom-Eisen-Elemente (in red. Atmosphäre) für Dauerbetrieb bewährt; jedes Element muß durch Vergleich mit dem Pt/PtIr-Element geeicht werden.

7. Das Pyrometer Ch. Féry ist eine Vereinigung von optischem und thermoelektrischem Pyrometer. Es beruht auf dem Gesetz von Stefan (und Boltzmann): Die ausgestrahlte Wärmemenge eines absolut schwarzen Körpers ist der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional. Das Instrument besteht aus einem Fernrohr mit bikonvexem Okular aus Flußspat. Im Innern befindet sich ein Fadenkreuz aus sehr feinem Eisen- bzw. Konstantan ( $40\text{ Ni} + 60\text{ Cu}$ )-Draht, dessen Enden an ein Galvanometer angeschlossen sind. Meßbereich  $900$  bis  $1800^{\circ}$ . Neuere genauere Konstruktionen mit empfindlicheren Thermoelementen von Dr. Haase, Hartmann u. Braun und Siemens u. Halske.

#### 8. Fixpunkte zum Eichen von Thermometern aller Art.

(Sm = Schmelzpunkt; Er = Erstarrungspunkt; Kp = Siedepunkt bei  $760\text{ mm}$ ; Uwp. = Umwandlungspunkt).

Kp $\text{H}^{\circ}$	$-252.8^{\circ}$	Kp Naphthalin	$+217.76$
„ $\text{O}^{\circ}$	$-183.0^{\circ}$	„ Benzophenon	$+305.9$
Sm, Er $\text{CS}^{\circ}$	$-112.0^{\circ}$	Sm, Er Cd	$+320.9$
Kp <sup>1)</sup> $\text{CO}^{\circ}$	$-78.5^{\circ}$	„ „ Zn	$+419.4$
Sm, Er $\text{CHCl}^{\circ}$	$-63.7$	Kp S	$+444.55$
„ „ Hg	$-38.89$	Sm, Er Sb	$+630$
„ „ $\text{H}^{\circ}\text{O}$	$\pm 0.00..$	„ „ Ag	$+960.5$
Uwp $\text{Na}^{\circ}\text{SO}^{\circ}\cdot 10\text{H}^{\circ}\text{O}$	$+32.38^{\circ}$	„ „ Au	$+1063$
Kp $\text{H}^{\circ}\text{O}$	$+100.00..$	„ „ Pd	$+1557$
Sm, Er Sn	$+231.84$	„ „ Pt	$+1772$

<sup>1)</sup> Richtiger Sublimationspunkt.

## 10. Änderung des Aggregatzustandes.

### Erläuterungen.

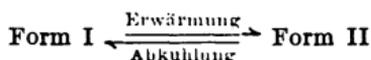
#### (36) Schmelzen und Erstarren. (Kpl. 1934.)

Bei einheitlichen Stoffen liegen *Schmelz- und Erstarzungspunkt* (Smp., Ep.) bei derselben Temperatur. Das bei organischen Stoffen meist verwendete Verfahren zur Schmelzpunktbestimmung (Kapillare mit wenig Stoff an der Thermometerkugel, langsame Erhitzung mit Röhren in Wasser, Paraffinöl, Schwefelsäure,  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ -Schmelze) liefert den Smp. nur auf  $\sim 0,2^\circ$  genau. Wegen der abweichenden Temperatur des herausragenden Hg-Fadens ist eine Korrektur (Tab. 34) anzubringen, oder man benutzt kurze Thermometer mit vollständig ins Bad eintauchender Skala. Zur genauen Smp.-Bestimmung ist eine größere Stoffmenge erforderlich. Man schmelzt sie im Reagensglas mit eingetauchtem Thermometer teilweise ein, bringt dann das Glas in ein Bad, dessen Temperatur wenig unter dem (vorläufig ermittelten) Smp. liegt und bestimmt den zeitlichen Verlauf des Thermometerganges. Beim Ep. bleibt die Temperatur (wegen positiver Erstarrungswärme) längere Zeit konstant. Ein Gerät zur Bestimmung von Ep. ist S. 177 abgebildet; es dient auch zur Bestimmung von Uwpp. sowie des Ep. von Lösungen. Dort findet man auch Angaben über „Unterkühlung“. Für sehr hoch oder sehr tief schmelzende Stoffe benutzt man die S. 140f. beschriebenen Temperaturmeßgeräte. Ist der zu untersuchende Stoff (in einem Kältebad oder Ofen) auch durch Spiegel oder Schaulöcher nicht unmittelbar sichtbar zu machen, so muß Eintritt des Schmelzens oder Erstarrens durch besondere Vorrichtungen (meist mit elektrisch betätigter Meldung) kenntlich gemacht werden.

Über Schmelzen nicht einheitlicher Stoffe siehe Molekulargewichtsbestimmung (III, S. 175) und Metallographie III, S. 572). Daten für Schmelzpunkte s. II, Tab. 1 und 2.

#### (37) Umwandlungen: Dimorphie, Polymorphie. (Kpl. 1935.)

Viele feste Stoffe können in zwei oder mehr Krystallformen auftreten. Erfolgen die Übergänge



bei einer bestimmten Temp.  $t^\circ$  (Umwandlungspunkt, Uwp.), so ist I unterhalb, II oberhalb  $t^\circ$  stabil (Enantiotropie; Beispiel:

$\text{Sr}_{11} \rightleftharpoons \text{S}_{\text{mon}}$ ,  $\text{HgJ}^3 (\text{rot}) \rightleftharpoons \text{HgJ}^3 (\text{gelb})$ ,  $\alpha (\beta)\text{-Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe}$ ). Geht aber bei allen Temp. (bis zum Schmelzpunkt) II freiwillig in I über, während eine Umwandlung von I in II nicht stattfindet, so ist I gegen II immer stabil (Monotropie; Beispiele: Diamant  $\rightarrow$  Graphit; Aragonit  $\rightarrow$  Calcit; Markasit ( $\text{FeS}^2$ )  $\rightarrow$  Pyrit). In Fig. 1 sind die

Dampfdrucke zweier fester Formen (I, II) und der Schmelze (S) dimorpher Stoffe dargestellt (instabile Kurventelle gestrichelt). Kurvenlage a entspricht Enantiotropie, Lage b der Monotropie; bei b ist der Uwp. und damit das Stabilitätsgebiet von II nicht erreichbar, weil vorher (bei Sm. I oder Sm. II) Schmelzen eintritt. In Tab. 1, Band II finden sich zahlreiche Beispiele enantiotroper und monotroper Elemente und Verbindungen. — Umwandlungspunkte lassen sich mit dem Thermometer ähnlich wie Schmelzpunkte bestimmen, weil bei der Umwandlung eine Wärmetönung

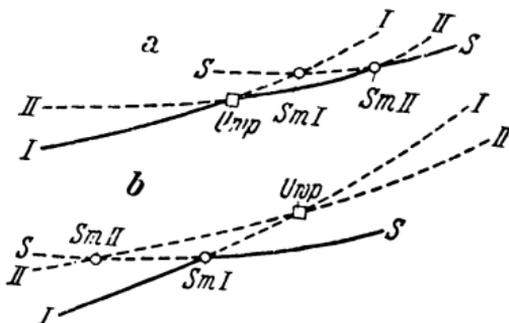


Fig. 1. Dampfdrucke dimorpher Stoffe.

(Umwandlungswärme) (Teil III, S. 364) auftritt; sie lassen sich auch feststellen, wenn man irgendeine Eigenschaft, die sich beim Uwp. un stetig ändert (Länge, Volumen, Leitvermögen) in einem größeren Temperaturgebiet verfolgt.

### (38) Sieden und Verdampfen. (Kpl. 1934.)

Zur *Bestimmung des Siedepunktes* wird die Flüssigkeit in einem Kölbchen mit Thermometer (Kugel im Dampfraum) und auf- oder absteigendem Kühler bei bekanntem Außendruck gekocht. Besser ist es, das Thermometer in einen wärmeisolierten Aufsatz zu bringen, in dem es vor Strahlung sowie verspritzenden oder kondensierten Tropfen geschützt ist. Für sehr kleine Flüssigkeitsmengen wird ein Kölbchen (Fig. 2) an einem Thermometer befestigt (wie eine Smp.-Kapillare) und mit diesem im geeigneten Bade erhitzt; stetig entweichender Dampfstrom entspricht dem Sdp. Genauere Sdp.-Bestimmungen erfolgen in den Geräten zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Sdp.-Methode (S. 172). Daten für Elemente und Verbindungen s. II, Tab. 1 und 2, für Lösungen III, Tab. 58.



Fig. 2.

Der *Dampfdruck* kann statisch oder dynamisch bestimmt werden. Für statische Messungen dient ein Gerät, das schematisch in Fig. 3 dargestellt ist. Kolben A mit Flüssigkeit ist mit dem Manometer

M verbunden und kann durch H völlig entlüftet werden. Nach Abschluß von H wird A im Bad B auf konstante Temperatur erhitzt und der Druck an M abgelesen. Natürlich kann statt des geschlossenen auch ein entsprechend langes offenes oder irgendein anderes Manometer verwendet werden. Das gebräuchliche dynamische Verfahren ist nichts anderes als die Bestimmung von Sdp. bei verschiedenen Drucken. Für sehr kleine Dampfdrucke (insbesondere auch für Dissoziationsdrucke) benutzt man das Mitführungsverfahren. Eine bekannte Gasmenge wird langsam (damit Sättigung erreicht wird) durch oder über das bei konstanter Temperatur befindliche Untersuchungsobjekt geführt und dessen verdampfte Menge durch Gewichtsverlust oder Auffangen festgestellt. Hieraus ist der Dampfdruck berechenbar. Dampfdrucktabellen s. S. 156 f.; Dissoziationsspannungen s. S. 261.

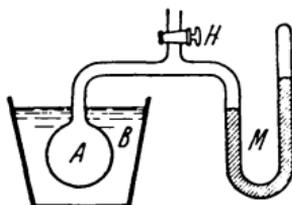


Fig. 3.

### (39) Löslichkeit. (Kpl. 1935.)

(Siehe die Tabellen Teil II, S. 253–291.)

1. Gase sind ineinander bei allen Drucken und allen Temperaturen unbeschränkt löslich; bei der Mischung von Gasen tritt, abgesehen von der Verdünnung durch das andere Gas, keine Änderung der Eigenschaften ein, vorausgesetzt natürlich, daß keine chemische Verbindung gebildet wird. Bei idealen Gasen tritt auch keine Volum-, Druck- oder Temperaturänderung ein. Jedes Gas übt einen Druck aus, als ob es den gesamten Raum allein ausfüllte (Partialdruck); der Gesamtdruck setzt sich aus der Summe der Partialdrucke zusammen (Gesetz von Dalton).

2. Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten. — Ein Gas löst sich in einer Flüssigkeit, vorausgesetzt, daß beim Lösen keine chemische Verbindung gebildet wird, bei jeder Temperatur und jedem Druck in einem bestimmten Verhältnis auf, das unter den betr. Bedingungen für Gas und Flüssigkeit eine Konstante ist („Absorptionskoeffizient“, „Löslichkeitskoeffizient“ s. Teil II, S. 253).

Die Löslichkeit nimmt meist mit steigender Temperatur erheblich ab, die Lösung erfolgt also unter Wärmeabgabe, vgl. HCl, NH<sup>3</sup>, SO<sup>2</sup> in Wasser. Die von einem Volumen Flüssigkeit gelöste Anzahl Mole Gas steigt dem Druck proportional an; da aber bei idealen Gasen die Anzahl der Mole Gas in einem Volumen ebenfalls dem Druck proportional ist, ändert sich das von einem Volumen Flüssigkeit absorbierte Gasvolumen mit dem Drucke nicht (Gesetz von Henry-Dalton). Man kann das Gesetz auch formulieren: die Konzentration des Gases im Gasraum und in der Lösung sind einander proportional, so daß es ein Spezialfall des Verteilungsgesetzes (s. u.) wird.

3. Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten. Es gibt Flüssigkeiten, die unter allen Umstände unbeschränkt ineinander löslich sind, z. B. Alkohol und Wasser, während andere eine beschränkte Mischbarkeit haben. Diese zeigen „Entmischung“- oder kritische Lösungstemperaturen, die das Gebiet der vollkommenen Mischbarkeit nach oben oder nach unten hin begrenzen; meist handelt es sich um obere kritische Lösungstemperaturen. Sinkt die Temperatur unter jene Grenze, so entstehen aus der homogenen Lösung zwei Phasen, anfangs unter Trübung, später unter deutlicher Bildung von zwei Schichten. Eine untere kritische Lösungstemperatur ist seltener beobachtet. Die beiden Schichten sind Gemische aus beiden Flüssigkeiten, doch überwiegt in der oberen die spezifisch leichtere, in der unteren die schwerere Flüssigkeit. Beim kritischen Punkt wird die Zusammensetzung der beiden Schichten identisch. Ist die eine der beiden begrenzt mischbaren Flüssigkeiten Wasser, so steigt die Löslichkeit fast durchweg mit steigender Temperatur (obere Entmischungstemperatur), das Inlöslichwerden erfolgt also unter Wärmebindung.

Die Mischung zweier Flüssigkeiten ist häufig von einer Volumverminderung (Kontraktion) begleitet. Zwei unbeschränkt miteinander mischbare Flüssigkeiten können sich entmischen, wenn man einen dritten Stoff zusetzt, der in den beiden Flüssigkeiten verschieden löslich ist (Aussalzen, z. B. von Alkohol aus Gemischen mit Wasser durch Pottasche); beide auf diese Weise entstehende Schichten enthalten alle drei Stoffe, wenn auch in sehr verschiedenen Mengen.

4. Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten. Jeder feste Stoff hat in jedem Lösungsmittel bei gegebener Temperatur eine bestimmte Löslichkeit. Auch die im analytischen Sinne gewöhnlich als unlöslich bezeichneten Stoffe (Silberhalogenide,  $\text{BaSO}_4$ , Schwermetalle) haben eine kleine Löslichkeit, deren Nachweis und Bestimmung allerdings vielfach nur mit besonderen (physikochemischen) Hilfsmitteln möglich ist.

Die Löslichkeit eines jeden Stoffes ist, von sehr wenigen Ausnahmen abgesehen, von der Temperatur abhängig; meistens wächst sie mit steigender Temperatur; in diesem Falle ist die (letzte) Lösungswärme negativ, d. h. bei der Lösung wird Wärme gebunden. Nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab, so wird bei der Auflösung Wärme entwickelt. Der genaue Zusammenhang zwischen Lösungswärme und Temp.-Koeffizient der Löslichkeit ist S. 338 behandelt.

Die in wässrigen Lösungen auftretenden Erscheinungen sind in Teil II, S. 265 f. an einem typischen Beispiel (Natriumsulfat) dargelegt (Zu- und Abnahme der Löslichkeit mit der Temperatur, Gleichgewichtstemperaturen, stabile und labile Systeme). Es sei nochmals betont, daß man aus dem Auftreten von verschiedenen „Bodenkörpern“ nichts über die Vorgänge innerhalb der Lösung aussagen kann, daß dazu vielmehr physikalische Untersuchungen der Lösung notwendig sind. Nach neueren Untersuchungen dieser Art nimmt man eine z. T. sehr weitgehende Hydratation oder Solvatation der gelösten Partikel, namentlich der Ionen, an; doch

erfolgt die Bildung von Hydraten oder Solvaten nicht, wie früher wohl angenommen wurde, sprunghafte, sondern stetig.

Die Löslichkeit fester Stoffe ist vom Druck wenig abhängig. Erfolgt die Lösung unter Volumabnahme (was meistens der Fall ist), so nimmt die Löslichkeit mit steigendem Druck zu und umgekehrt (Gesetz von Braun-Le Chatelier), doch sind die Wirkungen gering und in der Praxis zu vernachlässigen.

Der Vorgang der Auflösung hat mit der Verdampfung viele Ähnlichkeit. Jeder Stoff hat einen bestimmten Lösungsdruck entsprechend dem Dampfdruck. Kommt ein fester Stoff mit Lösungsmittel in Berührung, so gehen nach und nach seine Molekeln in dieses über. Ähnlich wie Gastelchen sind auch die gelösten Molekeln freibeweglich, woraus sich Diffusionsvermögen und osmotischer Druck (S. 171) erklären; der letzte nimmt mit der Zahl der gelösten Molekeln zu und wenn er so groß geworden ist wie der Lösungsdruck, so gehen in der Zeiteinheit ebensoviel Molekeln in Lösung, wie sich wieder abscheiden, d. h. es ist Lösungsgleichgewicht vorhanden, oder die Lösung ist gesättigt.

Die Auflösungsgeschwindigkeit ( $dc/dt$ ) ist abhängig von der Oberfläche ( $O$ ) des festen Stoffes und von dem Unterschied zwischen Sättigungskonzentration ( $c_s$ ) und Konzentration  $c$  zur Zeit  $t$ , also  $dc/dt = kO(c_s - c)$ ; diese mehrfach bestätigte Gleichung wird dadurch gedeutet, daß an der Oberfläche des festen Stoffes sich schnell eine sehr dünne Schicht gesättigter Lösung bildet, aus der die gelösten Molekeln durch Diffusion in das übrige Lösungsmittel übergehen. Die Auflösungsgeschwindigkeit wäre demnach durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt; auch dies hat sich in mehreren Fällen bestätigen lassen.

Gesättigte Lösungen sind bei gegebener Temperatur nur dann vollständig bestimmt, wenn der feste Stoff (Bodenkörper), mit dem sie im Gleichgewicht stehen, genau angegeben ist; vgl. die Verhältnisse bei den Hydraten des  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ , Teil II, S. 265. Bei Benutzung der Löslichkeitstabellen ist hierauf stets Rücksicht zu nehmen.

Übersättigte Lösungen enthalten mehr gelösten Stoff als die bei derselben Temperatur gesättigte Lösung. Bei einem Stoff, dessen Löslichkeit mit der Temperatur steigt, erhält man übersättigte

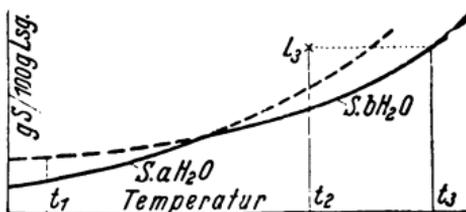


Fig. 4.

Lösung, indem man eine bei hoher Temp. hergestellte gesättigte Lösung (ohne Bodenkörper!) schnell abkühlt. Vermeidet man Zutritt von Krystallteilen (Staub) und heftige Bewegungen der Flüssigkeit, so kann die zum Gleichgewicht führende freiwillige Krystallisation Stunden, Tage, bisweilen auch viele Monate ausbleiben. Bei Stoffen, die mehrere Hydrate bilden, oder die in verschiedenen Formarten auftreten, muß angegeben werden, in bezug

auf welchen Bodenkörper Übersättigung besteht (Fig. 4). Ein bei  $t_1^0$  mit dem Salz  $S \cdot b H^2O$  gesättigte Lösung ist für  $S \cdot a H^2O$  übersättigt; eine bei  $t_2^0$  an  $S \cdot a H^2O$  gesättigte Lösung ist an  $S \cdot b H^2O$  übersättigt; eine an  $S \cdot b H^2O$  bei  $t_3^0$  gesättigte Lösung, die (ohne Bodenkörper) auf  $t_2^0$  abgekühlt wird ( $L_2$ ), ist in bezug auf beide Hydrate übersättigt. Mangelhafte Beachtung dieser Verhältnisse und ungenügende Beseitigung von Übersättigungserscheinungen sind vielfach Ursache unrichtiger Löslichkeitsbestimmungen.

**Löslichkeit mehrerer Stoffe.** Wird in der an A gesättigten Lösung ein zweiter Stoff B bis zur Sättigung gelöst, so ist in der Regel der Gehalt der Lösung an A und an B ein anderer als bei den einzeln gesättigten Lösungen. Es findet *Löslichkeitsbeeinflussung* statt, insbesondere wenn A und B miteinander Verbindungen (Doppelsalze, Komplexverbindungen) oder Mischkristalle bilden. Für jeden der Stoffe in der Mischlösung kann eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Löslichkeit (gegenüber der Einzelslösung) eintreten. Der besonders wichtige Fall von Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion ist unter Thermodynamik starker Elektrolyte, S. 477 näher behandelt. In den Löslichkeitstabellen Teil II, S. 253 sind Fälle von Löslichkeitsbeeinflussung angeführt (Nr. 52, 59, 60, 65, 69, 70, 71, 72, 76, 78, 81, 84, 88, 89, 95, 100, 101, 125, 156, 157).

**5. Verteilungssatz.** Bringt man einen Stoff A mit 2 miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln  $L_1, L_2$  zusammen, oder schüttelt man die Lösung von A in  $L_1$  mit  $L_2$ , so verteilt sich A zwischen  $L_1$  und  $L_2$  in einem bestimmten Verhältnis. Hat A in  $L_1$  und  $L_2$  dasselbe Mol.-Gewicht, so gilt: Verteilungsquotient  $V = \text{Konz. von A in } L_1 / \text{Konz. von A in } L_2 = c_1/c_2 = \text{Konst.}^1)$ .  $V$  ist mit der Temperatur veränderlich; die absolute Menge des gelösten Stoffes ist — solange verdünnte Lösungen in Frage kommen — ohne Bedeutung. Wenn aber das Mol.-Gew. des gelösten Stoffes in den beiden Lösungsmitteln nicht dasselbe ist, so treten die Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  nicht mehr in erster Potenz in den Verteilungskoeffizienten ein. Benzoesäure löst sich in Wasser in einfachen Molekeln (B; von der Dissoziation abgesehen), in Benzol in Doppelmolekeln ( $B_2$ ); ihr Verteilungsquotient zeigt experimentell für  $c_1/\sqrt{c_2}$  Konstanz.

[In der Benzollösung gilt  $B + B = B_2$ , also nach dem M W G  $c_B^2/c_{B_2} = k$  oder  $c_B = \sqrt{k c_{B_2}}$ . Für die einfachen Molekeln in beiden Lösungsmitteln folgt dann

$c(\text{Wasser})/c(\text{Benzol}) = c_B(\text{Wasser})/\sqrt{k c_{B_2}(\text{Benzol})} = \text{Konst.}$ , also die bereits angegebene Formel, wenn  $c_B(\text{Benzol}) \ll c_{B_2}(\text{Benzol})$ .]

<sup>1)</sup> Es wird oft allgemein angegeben, daß  $V = c_1/c_2 = \text{Löslichkeit von A in } L_1 / \text{Löslichkeit von A in } L_2$ ; dies trifft in Einzelfällen mehr oder weniger genau zu; vielfach sind sehr große Abweichungen vorhanden, die mit der wechselseitigen Löslichkeit von  $L_1$  und  $L_2$  sowie mit Solvation zusammenhängen dürften.

Wenn ein gelöster Stoff mehrere Molekelarten liefert wie Benzoesäure im Beispiel), so gilt für jede derselben der einfache Verteilungssatz. Wenn mehrere Stoffe zwischen zwei Lösungsmitteln verteilt werden, so gilt für jede einzelne Molekelgattung — unabhängig von den sonstigen Lösungsgenossen — der Verteilungssatz  $c_1/c_2 = \text{Konst.}$

Der Verteilungssatz ist wichtig für das analytisch und präparativ viel verwendete „Ausschütteln“ wässriger Lösungen mit organischen Lösungsmitteln; er zeigt unmittelbar, daß einmaliges Ausschütteln nur bei besonders günstigem Verteilungsverhältnis zum Ziele führt, wobei möglichst konzentrierte wässrige Lösung und viel organisches Lösungsmittel zu verwenden sind.

Feste Lösungen (Mischkrystalle) kennt man bei fast allen Stoffgruppen; sie spielen eine besonders wichtige Rolle bei Legierungen und Mineralien. Es gibt Stoffpaare, die unbegrenzte, und solche, die begrenzte Mischbarkeit besitzen; bei den letzteren steigt durchweg mit zunehmender Temperatur auch die Mischbarkeit. Die Verhältnisse bei der Abscheidung von Mischkrystallen aus binären Schmelzen sind bei „Metallographie“ (III, S. 570) genauer geschildert. Ebenso wie aus Schmelzen können sich aus Lösungen Mischkrystalle abscheiden, z. B. aus Al-Cr-Alaunlösungen, oder beim Fällen einer HCl-HBr-Lösung mit Ag. Mischkrystalle entstehen auch durch unmittelbare Diffusion, so etwa, wenn Eisen in Berührung mit Kohlenstoff oder Wolfram so hoch erhitzt wird, daß die Teilchen der festen Stoffe merklich Beweglichkeit (Platzwechselgeschwindigkeit) erlangen; es diffundiert dann C oder W in das Eisen (Zementation).

Löslichkeit von Gasen in festen Stoffen. Alle festen Stoffe vermögen an ihren Oberflächen Gase zu verdichten; der Vorgang wird als Adsorption bezeichnet. Die adsorbierte Gasmenge ist im allgemeinen um so größer, je höher der Siedepunkt des Gases und je größer die Oberfläche des festen Stoffes; bei stark porigen Stoffen (Aktivkohle, Silicagel, pyrophore Metalle) erreichen die adsorbierten Gasmengen erhebliche Werte. Viel seltener als Adsorption beobachtet man echte Gaslöslichkeit (die nicht auf die Oberfläche der Teilchen beschränkt ist). Bekannt ist die starke Löslichkeit von H in Pd, aber auch andere Metalle können H, N, O, CO, CO<sup>2</sup> usw. zum Teil in beträchtlichen Mengen lösen, was für ihre technische Verarbeitung vielfach nachteilig ist. Die elementaren Gase werden von den Metallen meist in Form von Atomen gelöst.

### *Tabellen.*

**Schmelz-, Siede- und Umwandlungspunkte der Elemente und anorganischen Verbindungen s. Teil II, Tab. (1).**

**Schmelz- und Siedepunkte der organischen Verbindungen s. Teil II Tab. (2).**

**(40) Gefrierpunkte wässriger Lösungen.** (Kpl. 1934.)

P = g wasserfreie Substanz in 100 g Wasser Δt° = Gefrierpunkt der Lösung vom Gehalt P. Alle Δt-Werte sind negativ zu nehmen.

*Anorganische Stoffe.*

P	Δt°	P	Δt°	P	Δt°	P	Δt°
<b>Elemente,</b>		<b>HNO<sup>3</sup></b>		<b>Na<sup>+</sup>SO<sup>4</sup></b>		0.4905	0.1403
<b>Nicht-</b>		0.0628	0.0359	0.0673	0.0241	0.9054	0.3003
<b>elektrolyte</b>		0.1600	0.0908	0.1471	0.0512	1.3035	0.4226
<b>Chlor, Cl<sup>+</sup></b>		0.4560	0.255	0.3157	0.1068	2.3660	0.7319
0.1213	0.0683	0.8967	0.493	0.7028	0.2268	<b>K<sup>+</sup>HPO<sup>4</sup></b>	
0.1916	0.0998	1.792	0.981	1.4267	0.4365	0.498	0.141
0.3819	0.1669	2.396	1.318	2.836	0.8112	0.988	0.270
<b>Brom, Br<sup>+</sup></b>		3.380	1.870	<b>NaNO<sup>3</sup></b>		2.230	0.584
0.1034	0.0130	4.437	2.482	0.1970	0.0817	<b>K<sup>+</sup>CO<sup>3</sup></b>	
0.2717	0.0325	<b>H<sup>+</sup>PO<sup>4</sup></b>		0.3020	0.1249	5.95	1.90
0.6219	0.0730	1.240	0.304	0.8493	0.3412	23.7	8.25
1.779	0.2080	3.60	0.790	1.620	0.6318	38.2	16.7
<b>H<sup>+</sup>O<sup>3</sup></b>		5.154	1.154	2.610	0.9956	<b>NH<sup>+</sup>Cl</b>	
0.228	0.123	<b>Basen</b>		0.0377	0.0184	0.2195	0.139
0.445	0.243	<b>NaOH</b>		0.0765	0.0367	1.402	0.889
0.675	0.371	0.0802	0.0691	0.1555	0.0741	2.900	1.845
1.060	0.576	0.2005	0.1727	0.222	0.1077	5.633	3.510
1.657	0.907	0.4009	0.3414	0.737	0.340	<b>(NH<sup>+</sup>)<sup>+</sup>SO<sup>4</sup></b>	
2.319	1.268	0.8013	0.6814	0.929	0.425	8.322	2.265
3.017	1.631	<b>KOH</b>		1.584	0.716	11.85	3.32
<b>Säuren</b>		0.01976	0.0127	3.147	1.398	20.0	5.45
<b>HCl</b>		0.04325	0.0277	<b>KBr</b>		<b>AgNO<sup>3</sup></b>	
0.0182	0.0182	0.1124	0.0689	0.3027	0.0902	0.3928	0.0813
0.0365	0.0360	0.1251	0.6860	0.9102	0.2639	0.6378	0.1310
0.0729	0.0714	<b>NH<sup>+</sup>OH</b>		1.8176	0.5216	1.2037	0.2402
0.3034	0.2934	0.10	0.056	3.621	1.022	2.3925	0.4615
0.7293	0.7064	0.20	0.113	<b>KJ</b>		<b>CuCl<sup>+</sup></b>	
1.4885	1.4738	0.25	0.143	1.081	0.227	0.4708	0.171
2.5076	2.5790	<b>Salze</b>		5.032	1.042	1.798	0.643
3.7646	4.0721	<b>NaCl</b>		10.226	2.084	4.546	1.662
<b>H<sup>+</sup>SO<sup>4</sup></b>		0.0105	0.0064	<b>K<sup>+</sup>SO<sup>4</sup></b>		<b>CuSO<sup>4</sup></b>	
0.0129	0.00699	0.0205	0.0127	0.0335	0.0103	0.0340	0.00691
0.0227	0.01193	0.0374	0.0234	0.1356	0.0318	0.1065	0.01859
0.0750	0.03697	0.0560	0.0346	0.1916	0.0547	0.2336	0.03791
0.1090	0.05222	0.1208	0.0736	0.4545	0.1241	0.659	0.096
0.2159	0.09874	0.2406	0.1453	2.117	0.5120	1.597	0.212
0.3063	0.1359	0.4887	0.2897	<b>KNO<sup>3</sup></b>			
0.5313	0.2248	1.479	0.8615	0.0448	0.0161		
1.0315	0.4193			0.1582	0.0558		
1.2575	0.5075						

P	$\Delta t^\circ$	P	$\Delta t^\circ$	P	$\Delta t^\circ$	P	$\Delta t^\circ$
<b>CaCl<sup>2</sup></b>		0-2379	0-0577	<b>MgSO<sup>4</sup></b>		0-2246	0-0370
0-1111	0-0513	2-3659	0-5319	0-0287	0-00738	2-063	0-285
0-5580	0-2437	<b>Ba(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup></b>		0-0644	0-01595	<b>CdCl<sub>2</sub></b>	
1-117	0-4823	0-0416	0-00837	0-1577	0-03615	0-2860	0-0743
5-635	2-605	0-1518	0-02942	0-5833	0-1182	0-8194	0-1822
8-51	4-21	0-4735	0-08692	2-661	0-4566	1-4684	0-3000
<b>Ca(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup></b>		1-0064	0-1749	5-994	1-006	<b>CdJ<sup>2</sup></b>	
0-476	0-126	<b>MgCl<sup>2</sup></b>		<b>ZnCl<sup>2</sup></b>		0-3809	0-0357
1-986	0-551	0-535	0-282	0-2712	0-101	0-7728	0-0673
7-845	2-182	1-123	0-580	1-119	0-406	1-714	0-1267
<b>BaCl<sup>2</sup></b>		2-148	1-127	4-408	1-629	<b>Pb(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup></b>	
0-0182	0-0046	4-227	2-344	<b>ZnSO<sup>4</sup></b>		0-0398	0-00638
0-0569	0-0144	7-532	4-721	0-01746	0-0035	0-0928	0-01449
				0-08333	0-01499	0-1844	0-02770
						0-5749	0-0815

**Organische Stoffe.**

Methyl- alkohol	Glycerin	Rohrzucker	Essigsäure
0-0230	0-1841	0-0482	0-01805
0-0460	0-9280	0-3414	0-06014
0-1332	2-042	0-6878	0-2122
0-3247	4-362	3-596	0-5709
0-595	9-054	9-718	1-659
0-9319			6-956
2-418			
5-014			
3-105			
	Mannit	Harnstoff	Oxalsäure
	0-0860	0-00643	0-1805
	0-4095	0-02490	0-2396
	0-9178	0-11224	0-398
	2-180		0-6098
			0-9056
			1-958

**Molekulare Gefrierpunktserniedrigungen verschiedener Salze für abgerundete Äquivalent-Normalitäten (g-Aeq. in 1000 g H<sup>2</sup>O).**  
Kritische Zusammenstellung von Noyes und Falk.

	0-005	0-010	0-020	0-050	0-100	0-200	0-300
HCl	3-700	3-669	3-637	3-591	3-555	—	—
LiCl	3-612	3-598	3-582	3-553	3-525	—	—
NaCl	3-629	3-600	3-568	3-516	3-478	3-424	3-396
KCl	3-648	3-610	3-564	3-502	3-451	3-394	3-359
NH <sup>4</sup> Cl	3-617	3-582	3-544	3-489	3-442	3-392	3-362
MgCl <sup>2</sup>	—	—	5-144	5-032	4-974	4-938	—
CaCl <sup>2</sup>	—	—	5-112	4-966	4-886	4-832	4-810
BaCl <sup>2</sup>	5-196	5-120	5-034	4-900	4-784	4-660	4-588
ZnCl <sup>2</sup>	5-412	5-286	5-148	4-954	4-792	4-620	—
CdCl <sup>2</sup>	—	4-796	4-710	4-420	4-104	3-852	—
CdJ <sup>2</sup>	—	4-062	3-864	3-344	2-694	2-266	—
HNO <sup>3</sup>	3-667	3-642	3-609	3-552	3-524	3-478	—

	0-005	0-010	0-020	0-050	0-100	0-200	0-300
NaNO <sup>3</sup> .....	—	3-536	3-502	3-446	3-393	3-329	—
KNO <sup>3</sup> .....	—	3-532	3-493	3-411	3-303	3-168	—
NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup> .....	—	3-572	3-555	3-470	3-396	3-296	—
Pb(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> .....	5-164	5-016	4-844	4-548	4-270	3-960	3-756
Cd(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> .....	5-380	5-278	5-204	5-154	5-140	—	—
KJO <sup>2</sup> .....	3-606	3-555	3-497	3-397	3-274	—	—
KMnO <sup>4</sup> .....	3-600	3-570	3-554	—	—	—	—
H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	5-052	4-814	4-584	4-300	4-112	3-940	3-852
K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	5-308	5-198	5-040	4-776	4-561	4-324	4-162
MgSO <sup>4</sup> .....	3-148	3-006	2-854	2-638	2-460	2-270	2-158
CuSO <sup>4</sup> .....	3-080	2-916	2-744	2-496	—	—	—
ZnSO <sup>4</sup> .....	3-094	2-940	2-766	—	—	—	—
CdSO <sup>4</sup> .....	3-080	2-916	2-744	2-496	—	—	—
NaOH .....	3-719	3-654	3-495	3-408	—	—	—
KOH .....	3-706	3-684	3-654	3-578	3-454	—	—
K <sup>2</sup> FeCy <sup>6</sup> .....	6-840	6-696	6-192	—	—	—	—
K <sup>4</sup> FeCy <sup>6</sup> .....	—	—	—	6-568	6-172	5-720	5-412

### (41) Kältemischungen. (Tiefe Temperaturen.)

(Koppel 1933.)

Da viele Salze negative Lösungswärmen besitzen (S. 338), kann man den Lösungsvorgang zur Herstellung von Kältebädern benutzen; wirksamer wird die Kühlung, wenn man nicht von Wasser und Salz, sondern von Eis oder Schnee und Salz ausgeht, weil dann zu der Wärmeabsorption durch Auflösung noch die Schmelzwärme hinzukommt. Durch Eis-Salzgemische kann man bei geeigneten Mischungsverhältnissen immer nur den kryohydratischen Punkt erreichen, bei dem Eis — Salz — gesättigte Lösung im Gleichgewicht stehen. Bei der Herstellung von Kältemischungen ist es zweckmäßig, Eis und Salz in fein gepulvertem Zustande gut durchzumischen, um eine große Berührungsfläche zu schaffen; ferner ist es erforderlich, für gute Wärmeisolation (Filzmantel, Dewargefäß) zu sorgen.

#### Kältemischung aus Wasser (Schnee) und einem Salz.

Wenn A g des Salzes mit 100 g Wasser von 10—15° gemischt werden, sinkt die Temperatur um  $\Delta t^{\circ}$  C. Werden B g Salz mit 100 g Eis oder Schnee gemischt, so sinkt die Temperatur auf den kryohydratischen Punkt (K. P.).

Salz	A	$\Delta t^{\circ}$	B	K. P.
NaCl .....	36	2-5	33	— 21-2
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	75	6-4	62	— 19
Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> · 10 H <sup>2</sup> O .....	20	6-8	9-6	— 1-2
MgSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O .....	85	8-0	51-5	— 3-9
Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> · 10 H <sup>2</sup> O .....	40	9-1	20	— 2-1
KCl .....	30	12-6	30	— 11-1
NH <sup>4</sup> Cl .....	30	18-4	25	— 15-8
NaNO <sup>3</sup> .....	75	18-5	59	— 18-5
Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> · 5 aq .....	110	18-7	67-5	— 11
CaCl <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O .....	250	23-2	143	— 55
NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup> .....	60	27-2	45	— 17-3
NH <sup>4</sup> CNS .....	133	31-2	—	—
KCNS .....	150	34-5	—	—

**Kältemischungen aus Wasser (Schnee) und zwei Salzen.**

Beim Auflösen der folgenden Salzgemische in 100 g H<sup>2</sup>O von 15° tritt Abkühlung auf t° C ein.

Salzgemisch	t° C	Salzgemisch	t° C
29 g NH <sup>4</sup> Cl + 18 g KNO <sup>3</sup>	- 10·6	82 g NH <sup>4</sup> CNS	
22 g NH <sup>4</sup> Cl + 51 g NaNO <sup>3</sup>	- 9·8	+ 15 g KNO <sup>3</sup>	- 20·4
72 g NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup>		75 g NH <sup>4</sup> CNS	
+ 60 g NaNO <sup>3</sup>	- 17	+ 48 g NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup>	- 22·7
78 g NH <sup>4</sup> CNS		139 g KCNS	
+ 59 g NaNO <sup>3</sup>	- 19·6	- 10 g NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup>	- 22·4

Beim Mischen von 100 g Schnee mit den folgenden Salzgemengen erniedrigt sich die Temperatur auf t° C:

13·5 g KNO <sup>3</sup>		32 g NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup>	
+ 26 g NH <sup>4</sup> Cl	- 17·8	+ 59 g NH <sup>4</sup> CNS	- 30·6
52 g NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup>		2 g KNO <sup>3</sup>	
+ 55 g NaNO <sup>3</sup>	- 25·8	+ 112 g KCNS	- 34·1
9 g KNO <sup>3</sup>		39·5 g NH <sup>4</sup> CNS	
+ 67 g NH <sup>4</sup> CNS	- 28·2	+ 54·5 g NaNO <sup>3</sup>	- 37·4
13 g NH <sup>4</sup> Cl + 37·5 NaNO <sup>3</sup>	- 30·7		

**Kältemischungen aus Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> · 10 H<sup>2</sup>O und Salzsäure.**

Beim Mischen von A g Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> · 10 H<sup>2</sup>O mit (100-A) g HCl-Lösung (24·5%) bei ~20° sinkt die Temperatur um Δ t° C:

A g Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> · 10 H <sup>2</sup> O =	75·4	63·9	50·4	38·1
Δ t° C =	32·8	32·5	29·8	28·1

**Kältemischungen aus Schwefelsäure und Schnee.**

Mischt man A g H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> (66%) von 0° mit (100-A) g Schnee von 0°, so sinkt die Temperatur auf t° C:

A =	47·8	42	35·7	31·0	25·8	22·1	18·8	15·6	12·6	9·9
t =	- 37	- 35	- 33	- 31	- 29	- 27	- 25	- 23	- 21	- 19

**Feste Kohlensäure**<sup>1)</sup> (im Überschuß) gibt mit den folgenden Flüssigkeiten unter Atmosphärendruck die Temperatur t° C:

(C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> ) <sup>2</sup> O	CH <sup>3</sup> Cl	PCl <sup>3</sup>	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> OH	C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> Cl	CHCl <sup>3</sup>	
t° =	- 77	- 82	- 76	- 72	- 60	- 77

Flüssige Luft hat eine Temperatur von - 193° bis - 186°, je nach Alter; durch Abpumpen des Dampfes lassen sich die Temperaturen noch wesentlich erniedrigen. Eintropfen oder Durchleiten flüssiger Luft durch geeignete Flüssigkeiten (Pentan) liefert Kältebäder mit beliebig abstufbarer Temperatur.

<sup>1)</sup> Festes CO<sup>2</sup> (Trockeneis) ist jetzt käuflich.

**(42) Siedepunkte des Wassers bei verschiedenen Drucken.**

Sdp.	mm	Sdp.	mm	Sdp.	mm	Sdp.	mm	Sdp.	mm
11·2*	10	66·4*	200	82·3*	390	92·6*	580	98·6*	722·75
22·1	20	67·5	210	82·9	400	93·1	590	98·7	725·86
29·0	30	68·6	220	83·6	410	93·5	600	98·8	727·98
34·0	40	69·6	230	84·2	420	94·0	610	98·9	730·61
38·1	50	70·6	240	84·8	430	94·4	620	99·0	733·24
41·5	60	71·6	250	85·4	440	94·8	630	99·1	735·88
44·5	70	72·5	260	85·9	450	95·3	640	99·2	738·53
47·1	80	73·4	270	86·5	460	95·7	650	99·3	741·18
49·4	90	74·2	280	87·1	470	96·1	660	99·4	743·85
51·6	100	75·1	290	87·6	480	96·5	670	99·5	746·52
53·5	110	75·9	300	88·1	490	96·9	680	99·6	749·20
55·3	120	76·7	310	88·7	500	97·3	690	99·7	751·89
57·0	130	77·4	320	89·2	510	97·7	700	99·8	754·58
58·6	140	78·2	330	89·7	520	98·0	707·27	99·9	757·29
60·1	150	78·9	340	90·2	530	98·1	709·83	100·0	760·00
61·5	160	79·6	350	90·7	540	98·2	712·40	100·1	762·72
62·8	170	80·3	360	91·2	550	98·3	714·98	100·2	765·45
64·1	180	81·0	370	91·7	560	98·4	717·56	100·3	768·19
65·3	190	81·7	380	92·1	570	98·5	720·15	100·4	770·93

**(43) Siedepunkte wässriger Salzlösungen.**

Die Zahlen geben die Gramme Substanz an, welche, in 100 g Wasser gelöst, den in der obersten Reihe angegebenen Siedepunkt der Lösung bewirken. Die Sättigung der Lösung ist mit \* bezeichnet. (Nach Gerlach.)

Substanz	101	102	103	104	105	107	110	115	120	125	140*
BaCl <sup>2</sup>	12·7	25·3	37·7	49·5	55·2	b.	104·5°				
BaCl <sup>2</sup> + 2 aq	15·0	31·1	47·3	63·5	71·6	b.	104·5°				
CaCl <sup>2</sup> .....	6·0	11·5	16·5	21·0	25·0	32·0	41·5	55·5	69·0	84·5	137·5
Ca(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ..	10·0	20·0	30·0	40·0	50·0	69·5	98·0	137·5	170·0	202·0	324·0
Ca(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> + 2 aq	12·0	25·5	39·5	53·5	68·5	98·7	152·5	240·0	331·5	453·5	
KOH.....	4·7	9·3	18·6	17·4	20·5	26·4	34·5	47·0	57·5	67·3	92·5
KC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ..	6	12	18	24·5	31	44	63·5	98	134	171·5	309
KCl.....	9·2	16·7	23·4	29·9	36·2	48·4	*57·4	b.	108·5°		
K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> .....	11·5	22·5	32	40	47·5	60·5	78·5	103·5	127·5	152·5	202·5 b. 133·5°
KClO <sup>3</sup> .....	13·2	27·8	44·6	62·2	69·2	b.	104·4°				
KJ.....	15	30	45	60	74	99·5	134	185	*220	b.	118·5°
KNO <sup>3</sup> .....	15·2	31	47·5	64·5	82	120·5	188·5	*388·5			
K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	14·5	30	*31·6	b.	102°						
K <sup>2</sup> C <sup>4</sup> H <sup>6</sup> O <sup>6</sup> ..	17·2	34·2	30·9	67·4	83·7	116	163·6	*246·3			
K <sup>2</sup> C <sup>4</sup> H <sup>6</sup> O <sup>6</sup> + 1/2 aq	18	36	54	72	90	126·5	182	284			
KNaC <sup>4</sup> H <sup>6</sup> O <sup>6</sup>	17·3	34·5	51·3	68·1	84·8	119	171	272·5	390	510	1087

Substanz	101	102	103	104	105	107	110	115	120	125	140°
<b>KNaC<sup>4</sup>H<sup>3</sup>O<sup>6</sup></b>											
+ 4 aq	25	53.5	84	118	157	266	554	5510			
<b>CuSO<sup>4</sup>.....</b>	36.9	56.2	69	80.1	*82.2	b. 104.2°					
<b>LiCl.....</b>	3.5	7	10	12.5	15	18.5	26	35	42.5	50	73.8
<b>LiCl + 2 aq.</b>	6.5	13	19.5	26	32	44	62	92	123	160.5	
<b>MgCl<sup>2</sup>.....</b>	4.9	9.2	13.2	16.7	19.9	25.5	32.3	41.8	49.4	56.3	62.9 b. 130°
<b>MgCl<sup>2</sup> + 6 aq</b>	11	22	33	44	55	77	110	170	241	334.5	
<b>MgSO<sup>4</sup>.....</b>	16.7	29.5	39.5	47.7	54.6	*75 b. 108°					
<b>MgSO<sup>4</sup></b>											
+ 7 aq	41.5	87.5	138	196	262						
<b>NaOH</b>	4.3	8	11.3	14.3	17	22.4	30	41	51	60.1	93.5
<b>NaCl.....</b>	6.6	12.4	17.2	21.5	25.5	33.5	40.7	b. 108.8°			
<b>NaNO<sup>3</sup>.....</b>	9	18.5	28	38	48	68	*99.5	156	*222		
<b>NaC<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>3</sup></b>	8.5	16	23.5	30.5	36.5	48.5	66	99.7	146	*207	
<b>NaC<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>3</sup></b>											
+ 8 aq	14.9	30	46.1	62.5	79.7	118.1	194	484	6250		
<b>Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.....</b>	18	33	44.5	*46.7	b. 103.2°						
<b>Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.....</b>	14	27	39	49.5	59	76	104	147	214.5	302	
<b>Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b>											
+ 5 aq	23.8	50	78.6	108.1	139.3	216	400	1765			
<b>Na<sup>2</sup>HPO<sup>4</sup>..</b>	17.2	34.4	51.4	68.4	85.3	*110.5	b. 106.5°				
<b>Na<sup>2</sup>C<sup>4</sup>H<sup>3</sup>O<sup>6</sup></b>	17.5	35	52	69	86	120	*146 b. 108.4°				
<b>Na<sup>2</sup>C<sup>4</sup>H<sup>3</sup>O<sup>6</sup></b>											
+ 2 aq	21.4	44.4	68.2	93.9	121.3	183	*273.3	b. 108.4			
<b>Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>.....</b>	10.4	20.8	31.1	41.2	51.2						
<b>Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup></b>											
+ 10 aq	34.1	86.7	177.6	369.4	1052.9						
<b>Na<sup>2</sup>B<sup>4</sup>O<sup>7</sup>...</b>	17.2	37.5	61.2	90.8							
<b>Na<sup>2</sup>B<sup>4</sup>O<sup>7</sup></b>											
+ 10 aq	89	93.2	254.2	698.5	5555.5	b. 104.5°					
<b>NH<sup>4</sup>Cl.....</b>	6.5	12.8	19	24.7	29.7	39.6	56.2	88.5			
<b>NH<sup>4</sup>NO<sup>3</sup>...</b>	10	20	30	41.0	52	74	108	172	248	337	682
<b>(NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>..</b>	15.4	30.1	44.2	58	71.8	99.1	*115.3	b. 108.2°			
<b>Pb(C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>3</sup>)<sup>2</sup></b>	79	171	205	385	465	667	1064	1905	3226	6061	∞133
<b>SrCl<sup>2</sup>.....</b>	11	20.5	28.7	36.2	43.2	55.4	71.4	99.5			
<b>SrCl<sup>2</sup> + 6 aq</b>	20	40	60	81	103	150	234	524			
<b>Sr(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>..</b>	24	45	63.6	81.4	97.6	*116.5	b. 106.3°				
<b>ZnSO<sup>4</sup>.....</b>	25	45.4	61	74.9	*85.7						
<b>C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>4</sup></b>											
(Oxalsäure)	12.9	25.6	37.6	49.3	60.6	162.5	228.5	341	479.3	660.5	1720
<b>C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>4</sup></b>											
+ 2 aq	19	40	62	86	112	169	262	536	1316	50000	
<b>C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>4</sup></b>											
(Weinsäure)	17	34.5	52	70	87	123	177	273	374	484	980
<b>C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>7</sup> (Cl-</b>											
tronensäure)	26	50.5	74	96.5	118.5	162.5	228.5	341	479.3	660.5	1720
<b>C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>7</sup> + aq</b>	29	58	87	116	145	208	320	553	952		

Substanz	160	180	200	220	240	260	280	300	340°
CaCl <sup>2</sup> .....	222	314							
Ca(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ..	455·7	b. 152°							
KOH .....	121·7	152·6	185	219·8	263·1	312·5	375	444·4	623·6
KC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup> ..	609	*626 b.	161°						
KNaC <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup> ..	6666	∞165°							
LiCl .....	122·5	*151 b.	168°						
NaOH .....	150·8	230	345	526·3	800	1333	2353	6452	∞ 314
NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup> ...	1370	2400	4099	8547	∞				
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	3774	∞170°							

### (44) Bäder konstanter Temperatur mit siedenden Flüssigkeiten.

(Höhere Sdpp. in abgerundeten Zahlen; alle Werte beziehen sich auf Sieden bei 760 mm Hg.) (Kpl. 1934.)

	Sdp.		Sdp.		Sdp.
Äthylchlorid ..	12·2	Toluol .....	110·3	Naphthalin ...	218
Äthyläther ....	34·6	Pyridin .....	115·5	Chinolin .....	238
Schwefelkohlenstoff .....	46·1	Xylol (techn.) ..	~ 140	i-Amylbenzoat	262
Aceton .....	56·1	i-Amylalkohol .	131·6	α-Br-Naphthalin .....	281
Chloroform ...	61·2	Pentachloräthan .....	158	Diphenylamin .	302
Methylalkohol .	64·7	Anilin .....	184·4	Benzophenon ..	305
CCl <sup>4</sup> .....	76·7	Dekalin .....	192	Quecksilber ..	357
Äthylalkohol ..	78·3	Tetralin .....	207	Schwefel .....	445
Benzol .....	80·5	Nitrobenzol ...	211		

### *Dampfspannung.*

### (45) Sättigungsdruck (e) des Wasserdampfes über Wasser von — 2 bis + 40° C. (Nach PTR.)

t° O	e mm	t° C	e mm	t° C	e mm	t° C	e mm
—2·0	3·952	6·0	7·013	14·0	11·987	22·0	19·827
—1·5	4·101	6·5	7·259	14·5	12·382	22·5	20·440
—1·0	4·256	7·0	7·513	15·0	12·788	23·0	21·068
—0·5	4·414	7·5	7·775	15·5	13·205	23·5	21·714
0·0	4·579	8·0	8·045	16·0	13·634	24·0	22·377
+0·5	4·750	8·5	8·323	16·5	14·076	24·5	23·060
1·0	4·926	9·0	8·609	17·0	14·530	25·0	23·756
1·5	5·107	9·5	8·905	17·5	14·997	25·5	24·471
2·0	5·294	10·0	9·209	18·0	15·477	26·0	25·209
2·5	5·486	10·5	9·521	18·5	15·971	26·5	25·964
3·0	5·685	11·0	9·844	19·0	16·477	27·0	26·739
3·5	5·889	11·5	10·176	19·5	16·999	27·5	27·535
4·0	6·101	12·0	10·518	20·0	17·535	28·0	28·349
4·5	6·318	12·5	10·870	20·5	18·085	28·5	29·184
5·0	6·543	13·0	11·231	21·0	18·650	29·0	30·043
5·5	6·775	13·5	11·604	21·5	19·231	29·5	30·923

t° C	e mm	t° C	e mm	t° C	e mm	t° C	e mm
+30.0	31.842	33.0	37.729	36.0	44.563	39.0	52.442
30.5	32.747	33.5	38.801	36.5	45.799	39.5	53.867
31.0	<b>33.695</b>	34.0	39.898	37.0	47.067	40.0	55.324
31.5	34.67	34.5	41.023	37.5	48.364		
32.0	35.663	35.0	42.175	38.0	49.692		
32.5	36.683	35.5	43.355	38.5	51.048		

Zwischen 0 und 30° kann man mit der Interpolationsformel rechnen:  $p_t = 4.579 + 0.3538 t + 0.007145 t^2 + 0.000378 t^3$ .

Zwischen 10 und 23° gilt mit genügender Genauigkeit die einfachere Formel:  $p_t = 0.852 t + 0.025 (t - 15)^2$ .

**(46) Sättigungsdruck des Wasserdampfes oberhalb 40°.**

t° C	e mm	e Atm.	t° C	e mm	e Atm.	t° C	e Atm.
40°	55.32	0.0728	140°	2710.7	3.567	240	33.048
45	71.88	0.0946	145	3116.9	4.101	250	39.252
50	92.51	0.1217	150	3570.7	4.698	260	46.325
55	118.04	0.1553	155	4076	5.363	270	54.345
60	149.38	0.1966	160	4636	6.10	280	63.366
65	187.54	0.2468	165	5257	6.92	290	73.471
70	233.7	0.3075	170	5942	7.82	300	84.782
75	289.1	0.380	175	6695	8.81	310	97.414
80	355.1	0.467	180	7521	9.90	320	111.436
85	433.6	0.571	185	8425	11.09	330	126.946
90	525.76	0.6918	190	9414	12.39	340	144.152
95	633.90	0.8342	195	10490	13.80	350	163.224
100	760.00	1.000	200	11661	15.34	360	184.299
105	906.1	1.192	205	12931	17.01	370	207.839
110	1074.6	1.414	210	14308	18.83	374	218.048
115	1268.1	1.669	215	15795	20.78	(kr. T.)	
120	1489.2	1.960	220	17399	22.89	(Egerton,	
125	1741.0	2.291	225	19126	25.17	Callendar 1932).	
130	2026.3	2.666	230	20982	27.61		
135	2347.4	3.089	235	22972	30.23		

**(47) Gesättigter Dampf.**

Dampf, der bei gegebener Temp. seinen überhaupt erreichbaren Höchstdruck (Sättigungsdruck) ausübt, heißt gesättigt. Der Höchstdruck wird stets erreicht, wenn der Dampf hinreichend lange mit seiner Flüssigkeit in Berührung bleibt. Wird gesättigter Dampf für sich erhitzt oder ausgedehnt, so erhält man ungesättigten oder überhitzten Dampf, der den Gasgesetzen folgt. Gesättigter Dampf scheidet Flüssigkeit ab, wenn Temp. oder Raum vermindert werden.

In der Tab. 48 ist das Volumen von 1 kg gesättigtem Wasserdampf in m<sup>3</sup> und das Gewicht von 1 m<sup>3</sup> gesättigtem Wasserdampf in Gramm [nach Holborn u. Henning, L.-B. Tab. (5. Aufl.) II, 1323] angegeben. Die zugehörigen Sättigungsdrucke sind aus Tab. 45 und 46 zu entnehmen.

**(48) Spez. Volumen und spez. Gewicht von gesättigtem Wasserdampf.** (Kpl. 1934.)

° C	Volumen m <sup>3</sup> /kg	Gewicht g/m <sup>3</sup>	° C	Volumen m <sup>3</sup> /kg	Gewicht g/m <sup>3</sup>
0	205.00	4.8781	95	1.981	504.80
5	146.30	6.8353	100	1.671	598.44
10	105.90	9.4428	105	1.418	705.22
15	77.66	12.877	110	1.209	827.12
20	57.66	17.343	115	1.036	965.25
25	43.31	23.089	120	0.891	1122.7
30	32.88	30.414	125	0.769	1299.7
35	25.23	39.635	130	0.667	1498.6
40	19.54	51.178	135	0.581	1720.9
45	15.28	65.446	140	0.508	1969.6
50	12.05	82.981	145	0.445	2245.2
55	9.585	104.33	150	0.392	2550.4
60	7.686	130.11	155	0.346	2886.8
65	6.205	161.16	160	0.307	3259.4
70	5.050	198.02	165	0.273	3665.7
75	4.136	241.78	170	0.243	4110.2
80	3.410	293.26	175	0.217	4597.4
85	2.828	353.61	180	0.195	5125.6
90	2.361	423.55			

**(49) Bestimmung der Luftfeuchtigkeit.**

1. Absolute Feuchtigkeit  $f$  ist die Dichtigkeit des Wasserdampfes in der Luft, d. h. das Gewicht des in 1 cm<sup>3</sup> Luft enthaltenen Wasserdampfes in Gramm. Da diese Zahlen sehr klein sind, rechnet man meist mit den g Wasserdampf pro m<sup>3</sup>, d. h. man multipliziert  $f$  mit 1 000 000.

2. Relative Feuchtigkeit ist das Verhältnis der wirklich vorhandenen Wasserdampfmenge zu der maximal möglichen ( $F$ ), bei welcher die Luft mit Wasser gesättigt sein würde:  $f/F$ . Feuchtigkeitsgrad ist die in Prozenten ausgedrückte relative Feuchtigkeit ( $100 \cdot f/F$ ). — Zimmerluft pflegt zu etwa 50%, gesättigt zu sein.

3. Zwischen der Spannkraft (Dunstdruck)  $e$  des Wasserdampfes in der Luft, der absoluten Feuchtigkeit  $f$  und der Lufttemperatur  $t$  gelten die Beziehungen:  $e = 0.945 \cdot (1 + 0.00367 \cdot t) \cdot f$ ;  $f = 1.058 \cdot e / (1 + 0.00367 \cdot t)$ .

4. Mit Daniells, Regnaults und ähnlichen Hygrometern wird der Taupunkt  $\tau$ , d. h. diejenige Temperatur, bei welcher die Luft mit dem vorhandenen Wasserdampf gesättigt wäre, bestimmt. In der folgenden Tabelle ist für die Werte von  $\tau$  zwischen  $-2$  und  $+33^\circ$  der Wassergehalt von 1 m<sup>3</sup> Luft =  $f$  Gramm (die mit 1 000 000 multiplizierte absolute Feuchtigkeit) angegeben;  $e$  ist der Sättigungsdruck in mm des Wasserdampfes bei  $\tau^\circ$  und angenähert auch die in der Luft wirklich vorhandene Anzahl  $g$ . Da die Luft in der Nähe des Hygrometers abgekühlt, also verdichtet

wird, ist der in den Tabellen zu  $\tau$  gehörende Wert von  $f$  zu hoch und muß, da der Dampf sich angenähert wie ein ideales Gas ausdehnt, mit  $\frac{1 + 0.00867 \cdot \tau}{1 + 0.00367 \cdot t} = \frac{273 + \tau}{278 + t}$  multipliziert werden, wo  $t$  die Lufttemperatur bedeutet.  $\tau$  = Taupunkt ( $^{\circ}\text{C}$ );  $e$  = Sättigungsdruck in mm Quecksilber;  $f$  = Gramm Wasserdampf in  $1 \text{ m}^3$  Luft.

$\tau$	$e$	$f$	$\tau$	$e$	$f$	$\tau$	$e$	$f$	$\tau$	$e$	$f$
-2	3.95	4.21	+7	7.51	7.75	16	13.64	13.63	25	23.76	23.03
-1	4.26	4.52	8	8.05	8.27	17	14.53	14.47	26	25.22	24.36
0	4.58	4.84	9	8.61	8.82	18	15.48	15.36	27	26.75	25.75
+1	4.93	5.19	10	9.21	9.40	19	16.48	16.30	28	28.36	27.21
+2	5.29	5.56	11	9.85	10.01	20	17.54	17.29	29	30.05	28.74
+3	5.69	5.95	12	10.52	10.66	21	18.66	18.32	30	31.83	30.34
+4	6.10	6.36	13	11.23	11.34	22	19.83	19.41	31	33.71	32.02
+5	6.54	6.80	14	11.99	12.06	23	21.07	20.56	32	35.67	33.77
+6	7.01	7.26	15	12.79	12.83	24	22.38	21.76	33	37.74	35.62

5. Mittels des Augustschen Psychrometers wird  $f$  aus der Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher Wasser in der Luft verdunstet. Diese wird aus der Abkühlung eines feuchten Thermometers erkannt. Die wirkliche Dampfspannung  $e$  ist  $e = e^1 - 0.00074b \cdot (t - t^1)$ , wo  $t$  die Lufttemperatur,  $t^1$  die Temperatur des feuchten Thermometers,  $e^1$  den Sättigungsdruck des Wasserdampfes bei  $t^1$  (s. Tab.) und  $b$  den Barometerstand bedeutet. Aus  $e$  kann man  $f$  nach Nr. 3 berechnen.

Die Haarhygrometer von Saussure und Klinkerfues beruhen auf der durch Feuchtigkeit bewirkten Ausdehnung eines Menschenhaares; sie zeigen den Feuchtigkeitsgrad an einer empirisch geeichten Skala an.

### (50) Sättigungsdruck des Quecksilbers.

(Ausgeglichene Werte in mm Hg.)

0°	0.00021	160°	4.179	320°	374.82
10	0.00054	170	6.102	330	457.85
20	0.00131	180	8.758	340	555.51
30	0.00299	190	12.37	350	669.77
40	0.00648	200	17.22	360	802.62
50	0.01340	210	23.63	370	956.25
60	0.02648	220	32.01	380	1133.0
70	0.05029	230	42.83	390	1335.4
80	0.09204	240	56.64	400	1566.1
90	0.1628	250	74.10	410	1827.5
100	0.2793	260	95.94	420	2123.4
110	0.4655	270	123.02	430	2456.0
120	0.7557	280	156.29	440	2888.8
130	1.197	290	196.81	450	3245.0
140	1.854	300	245.85		
150	2.811	310	304.69		

**(51) Dampfdruck (p) kondensierter Gase in mm Hg.**

°C	NH <sup>3</sup>	H <sup>2</sup> S	SO <sup>2</sup>	CS <sup>2</sup>	(CN) <sup>2</sup>	CO <sup>2</sup> *	N <sup>2</sup> O	NO	
								°C	p mm
—100						108		—151	760
— 90						288		—150	836
— 80						695	1292	—140	2280
— 70	82		20	1·6		1535	2136	—130	5320
— 65			30			2250		—120	10868
— 60	164		43	3·5		3177	3344	—110	20520
— 55			62			4301		—100	34960
— 50	307	1216	87	7·1		5297	5016	— 98	49400
— 45			120			6452		Sauerstoff	
— 40	538	1900	162	14		7790	7220		
— 35			217			9317			
— 30	866	2842	288	26		11058	10108		
— 25	1104		374			13020		—210·7	9·6
— 20	1392	4096	480	47	802	15246	13756	—204·5	36·1
— 15	1737		608			17740		—201·4	64·0
— 10	2145	5723	763	79	1236	20512	18240	—195·5	162·2
— 5	2624		947			23600		—192·0	263·2
0	3183	7752	1165	128	1835	27010	23788	—186·9	493·3
+ 5	3830		1421			30780		—182·9	760·0
10	4574	10336	1720	199	2637	34922	30400	—174·7	1659
15	5423		2065			39480		—163·3	4040
20	6368	13452	2462	298	3686	44430	38288	—154·9	6913
25	7477		2916			49830		—149·3	9505
30	8701	17176	3432	435	5024	55738	47576	—136·0	18641
35	10070		4015			Sbtp.: Kp.		—125·3	29314
40	11595	21508	4670	618	6688	—78·2	—89·5	—118·8	37782
45	13287		5404			N <sup>2</sup> O <sup>4</sup>		Stickstoff	
50	15158	26676	6220	857	8740	°C	p mm		
55	17220		7125						
60	19482	32680	8124	1165	11248				
65	21965		9221						
70	24675	39596	10876	1552	14212	21·3	760	—209·9	96·4
80	30843	47576	13748	2033	17784	30	1125	—208·6	120·9
90	38109	56620	17077	2619	21964	40	1733	—204·7	228·4
100	46608		21143	3325	26828	50	2599	—198·3	561·3
110			4164	4164	32528	60	3823	—195·8	760·0
120	68385		5149	5149	39140	70	5518	—193·9	939
130	81776		6292	6292		80	7828	—188·9	1591
140			7604	7604		90	10944	—182·5	2831
150			9096	9096		100	15048	—173·6	5602
Kp.						110	20368	—161·3	12121
760	—33·5°	—59·4°	—10°	46·25°	—21·17°	120	27084	—152·1	19676
						130	36100	—147·1	25452
						140	47272		
						150	61332		
						158	75240		

\*) Bis —56·6° aufwärts gilt der Dampfdruck für festes CO<sup>2</sup>.

**(52) Sättigungsdruck des Schwefels. (Versch. Forscher.)**

t° C	mm Hg	t° C	mm Hg	t° C	mm Hg
132	0.08	265	20.5	427	580
141	0.13	306.5	53.5	444.5	760
157	0.33	342	106	Regnault	
172	0.63	363	176	460	913
190	1.4	374	240	480	1233
211	3.1	393	336	500	1635
242	8.4	410	443	520	2134

$$K_p = 444.55^\circ + 0.0908 (p - 760) - 0.000047 (p - 760)^2.$$

**(53) Dampfdruck (p) organischer Flüssigkeiten in mm Hg (Kpl 1937).**

**A. Kohlenwasserstoffe.**

°C	CH <sup>4</sup>	C <sup>2</sup> H <sup>6</sup>	C <sup>3</sup> H <sup>8</sup>	C <sup>4</sup> H <sup>10</sup>	(CH:CH) <sup>2</sup>	°C	n-C <sup>6</sup> H <sup>14</sup>	C <sup>6</sup> H <sup>14</sup>
					(Butadien)	— 30	33	
—160	859					— 20	68	6
—150	1786					— 10	114	15
—140	3329	14	45.6			± 0	183	27
—130	5662	40	117.2			+ 10	282	45
—120	8998	95	260.5		0.2	20	420	75
—110	13551	203	518.8	85.6	0.7	30	611	118
—100	19532	394	942		2.1	40	873	181
— 90	27284	705	1596	488.3	5.1	50	1193	269
— 80		1182	2546		11.5	60	1605	389
— 70		1878	3853	1672	24.0	70	2119	547
— 60		2845	5609	2645	46.6	80	2735	754
— 50		4141	7904	4028	85.3	90	3498	1016
— 40		5831	10792	5852	148.4	100	4410	1344
— 30		7980	14364	8284	246.6	110	5483	1748
— 20		10655	18848	11324	393.7	120	6742	2238
— 10		13938	24244	15200	606.5	130	8187	2825
0		17906	30856	19988	905	140	9892	3520
+ 10		22671		25764		150	11805	4334
20		28333		32756		160	14060	5281
30		35036		41116		170	16540	6374
						190	22500	9049
						210		12482
K <sub>p,00</sub> : —161.4°	—88.63°	—103.8°	Sbp.	—84.0°			36.15°	80.1°



**C. Dampfdruck von Sauerstoffverbindungen.**

	CH <sup>3</sup> OH	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> OH	(CH <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> O	(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sub>2</sub> O	(CH <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> CO	CH <sup>3</sup> .CO <sup>2</sup> H	Äthyl- acetat
— 60		0.045		4.1			
— 50		0.12			2.4		
— 40		0.39		19			
— 30		1.04	576	37.6	11	0.4	
— 20		2.5	889	63	21	0.8	6.6
— 10	15.5	5.6	1322	112	39	1.7	13.0
0	29.6	12	1930	185	67	3.3	24.3
+ 10	54.3	24	2728	292	116	6.4	42.7
20	95.0	44	3762	442	185	11.7	72.8
30	160	78	5031	648	283	20.6	118.7
40	260	133	6604	921	422	34.8	186
50	408	220	8550	1276	613	56.6	282
60	625	350	10845	1728	861	88.9	415
70	925	541	13604	2294	1190	136	596
80	1341	812	16796	2991	1611	202	833
90	1897	1187	20444	3840	2136	294	1130
100	2621	1692	24776	4859	2789	417	1515
110	3561	2360	29640	6070	3602	581	1995
120	4751	3223	35188	7496	4568	794	2585
130	6242	4320		9157	5723	1067	3300
140	8071	5666		11078	7091	1414	4164
150	10313	7326		13281	8740	1875	5176
160	13004	9366		15788	10564	2409	6368
170	16218	11856		18622	12616	3058	7736
180	20026	14763		21804	15200	3833	9822
190	24495	18178		25355	18088	4733	11130
200	29701	22164			21280	5833	13180
210	35743	26821			24852	7125	15560
220	42697	32097			28956	8638	18260
230	50669	38176			33516	10402	21360
240	59789	45504			35720	12501	24860
K <sub>p,760</sub> :	64.6	78.4	—24.6	34.6	56.10	118	77

**(54) Dampfdruck, Volumgewicht und mittl. Ausdehnungskoeffizient des flüssigen Chlors.**

(Knietzsch) (K pl. 1933.)

Temp.	Druck mm Hg	Dichte	Temp.	Druck Atm.	Dichte	Temp.	Druck Atm.	Dichte
— 102	(fest)	—	— 30	1.20	1.5485	+ 35	9.95	1.3683
— 88	37.5	—	— 25	1.50	1.5358	+ 40	11.50	1.3510
— 85	45.0	—	— 20	1.84	1.5230	+ 50	14.70	1.3170
— 80	62.5	1.6602	— 15	2.23	1.5100	+ 60	18.60	1.2830
— 75	88.0	1.6490	— 10	2.63	1.4965	+ 70	23.00	1.2430
— 70	118	1.6382	— 5	3.14	1.4830	+ 80	28.40	1.2000
— 65	159	1.6273	± 0	3.66	1.4690	+ 90	34.50	—
— 60	210	1.6167	+ 5	4.25	1.4548	+100	41.70	—
— 55	275	1.6055	+ 10	4.95	1.4405	+110	50.80	—
— 50	350	1.5945	+ 15	5.75	1.4273	+120	60.40	—
— 45	445	1.5380	+ 20	6.62	1.4118	+130	71.60	—
— 40	560	1.5720	+ 25	7.63	1.3984	+146	93.50	(Krit. P.)
— 35	705	1.5589	+ 30	8.75	1.3815	(siehe umstehend)		
— 33.6	760	1.5575						

**Mittlere Ausdehnungskoeffizienten ( $3\beta$ ) des flüssigen Chlors.**

		$3\beta \times 10^6$			$3\beta \times 10^6$
Von $-80^\circ$ bis $-33.6^\circ$		1409	Von $20^\circ$ bis $30^\circ$ .....		2190
Von $-33.6^\circ$ bis $0^\circ$		1793	Von $30^\circ$ bis $40^\circ$ .....		2260
Von $0^\circ$ bis $10^\circ$ .....		1978	Von $40^\circ$ bis $60^\circ$ .....		2690
Von $10^\circ$ bis $20^\circ$ .....		2030	Von $60^\circ$ bis $80^\circ$ .....		3460

**(55) Dampfdruck über Äthylalkohol-Wasser-Gemischen.**

100% Alk.		85.7% Alk.		68.12% Alk.		50.4% Alk.		33.19% Alk.	
t	mm	t	mm	t	mm	t	mm	t	mm
18.7°	41.8	17.4°	95.9	18.1°	94.2	15.5°	27.7	21.15°	85.1
35.5	106.8	40.7	183.8	40.5	128.0	40.6	117.5	40.9	107.1
49.5	215.8	60.5	346.4	60.7	327.8	60.1	301.4	60.45	281.6
65.4	443.8	70.2	532.5	70.4	509.7	70.8	473.4	70.4	436.7
78.5	766.5	79.9	789.5	80.5	768.7	80.5	720.0	80.25	654.0

Dampfdruck von  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen s. Bredig, Bayer, Zeltschr. f. phys. Chemie 130, 1 (1927).

**(56) Teildruck von  $\text{NH}_3$  ( $p_{\text{NH}_3}$ ) über wässrigen Ammoniaklösungen in mm Hg.  
(Mittasch, Kuss, Schlueter, 1927.)**

20.70% $\text{NH}_3$		29.90 $\text{NH}_3$		40.75% $\text{NH}_3$	
t° C	$p_{\text{NH}_3}$	t° C	$p_{\text{NH}_3}$	t° C	$p_{\text{NH}_3}$
0.3	102	0.3	216	0.5	525.5
5.8	142	6.0	299.5	6.3	684
10.7	172.5	11.3	354	11.0	823
20.45	272.5	21.3	577	21.55	1195
21.2	274.5	30.25	815	30.85	1701
30.1	389	30.65	836.5		
30.75	419	39.6	1172		
39.9	616	49.3	1629		
50.45	918.5	59.7	2296		
60.2	1285.5				

42.65% $\text{NH}_3$		49.05% $\text{NH}_3$		50.83% $\text{NH}_3$	
t° C	$p_{\text{NH}_3}$	t° C	$p_{\text{NH}_3}$	t° C	$p_{\text{NH}_3}$
0.25	608	0.28	815	0.9	1001
8.2	876	0.44	825	7.1	1330
11.95	1023	7.05	1140	10.65	1566
21.9	1466	11.45	1375		
30.5	2055	20.3	1910		
30.55	2069	30.55	2795		
39.95	2744	31.0	2850		
50.95	3798				
60.65	5002				

**(57) Spannung des Wasserdampfes über verdünnter Schwefelsäure  
in Millimetern Quecksilber (Sorel; sowie Regnault).**

Grade Baumé	Spezif. Gew.	Proz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°
36.9	1.844	44	4.4	6.1	8.5	11.5	15.5	20.9	28.1	37.4	48.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38.8	1.861	46	4.0	5.5	7.7	10.5	14.5	19.7	26.8	33.6	44.4	59.6	76.5	96.4	—	—	—	—	—	—
39.7	1.880	48	3.7	5.0	7.1	9.6	13.4	18.1	23.9	30.5	39.5	47.4	61.3	77.0	107.2	132.1	—	—	—	—
41.1	1.898	50	3.3	4.5	6.5	8.8	12.0	16.4	21.4	27.4	31.5	41.5	54.0	67.9	84.5	104.5	131.2	166.5	207.9	251.5
42.5	1.417	52	3.0	4.0	5.8	7.9	10.9	14.5	18.9	24.1	27.8	36.2	47.2	59.9	74.8	92.6	116.1	146.8	183.5	222.0
44	1.438	54	2.6	3.6	5.0	7.0	9.5	12.5	16.5	21.1	24.1	31.0	41.6	51.6	65.0	80.6	100.9	128.2	160.0	196.0
45.4	1.459	56	2.2	3.1	4.3	6.0	8.1	11.0	14.2	18.5	20.4	26.1	34.5	44.0	55.4	68.4	86.2	110.6	138.5	169.5
46.8	1.479	58	1.9	2.6	3.6	5.1	7.2	9.1	12.0	15.8	16.9	21.6	28.7	36.7	46.1	56.7	72.3	94.0	118.7	146.0
48.3	1.503	60	1.6	2.1	3.0	4.3	6.1	7.5	10.0	13.0	13.9	17.7	23.9	30.0	37.7	46.2	59.7	78.2	100.7	125.0
49.7	1.524	62	1.4	1.8	2.6	3.6	5.0	6.5	8.1	10.5	10.9	14.0	18.7	23.9	30.3	37.4	48.0	63.8	83.7	105.0
51	1.546	64	1.2	1.6	2.2	3.0	4.0	5.5	6.5	8.2	8.9	11.5	15.2	19.1	24.2	30.3	38.0	52.5	70.0	88.0
52.3	1.569	66	1.1	1.4	1.8	2.5	3.5	4.5	5.4	6.5	6.9	8.5	12.3	15.4	19.4	24.4	31.4	42.5	56.0	72.0
53.7	1.592	68	0.9	1.2	1.5	2.1	3.0	3.8	4.5	5.4	5.9	7.5	9.5	12.1	15.5	19.8	25.5	33.9	44.4	57.0
56	1.615	70	0.8	1.0	1.3	1.8	2.5	3.3	3.8	4.4	4.8	6.0	7.5	9.5	12.0	15.4	20.0	26.2	33.7	43.4
56.2	1.639	72	0.7	0.8	1.0	1.4	2.0	2.8	3.2	3.6	3.9	4.9	6.0	7.5	9.5	12.1	15.4	19.5	24.5	31.5
57.5	1.662	74	0.5	0.6	0.8	1.2	1.7	2.1	2.6	3.1	3.4	4.0	4.8	5.9	7.5	9.5	11.8	15.0	18.8	23.0
58.9	1.690	76	0.4	0.4	0.5	1.0	1.4	1.8	2.1	2.5	3.0	3.4	4.0	4.8	5.7	7.5	8.5	10.5	13.0	15.8
60	1.710	78	0.3	0.3	0.4	0.8	1.1	1.4	1.7	2.1	2.4	2.9	3.5	4.0	4.7	5.5	6.2	7.5	9.3	11.0
61	1.732	80	0.2	0.2	0.3	0.6	0.8	1.1	1.3	1.6	1.9	2.4	2.9	3.4	4.1	5.0	6.2	7.5	9.3	11.0
62.1	1.754	82	0.1	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.9	1.1	1.4	1.7	2.0	2.3	2.7	3.2	3.9	4.7	5.6	6.8

H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	Proz. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	Spez.-Gew.	5°	7°	9°	11°	15°	19°	23°	25°	29°	35°
+ H <sup>2</sup> O	84.5	1.780	0.106	0.108	0.112	0.118	0.131	0.149	0.171	0.184	0.216	0.280
+ 5 H <sup>2</sup> O	52.1	1.420	2.197	2.464	2.829	3.240	4.215	5.440	6.979	7.892	10.06	14.40
+ 6 H <sup>2</sup> O	37.7	1.176	4.120	4.728	5.408	6.166	7.958	10.191	12.974	14.618	18.486	26.152
+ 17 H <sup>2</sup> O	24.8	1.287	5.478	6.300	7.216	8.23	10.641	13.628	17.888	19.516	24.650	34.770

Vgl. Collins, Journ. phys. Chem. 37 (1933), 1191; Zbl. 1934 I, 1788.

### (58) Kritische Erscheinungen. (Klm., Kpl.)

Diejenige Temperatur, oberhalb deren ein Gas durch keinen noch so hohen Druck verflüssigt werden kann, heißt kritische Temperatur oder absoluter Siedepunkt,  $t_k$  (Andrews, Mendelejeff). Bei dieser werden Gas- und Flüssigkeitsphase identisch.

Die Dampfspannung der Flüssigkeit bei dieser Temperatur ist der kritische Druck  $p_k$ , ihr spezif. Gewicht die kritische Dichte  $d_k$ , das spezifische Volumen ihr kritisches Volumen. Dieses beträgt z. B. für 1 Mol.  $\text{CO}_2$  (44 g) 112  $\text{cm}^3$ .

Über die Beziehungen von  $t_k$ ,  $p_k$ ,  $d_k$  zu anderen Größen, siehe Teil I, Tab. 12.

#### Elemente und Luft.

Stoff	$t_k$ ° C	$p_k$ Atm	$d_k$ g/cm <sup>3</sup>	Stoff	$t_k$ ° C	$p_k$ Atm	$d_k$ g/cm <sup>3</sup>
Ar .....	- 122.4	48	0.53	N <sup>2</sup> .....	- 147.1	33.5	0.31
Br <sup>2</sup> .....	302	—	—	Ne .....	- 228.7	26.9	0.48
Cl <sup>2</sup> .....	144.0	76.1	0.573	O <sup>2</sup> .....	- 118.8	49.7	0.43
H <sup>2</sup> .....	- 239.9	12.8	0.03	O <sup>3</sup> .....	- 5	92.3	—
He .....	- 267.9	2.26	0.07	S .....	1040	—	—
Hg .....	> 1550	> 200	4-5	X .....	16.6	58.2	1.15
J <sup>2</sup> .....	553	—	—	Luft .....	- 140.7	37.2	0.31
Kr .....	- 63	54	0.78				

#### Anorganische Verbindungen.

Stoff	$t_k$ ° C	$p_k$ Atm	$d_k$ g/cm <sup>3</sup>	Stoff	$t_k$ ° C	$p_k$ Atm	$d_k$ g/cm <sup>3</sup>
H <sup>2</sup> O .....	374.0	217.7	0.4	NO .....	- 94	65	0.52
HCl .....	51.4	81.6	0.42	N <sup>2</sup> O <sup>4</sup> .....	158	99	—
HBr .....	90	84	—	PH <sup>3</sup> .....	51	64	0.30
HJ .....	151	82	—	SO <sup>2</sup> .....	157.2	77.7	0.52
H <sup>2</sup> S .....	100.4	88.9	—	SO <sup>3</sup> .....	218.3	83.6	0.63
CO, CO <sup>2</sup> , CS <sup>2</sup> s. nächste Tabelle.				SiH <sup>4</sup> .....	- 3.5	48	—
NH <sup>3</sup> .....	132.4	111.5	0.24	SiF <sup>4</sup> .....	- 1.5	50	—
N <sup>2</sup> H <sup>4</sup> .....	380	145	—	SnCl <sup>4</sup> .....	318.7	37	0.74
N <sup>2</sup> O .....	36.5	71.7	0.45				

#### Kohlenstoffverbindungen.

Formel	$t_k$ ° C	$p_k$ Atm	$d_k$ g/cm <sup>3</sup>	Formel	$t_k$ ° C	$p_k$ Atm	$d_k$ g/cm <sup>3</sup>
CH <sup>4</sup> .....	- 82.5	45.8	0.16	C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> .....	288.5	47.7	0.30
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> .....	32.1	48.8	0.21	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> · CH <sup>3</sup> .....	320.6	41.6	0.29
C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> .....	9.7	50.9	0.22	CO .....	- 139	35	0.31
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> .....	36	62	0.23	CO <sup>2</sup> .....	31.1	73.0	0.46
C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> .....	91.4	45.3	—	CS <sup>2</sup> .....	273	76	—

Formel	$t_k$ °C	$P_k$ Atm	$d_k$ g/cm <sup>3</sup>	Formel	$t_k$ °C	$P_k$ Atm	$d_k$ g/cm <sup>3</sup>
C <sup>3</sup> N <sup>3</sup> .....	128	59·7	—	C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> N .....	344	60·0	—
CNH .....	183·5	53·2	0·20	CH <sup>3</sup> ·OH ..	240·0	78·7	0·27
CH <sup>3</sup> F .....	44·9	62·0	—	C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> ·OH ..	243·1	63·1	0·276
CH <sup>3</sup> Cl .....	143·1	65·8	0·37	C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> ·SH ..	225·5	54·2	0·30
CH <sup>3</sup> Cl <sup>3</sup> .....	245·1	—	—	CH <sup>3</sup> ·COH ..	188	—	—
CHCl <sup>3</sup> .....	263	—	0·50	C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> ·OH ..	419	60·5	—
CCl <sup>4</sup> .....	283·1	45·0	0·56	(CH <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> O ...	126·9	52·0	0·27
COCl <sup>2</sup> .....	182	56	0·52	(C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> O ...	193·8	35·5	0·26
C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> Cl .....	187·2	52	0·33	CH <sup>3</sup> ·COOH	321·6	57·2	0·35
C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> Cl <sup>3</sup> .....	260·0	54·9	—	(CH <sup>3</sup> ·CO <sup>3</sup> )CH <sup>3</sup>	233·7	46·3	0·36
CH <sup>3</sup> ·NH <sup>3</sup> ..	156·9	73·6	—	(CH <sup>3</sup> ) <sup>3</sup>	—	—	—
C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> ·NH <sup>3</sup> ..	183·2	55·5	—	·CO <sup>3</sup> )C <sup>3</sup> H <sup>3</sup>	250·1	37·8	0·31
C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> ·NH <sup>3</sup> ..	426	52·4	—	CH <sup>3</sup> ·CO·CH <sup>3</sup>	235·0	47	0·27

## II. Atom- und Molekulargewicht.

(Koppel 1935.)

**Einführung: Definitionen.** *Molekel* ist die kleinste Menge einer chemischen Verbindung, die für sich bestehen und wirken kann. Der für Gase und Flüssigkeiten aufgestellte Molekelbegriff ist für gewisse Krystallgitter (Ionen- Atomgitter) nicht anwendbar, weil in ihnen Einzelmolekeln nicht mehr unterscheidbar sind. (*Relatives*) *Molekulargewicht* (M.-G.) ist das Gewicht einer Molekel, bezogen auf O<sup>2</sup> = 32,000.

*Atom* ist die kleinste Menge eines Elementes, die am Aufbau einer Molekel beteiligt sein kann. (*Relatives*) *Atomgewicht* (A) ist das Gewicht eines Atoms, bezogen auf O = 16,000.

*Verbindungs- oder Äquivalentgewicht* (V) ist diejenige Menge eines Elementes, die sich mit 1 Atom H verbinden oder 1 H in dessen Verbindungen vertreten kann.  $A/V = n$  (1) ist stets eine kleine ganze Zahl, die als *Wertigkeit* (*Valenz*) bezeichnet wird.  $n$  kann bei vielen Elementen verschiedene Werte (von 0 bis 8) annehmen; daher ist auch V veränderlich.

Absolute Atomgewichte (a) und Molekulargewichte (m) ergeben sich mit Hilfe der Loschmidtschen Zahl N (S. 3) aus den Beziehungen  $a \cdot N = A$  und  $m \cdot N = M$ .

### Bestimmung von Atomgewichten.

Da  $A = n V$  (1), so sind zwei Größen zu ermitteln, nämlich  $n$  (Wertigkeit) und V (Verbindungsgewicht).

Die Bestimmung von V ist eine rein analytische Aufgabe, deren Lösung jetzt noch ebenso bedeutungsvoll ist wie vor 100 Jahren, weil von der genauen Kenntnis der Verbindungsgewichte die Zuverlässigkeit aller Analysen abhängt.

Wenn man heute von „Atomgewichtsbestimmungen“ spricht, so meint man damit eigentlich „Verbindungsgewichtsbestimmung“, da der zweite Teil der Aufgabe, die Wertigkeitsbestimmung, für alle bekannten Elemente gelöst und für noch aufzufindende mit Sicherheit lösbar ist. Bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts war aber die Ableitung des Atomgewichts aus dem Verbindungsgewicht vielfach das eigentliche Problem der Atomgewichtsbestimmung, und die Wege zu dessen Lösung schienen so wenig sicher, daß man zeitweilig auf die Benutzung von Atomgewichten ganz verzichtete. (Die frühere Unsicherheit über die Atomgewichte und die Benutzung von Äquivalentgewichten ist auch heute noch bei älteren Arbeiten zu beachten; am sichersten ist es in solchen Fällen, auf die Originalanalysen zurückzugehen.) Der Übergang vom Verbindungs- zum Atomgewicht ist nichts anderes als die Aufstellung der atomistischen Formel.

Aus der Angabe, a Gramm des Elementes A verbinden sich mit b Gramm Sauerstoff, ist ohne weiteres nicht zu ersehen, ob das gebildete Oxyd  $A^aO$ ,  $AO$ ,  $A^2O^b$  usw. zu formulieren ist. Bevor die Begriffe Atom und Molekel hinreichend geklärt und die Beziehung zwischen Gasdichte und Molekulargewicht eindeutig festgelegt waren, was trotz der Avogadro'schen Regel (1811) erst 1858 durch Canizzaro stattfand, verwendete man zur Aufstellung der Formeln oder zur Bestimmung des Atomgewichts 1. das Gesetz von Dulong-Petit (1819; s. S. 304); 2. die Isomorphiebeziehungen (1819); 3. das Gesetz von Faraday (1833; s. S. 465); 4. das Gasvolumengesetz von Gay-Lussac (1808; S. 108). Später wurden Molekulargewichtsbestimmungen aus Dampfdichten (S. 109), insbesondere aber die durch das periodische System der Elemente (S. 13) gegebenen Beziehungen benutzt, um aus der Analyse einer Verbindung die Formel des untersuchten Stoffes und damit aus dem Verbindungsgewicht das Atomgewicht abzuleiten. Besonders für Elemente mit mehreren Wertigkeitsstufen, die also mehrere Verbindungsgewichte lieferten, war die Verwendung der angeführten Hilfsmittel erforderlich.

Da alle Fragen nach der Wertigkeit der Elemente oder nach der zutreffenden Formel der Verbindungen als beantwortet gelten können, wird „Atomgewichtsbestimmung“ weiterhin in der heute allgemein üblichen Bedeutung (s. oben) benutzt.

**Bezugseinheit.** Von Dalton wurden die Atomgewichte auf  $H = 1$  bezogen; Berzelius, dem man die erste größere Atomgewichtstabelle verdankt, wählte  $O = 100$  zur Grundlage, weil die meisten Elemente zum  $O$  nähere Beziehungen aufweisen als zu  $H$ . Aus theoretischen Gründen ist man dann zur  $H$ -Basis zurückgekehrt; seit dem Ende des 19. Jahrhunderts bezieht man die Atomgewichte auf  $O = 16,000$ , wodurch die Unsicherheit im Verhältnis  $H : O$  für die übrigen Elemente ausgeschaltet war. Eine neue, allerdings geringfügige Schwierigkeit besteht seit der Auffindung der Sauerstoffisotopen  $^{17}O$  und  $^{18}O$  (S. 18) darin, daß die Chemiker nach wie vor das natürliche Isotopengemisch  $O = 16,000$  setzen, während die Physiker für theoretische Berechnungen  $^{16}O = 16,000$  benutzen [Ber. chem. Ges. 66 (1933) A 1].

### *Chemische Verfahren.*

Um die Mitte des 19. Jahrhunderts sind sehr genaue Atomgewichtsbestimmungen von Marignac und Stas ausgeführt worden. Stas bemühte sich hauptsächlich um die Atomgewichte von Ag, K, Na, Cl, Br, J (C, N, S), die man als „fundamentale“ bezeichnet, weil sie vielfach die Beziehung eines Elementes zum O vermitteln oder in den zur Atomgewichtsbestimmung analysierten oder synthetisierten Verbindungen vorkommen. Er verwandelte  $\text{KClO}^3$  ( $\text{KBrO}^3$ ,  $\text{KJO}^3$ ) in  $\text{KCl}$  ( $\text{KBr}$ ,  $\text{KJ}$ ); aus deren Lösungen wurde das Halogen durch die Lösung einer gewogenen Silbermenge quantitativ gefällt; ferner wurden aus Silber  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgJ}$  synthetisch hergestellt. Die aus diesen Untersuchungen gewonnenen Atomgewichte sind etwa 40 Jahre lang als völlig einwandfrei betrachtet worden; weitere Forschungen (etwa 1895) ließen dann aber Unrichtigkeiten vermuten und tatsächlich konnte Th. W. Richards (Harvard) später zeigen, daß das metallische Silber von Stas nicht völlig einwandfrei gewesen war. Richards hat außer den fundamentalen auch noch viele weitere Atomgewichte bestimmt, wobei sich die folgende Arbeitsweise (für Metalle) als zweckmäßig herausgebildet hat: Wasserfreies Metallchlorid oder -bromid wird unter Vermeidung jeglicher Zersetzung im  $\text{HCl}$ -( $\text{Br}$ -)Strom sublimiert oder geschmolzen, um die für die Genauigkeit höchst gefährlichen Spuren  $\text{H}^2\text{O}$  zu entfernen. Gewogene Mengen des Halogenides  $\text{MCl}$  werden gelöst, und das Halogen durch die Lösung einer gewogenen  $\text{Ag}$ -Menge gefällt; geringfügige Überschüsse von  $\text{Cl}$  werden unter Verwendung des Nephelometers mit titrierter  $\text{Ag}$ -Lösung beseitigt. Es ergibt sich das Verhältnis  $\text{MCl}:\text{Ag}$ . Das gefällte  $\text{AgCl}$  wird filtriert und gewogen: es liefert  $\text{MCl}:\text{AgCl}$ . Da die Atomgewichte von  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  sehr genau bekannt sind, so ist mit ihnen das Atomgewicht von  $\text{M}$  zu berechnen; die beiden Verhältnisse kontrollieren sich wechselseitig. Bei der Herstellung des wasserfreien Halogenides muß Zutritt feuchter Luft völlig ausgeschlossen sein. Silber und alle übrigen Reagenzien sind nach den bewährten Vorschriften zu reinigen. Das Ausgangsmaterial ist natürlich von allen Fremdstoffen zu befreien und möglichst spektroskopisch zu prüfen (vgl. S. 398). Hauptbedingung für jede Atomgewichtsbestimmung ist, daß zur Analyse oder Synthese eine Verbindung gewählt wird, die die Elemente genau im stöchiometrischen Verhältnis enthält, was durch Änderung der Herstellungsbedingungen zu prüfen ist. Die Arbeitsweise von Richards ist durch Hönigschmid (München) noch vervollkommenet worden und hat bemerkenswerte Ergebnisse geliefert (Bleiisotope, Hg-Isotope usw.).

### *Physikalische Verfahren.*

**Bestimmung aus der Gasdichte.** Nach dem Satz von Avogadro (Teil III, S. 109) ist das Molekulargewicht ( $\text{M}$ ) eines realen Gases

$$\text{M} = L_1 V_a / (1 + \lambda).$$

$L_1$  = Litergewicht bei  $0^\circ$  und 760 mm;  $V_a$  = normales Molekularvolumen von Sauerstoff im Idealzustand;  $(1 + \lambda) = p_0 v_0 / p_1 v_1 = L_1 / L_0$

ist durch Extrapolation aus mehreren Messungen von  $v$  oder  $I$  bei verschiedenen Drucken zu bestimmen.  $V_n = 22,4148$  ist gut bekannt. Zur Bestimmung von  $M$  sind  $L_1$  ( $0^\circ$ ) bei 760 mm und 2 oder 3 Drucken unter 760 mm oder  $L_1$  ( $0^\circ$ , 760 mm) und  $p v$  bei mehreren Drucken zu messen. Natürlich nur auf Gase anwendbar, die in völlig reinem Zustande zu gewinnen sind. Für ein elementares zweiatomiges Gas ist  $A = 0,5 M$ ; für Verbindungen werden von  $M$  die Atomgewichte der übrigen darin enthaltenen Elemente abgezogen; also nur anwendbar, wenn alle Atomgewichte außer dem gesuchten, sehr gut bekannt sind (Genfer Methode, Guye, Moles). Das Verfahren hat sich als Kontrolle chemischer Bestimmungen als wertvoll erwiesen; es versagt natürlich, wenn  $p \cdot v$  nicht durch Extrapolation sicher zu bestimmen ist.

**Kanalstrahlenanalyse.** Die Auffindung der Isotopen nicht radioaktiver Elemente erfolgte durch Kanalstrahlenanalyse im Massenspektrographen (s. Teil III, S. 18).

Von den zu untersuchenden Elementen wird eine flüchtige Verbindung in einen Ionenschwarm (Kanalstrahl) umgewandelt und dieser magnetisch und elektrisch abgelenkt. Die photographisch ermittelte Ablenkung ergibt die relative Masse der Teilchen gegen eine Eichsubstanz. Man erhält so das Atomgewicht der einzelnen Isotopen, während alle anderen Verfahren — wenn nicht eine Isotopentrennung vorangegangen ist — nur Mittelwerte liefern.

Auch aus *Linien-* und *Bandenspektren* lassen sich die Atomgewichte der Isotopen Atomarten berechnen; auf diese Weise sind z. B. die Atomarten  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  und  $^3\text{H}$  aufgefunden und ihre Atomgewichte bestimmt worden.

Auf die kritischen Zusammenstellungen, welche bis 1931 die Deutsche Atomgewichtskommission, jetzt die A.-G.-Kommission der Internationalen Union für Chemie, in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft erscheinen läßt, sei nachdrücklich hingewiesen. [Vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 68 (1935) A 73.]

## Bestimmung von Molekulargewichten.

Man bestimmt Molekulargewichte (M.-G.), um unter den mit der Analyse vereinbaren Formeln einer Verbindung die zutreffende herauszufinden, oder um den Aggregationszustand eines Stoffes unter bestimmten Bedingungen zu ermitteln.

Grundlage aller praktisch verwendeten Verfahren zur M.-G.-Bestimmung ist Avogadros Regel (S. 109), sie galt anfänglich nur für Gase, wurde dann aber von van't Hoff auch auf Lösungen angewandt. Bezugseinheit für Molekulargewichte ist  $\text{O}^3 = 32,000$ . Wenn bei Anwendung der folgenden Verfahren unter den gewählten Versuchsbedingungen thermische oder elektrolytische Dissoziation oder Assoziation eintritt, so erhält man für das M.-G. Werte, die mit dem Analysenbefund ohne weiteres nicht vereinbar sind. Es bedarf dann besonderer Überlegungen oder Untersuchungen, um die gefundene „Teilchenzahl“ richtig zu deuten.

## *Molekulargewichte gas- oder dampfförmiger Stoffe.*

Die Beziehungen zwischen M.-G. und Dampfdichte sowie die Verfahren zur Bestimmung von Dampfdichten sind bereits Teil III, S. 107 ausführlich besprochen.

## *Molekulargewicht gelöster Stoffe.*

Durch den Nachweis, daß die Gasgesetze ( $p v = n R T$ , s. S. 108) auch auf Lösungen anwendbar sind, hat van't Hoff die theoretische Grundlage für Molekulargewichtsbestimmungen gelöster Stoffe geschaffen, die zum Teil bereits vorher empirisch gefunden waren.

In der auf Lösungen angewandten Gleichung  $p v = R T$  haben  $R$  und  $T$  dieselbe Bedeutung wie bei Gasen,  $v$  ist das Volumen der Lösung und  $p$  der „osmotische Druck“; dieser ist gleich dem Druck, den der gelöste Stoff ausüben würde, wenn er als Gas den Raum der Lösung einnähme. Aus der bekannten Tatsache, daß aus einer mit Lösungsmittel überschichteten Lösung der gelöste Stoff bis zum völligen Konzentrationsausgleich diffundiert, folgt, daß das Gelöste, ähnlich wie ein Gas, den gebotenen Raum gänzlich auszufüllen strebt, daß es also einen „Druck“ ausübt<sup>1)</sup>. Dieser osmotische Druck würde etwa in Erscheinung treten, wenn man (Fig. 1) in einen Zylinder mit gutschließendem Stempel, durch den Lösungsmittel, nicht aber Gelöstes hindurchtreten kann (halbdurchlässige Wand, semipermeable Membran), Lösung und Lösungsmittel trennt. Da in diesem Fall die Verdünnung der Lösung durch freie Diffusion gehindert ist, drückt das Gelöste auf den Stempel und hebt ihn, so daß Lösungsmittel zur Lösung tritt. Wird der Stempel soweit belastet, daß er nicht mehr gehoben wird, so zeigt die Belastung die Größe des osmotischen Druckes an. Eine halbdurchlässige Wand, die z. B. Zucker zurückhält, Wasser durchtreten läßt, ist Kupferferrocyanid. Wird dies durch Fällung aus  $\text{Cu}^{++}$  und  $\text{Fe}(\text{CN})^{4--}$  in der Wand einer Tonzelle erzeugt, und die Zelle nach Füllung mit Zuckerlösung und Ansetzen eines Steigrohres in Wasser gestellt, so steigt die Lösung an, bis der hydrostatische Druck dem osmotischen Druck gleich ist; da der Zucker nicht durch die Wand wandern kann, erfolgt Verdünnung der Lösung dadurch, daß ein Zug auf das Lösungsmittel ausgeübt wird.



Fig. 1.

Unmittelbare Messung des osmotischen Druckes ist nur in wenigen Fällen gelungen; es fehlt an geeigneten halbdurchlässigen Wänden. Daher ist auch die M.-G.-Bestimmung aus dem osmotischen Druck praktisch bedeutungslos. — Der osmotische Druck steht aber mit Dampfdruck (Siedepunkt) und Erstarrungspunkt der Lösung in enger Beziehung, und diese viel leichter bestimmbar

<sup>1)</sup> Vgl. eine abweichende Auffassung von Fredenhagen, Z. Phys. 87 (1933) 62.

Größen sind zur Molekulargewichtsbestimmung geeignet. — Wird einer Lösung durch Verdampfen (Sieden) oder Ausfrieren (Auskrystallisieren) ein Teil des Lösungsmittels entzogen, so muß dabei dieselbe Arbeit aufgewendet werden, die man gewinnen kann, wenn die Lösung isotherm und umkehrbar verdünnt wird; diese Arbeit ist aber durch den osmotischen Druck bestimmt, woraus sich — auch quantitativ — der Zusammenhang zwischen diesem und dem Dampfdruck (Siedepunkt) oder dem Erstarrungspunkt herleiten läßt.

### *Molekulargewicht aus der Dampfdruckerniedrigung.*

Durch Lösen eines nicht flüchtigen Stoffes in einem Lösungsmittel wird dessen Dampfdruck  $p_0$  stets herabgesetzt. Hat die Lösung den Dampfdruck  $p$  und enthält sie  $n$  Mole Gelöstes und  $N$  Mole Lösungsmittel, so gilt (unabhängig von Druck und Temperatur):  $(p_0 - p)/p = n/N$  (Raoult 1887), woraus sich bei bekannter Konzentration der Lösung das Molekulargewicht des gelösten Stoffes leicht berechnet. Praktisch ist dies Verfahren kaum zur Anwendung gekommen, auch nicht, nachdem Menzies ein einfaches Gerät beschrieben hatte (Z. phys. Chem. 76 (1911) 231; Roth, Physikalisch-chemische Übungen, 3. Aufl. S. 47), das die sonst bei Messung von Dampfdrücken auftretenden Schwierigkeiten vermeidet.

**Mikroverfahren.** Der Dampfdruck einer Lösung des zu untersuchenden Stoffes X wird mit den Dampfdrücken verschiedener Lösungen des Stoffes A (bekannter Molarität) verglichen. In eine Kapillare wird je ein Tropfen der Lösung von X und einer Lösung von A — getrennt durch eine kleine Luftblase — eingefüllt. Infolge isothermer Destillation vom Orte höheren zum Orte niederen Dampfdruckes ändern sich die Tropfenlängen in erkennbarer Weise. Indem man zwei Lösungen von A herausucht, von denen die eine den X-Tropfen verkürzt, die andere verlängert, erhält man Grenzen für die Molarität der X-Lösung, die sich durch dazwischenliegende Vergleichslösungen noch einengen lassen [Barger, Rast, Ber. chem. Ges. 37 (1904) 1754].

### *Molekulargewicht aus der Siedepunktserhöhung.*

Die geringe praktische Verbreitung des im vorigen Absatz geschilderten Verfahrens hängt damit zusammen, daß sich Dampfdruckerniedrigungen leichter dynamisch aus Siedepunkten (s. S. 144) als statisch ermitteln lassen.

Der Siedepunkt ist die Temperatur, bei der der Dampfdruck (Sättigungsdruck) dem Außendruck gleich ist. Da die Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes geringeren Dampfdruck hat als das Lösungsmittel, muß ihr Siedepunkt höher liegen. Bis zu mäßigen Konzentrationen sind Siedepunktserhöhungen  $\Delta_s$  und Dampfdruckerniedrigungen einander und der Menge des gelösten Stoffes proportional. Es gilt also

$$\Delta_s = E_s c, \quad (1)$$

wenn  $c$  die auf 1000 g Lösungsmittel gelöste Molenzahl,  $E_s$  die „ebullioskopische Konstante“, die „molekulare Siedepunkterhöhung“ ist.  $E_s$  ist nur durch die Natur des Lösungsmittels bestimmt und läßt sich berechnen aus der Beziehung

$$E_s = R T_s^2 / 1000 Q_s \quad (2)$$

( $T_s$  = Siedepunkt abs.,  $Q_s$  = spezifische Verdampfungswärme bei  $T_s$  des Lösungsmittels,  $R$  = Gaskonstante im kalorischen Maß = 1,987 g-cal.). Vielfach wird  $E_s$  empirisch an Lösungen „normaler“ Stoffe in den betreffenden Lösungsmitteln bestimmt.

**(59) Molare Siedepunkterhöhung.**

Stoff	$T_s - 273$	$E_s$	Stoff	$T_s - 273$	$E_s$
Br .....	63	5.2	C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> OH	78.4	1.20
J .....	184	10.5	(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> O	35.6	2.16
Hg .....	357	11.4	CCl <sup>4</sup>	78.5	4.88
S .....	444.5	15.8	CHCl <sup>3</sup>	61.2	3.80
H <sup>2</sup> O .....	100	0.516	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> CO	56.3	1.72
H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	332	5.33	CH <sup>3</sup> COOH	118.5	3.07
SO <sup>2</sup> .....	— 10	1.45	CS <sup>2</sup>	46.3	2.29
SO <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> .....	69.5	4.55	C <sup>6</sup> H <sup>6</sup>	80.2	2.62
NH <sup>3</sup> .....	— 33.5	0.34	Dioxan	100.3	3.2
SnCl <sup>4</sup> .....	114.5	10.2	Tetralin	207.3	5.58

Die Verdampfungswärmen zur Prüfung der Formel (2) sind aus den Tabellen S. 336 zu entnehmen.

Wenn  $s$  g Substanz vom Molekulargewicht  $M$  in  $L$  g Lösungsmittel gelöst sind, so kommen auf 1000 g Lösungsmittel 1000  $s/ML$  Mole; es ist also nach (1):

$$M = E_s \cdot 1000 s / \Delta_s L. \quad (3)$$

Die Siedepunktsbestimmung wäre an und für sich im weiteren Umfange anwendbar als die Gefrierpunktsbestimmung, weil mit zunehmender Temperatur durchweg die Löslichkeit steigt und die häufig störende Assoziation abnimmt; weil ferner bei einer Anzahl sonst gut verwendbarer Lösungsmittel der Erstarrungspunkt so tief liegt, daß er mit einfachen Hilfsmitteln nicht mehr erreichbar oder nicht hinreichend genau meßbar ist. Eingeschränkt wird die Anwendbarkeit des Siedeverfahrens durch die kleinen Werte von  $E_s$ , bei denen die Fehler der Temperaturmessung durch die Einflüsse von Druckänderungen während des Versuches sowie durch schwer vermeidbare Siedeverzüge stärker ins Gewicht fallen.

Eine genaue Siedepunktsbestimmung wird erschwert durch Siedeverzug, Abkühlung des Thermometers durch kaltes Kondensat und Wärmeaustausch mit der Umgebung. Bei den älteren Geräten mit Flammenheizung benutzte man deswegen einen eingeschmolzenen Platinstift, Platintetraeder oder Tariiergranaten als Siedeerleichterer, besondere Kühlerformen zur Rückleitung des Kondensates sowie Luft- oder Dampfmäntel als Wärmeschutz. Da trotz dieser Mittel

Handhabung und Zuverlässigkeit jener Geräte zu wünschen übrig ließen, bevorzugt man neuerdings die Heizung mit strömendem Dampf nach Sakurai (1892).

Dampf von Atmosphärendruck vermag eine höher siedende Lösung auf ihren Siedepunkt zu erhitzen. Die dazu notwendige sowie die abstrahlende Wärme muß durch Kondensationswärme von Dampf gewonnen werden: die Lösung verdünnt sich also ständig, ihr Siedepunkt sinkt etwas. Man unterbricht daher den Dampfstrom, sobald man einen konstanten Siedepunkt erreicht hat und bestimmt die Konzentration der Lösung zum Schluß des Versuches (nach Gewicht oder Volumen) durch Wägung oder weniger genau durch Messung.

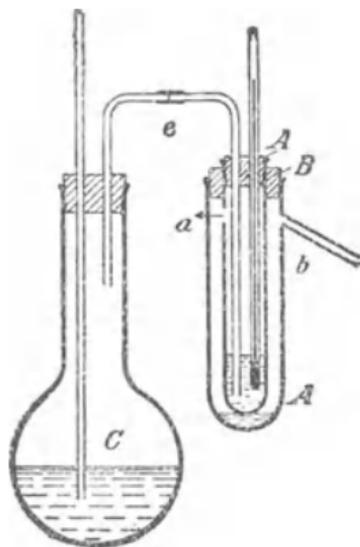


Fig. 2.

Ein von Landsberger (1898) beschriebener, in Fig. 2 dargestellter Apparat, ist leicht zusammenstellbar, erfordert aber viel Lösungsmittel. Von diesem befindet sich zu Beginn des Versuches eine kleine Menge im Innenrohr A, der Rest in C. Die Flüssigkeit in C wird zum kräftigen Sieden erhitzt; der Dampf strömt durch c nach A, tritt durch a in den Dampfmantel B über und verläßt diesen durch b. In A kondensiert sich solange Dampf, bis auch die dort befindliche Lösung siedet. Man verfolgt den Gang des — meist in  $\frac{1}{30}^{\circ}$  geteilten — Thermometers und bricht den Versuch ab, wenn Konstanz — Siedepunkt des Lösungsmittels! — eingetreten ist. A wird bis auf einen kleinen Rest entleert und mit der gewogenen Menge (s) des zu untersuchenden Stoffes beschickt. Der

Versuch wird wiederholt und solange fortgesetzt, wie Steigen des Thermometers stattfindet (s. oben). Dann unterbricht man den Dampfstrom bei c, entfernt den Dampfmantel, trocknet A äußerlich und wägt mit Inhalt und Zubehör auf cg (Gewicht = R). War das vorher bestimmte Leergewicht von A mit Zubehör = P, so ist die Menge des Lösungsmittels =  $R - (P + s)$ .

Beispiel: 0,9425 g Mannit (s) in 7,44 g  $H^2O$  [=  $R - (P + s)$ ] gaben Siedepunktserhöhung von  $0,360^{\circ}$ ; nach (3) ist  $M = 1000 \cdot 0,9425 \cdot 0,52/7,44 \cdot 0,360 = 183$ ; berechnet M.-G. = 182.

Genauer und sparsamer mit dem Lösungsmittel arbeiten Geräte von Beckmann oder Rupp [Z. phys. Chem. 53 (1905) 137, 693], bei denen Siedegeß und Mantel vereinigt sind. Rupp's Apparat ist in Fig. 3 (ohne Beckmannthermometer) dargestellt. Der Siedemantel M trägt einen Kühler K, dessen innere Wasserführung W in einen Schliffkegel S endet, der dem Kondensat den Rückweg zum Mantel versperren kann. In den Mantel ist das Siederohr L

durch einen weiten Schliff eingesetzt, dessen Innenkegel mit Bohrung B und Rinne R versehen ist. Ein Seitenstutzen St mit Stopfen dient zur Einführung der Substanz, Schliff T zum Einsetzen des Thermometers. In das Siederrohr L ist ein Dampfeinleitungsrohr E eingeschmolzen; außerdem trägt es eine Teilung (zur Messung des eindestillierten Lösungsmittels nach Volumen).

Um den Siedepunkt des Lösungsmittels zu bestimmen, füllt man dies in den Mantel, setzt das (mit Thermometer gewogene) trockene Siederrohr L so ein, wie die Figur zeigt, und erhitzt auf dem Drahtnetz zum Sieden. Dann geht der Dampf durch E in das Siederrohr L und die dort kondensierte Flüssigkeit gelangt nach einiger Zeit gleichfalls ins Sieden; ihr Dampf geht durch B in den Kühler. Durch passende Einstellung des Schliffes S im Kühler K kann man den Flüssigkeitsstand in L regeln. Wenn Temperaturkonstanz eingetreten ist, liest man das Thermometer ab. Sodann wird die Heizquelle entfernt und durch Schließen von S der Mantel von der Atmosphäre getrennt; alle Flüssigkeit wird durch E nach M zurückgesaugt, hierauf wird die gewogene Substanz durch St eingeführt und wiederum Flüssigkeit ins Siederrohr destilliert. Wenn Auflösung erfolgt ist, und die Temperatur konstant bleibt, liest man ab und dreht gleichzeitig das Siederrohr so, daß durch R Mantel und Kühler verbunden werden, wodurch auch der Inhalt von E abgeschlossen ist. Nach Abkühlen wird das Siederrohr gewogen. Die Berechnung erfolgt in der oben angegebenen Weise.

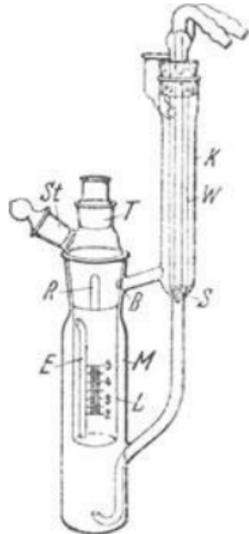


Fig. 3.

Für **Mikrobestimmungen** hat Pregl (Quant. org. Mikroanalyse, 2. Aufl., S. 194) einen Apparat angegeben, in dem die Beheizung durch heiße Luft erfolgt; die Menge Lösungsmittel beträgt nur wenige Kubikzentimeter, die erforderliche Substanzmenge etwa 10 mg.

Neuerdings hat Rieche [Ber. 59, 2181 (1926)] einen Apparat für Mikrobestimmungen beschrieben, der auf dem Prinzip von Swientoslawski und Romer aufgebaut ist, wonach durch ständiges Umspülen des Thermometers mit einer Mischung aus der siedenden Flüssigkeit und ihrem Dampf gute Temperaturkonstanz erreicht wird.

### *Molekulargewicht aus der Gefrierpunkterniedrigung.*

Erstarrungs- und Gefrierpunkt (Ep.) einer reinen Flüssigkeit ist die Temperatur, bei der feste und flüssige Phase im Gleichgewicht sind, also müssen dann auch ihre Dampfdrucke gleich sein. Da der Dampfdruck der Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes geringer ist als der des Lösungsmittels, so muß auch ihr Ep. unter dem der

reinen Flüssigkeit liegen, wobei vorausgesetzt ist, daß reines Lösungsmittel auskristallisiert.

Die Gefrierpunktserniedrigung ( $\Delta_c$ ) steht, wie die Siedepunkterhöhung, in engem berechenbarem Zusammenhang mit dem osmotischen Druck und ist bis zu mäßigen Konzentrationen proportional der in 1000 g Lösungsmittel gelösten Molenzahl ( $c$ ), also

$$\Delta_c = E_c \cdot c \quad (4)$$

$E_c$ , die „*kryoskopische Konstante*“ oder „*molare Gefrierpunktserniedrigung*“ ist nur durch die Natur des Lösungsmittels bestimmt und läßt sich berechnen nach

$$E_c = R T_c^2 / 1000 Q_c \quad (5)$$

( $T_c$  = Erstarrungspunkt, abs.,  $Q_c$  = Schmelzwärme,  $R$  = Gaskonstante im kalorischen Maß = 1,987 g-cal.  $E_c$  wird meist mit Hilfe „normaler“ Stoffe empirisch bestimmt.)

### (60) Molare Gefrierpunktserniedrigung.

	Anorganische Stoffe		Organische Stoffe		
	$T_c - 273$	$E_c$		$T_c - 273$	$E_c$
Br .....	—7.32	8.31	CCl <sup>4</sup>	—24.7	29.8
Hg .....	—38.87	390.0	HCOOH*)	8	2.77
P .....	44.4	32.2	CH <sup>3</sup> COOH*)	16.65	3.9
Pb .....	326.9	1225	CO(NH <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	132.1	21.5
H <sup>2</sup> O .....	0.00	1.86	C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> **)	5.5	5.07
H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> *) .....	10.45	6.9	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> OH	41	7.3
Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> · 10H <sup>2</sup> O	32.37	3.37	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> NO <sup>2</sup> †)	5.67	6.89
POCl <sup>3</sup> †) .....	1.25	7.6	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> NH <sup>2</sup>	—5.96	5.87
SnBr <sup>4</sup> .....	29.45	28.0	C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> N	—40	4.97
			Dioxan	11.0	4.6

Wenn  $s$  g Substanz vom M.-G. =  $M$  in  $L$  g Lösungsmittel gelöst sind, so kommen auf 1000 g Lösungsmittel  $1000 s / M L$  Mole, also ist nach (4)

$$M = E_c \cdot 1000 s / \Delta_c L. \quad (5)$$

Die Vorzüge der Gefrierpunktsbestimmung gegenüber dem Siedeverfahren liegen in der Unabhängigkeit vom Außendruck, großen Konstanten, daher größeren Temperaturunterschieden; Nachteile sind geringe Löslichkeit vieler Stoffe und unbequeme Lage des Erstarrungspunktes.

**a) Beckmannsches Verfahren** [für Lösungsmittel, deren Ep. unter Raumtemperatur liegt und mit Kältemischungen (s. S. 152) erreichbar ist]. In das trockene Gefrierrohr A (Fig. 4), das im Luftmantel B steckt, wägt man Lösungsmittel (15—25 g) ab und setzt das eingestellte Beckmannthermometer D und den Rührer mit dem gut schließenden Korkstopfen ein. Gefäß C wird mit

\*) Vor Zutritt von Feuchtigkeit zu schützen. \*\*) Thiophenfrei. †) Trocken.

Kühlflüssigkeit (Eiswasser, Kältemischung) beschickt, deren Temperatur 2—3° unter dem Ep. des Lösungsmittels liegt. Ist die Flüssigkeit in A 1—2° unterkühlt, so hebt man die Unterkühlung durch Rühren oder Impfen (s. unten) auf. Unter regelmäßigem Rühren verfolgt man den Thermometeranstieg (Erstarrungswärme!)

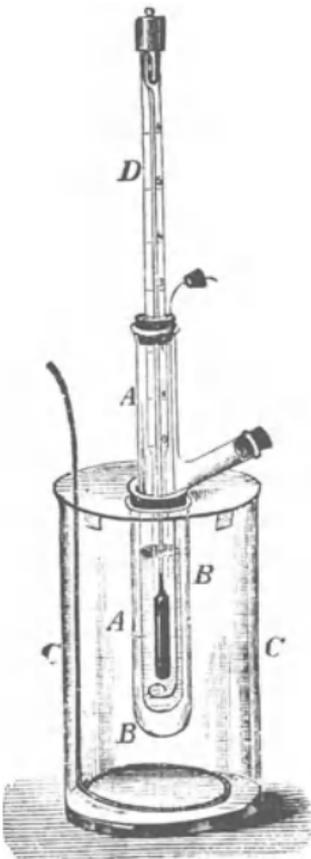


Fig. 4.

bis zum konstanten Maximum. Nach Auftauen Wiederholung, bis übereinstimmende Werte erreicht sind. Eine genau gewogene Menge des zu untersuchenden Stoffes wird durch den Seitenstutzen eingebracht und durch Rühren vollständig gelöst; dann wiederholt man die Ep.-Bestimmung (mit geringer Unterkühlung) und fährt in gleicher Weise fort. Feste Stoffe werden durch ein langes Wägröhrchen oder in Pastillenform eingebracht, für Flüssigkeiten benutzt man die in Fig. 5 dargestellte Wägepipette mit kapillarem Auslauf, zum „Impfen“ wird ein „Impfstift“ (Glasrohr mit feiner offener Spitze) benutzt; er steckt in einem Reagenzglas mit etwas Lösungsmittel, das in der Kältemischung zum Erstarren gebracht wird. Das Impfen

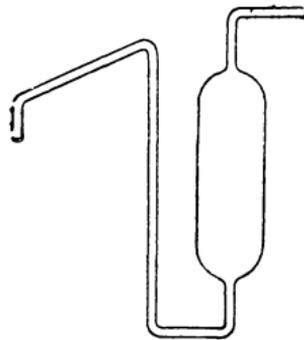


Fig. 5.

erfolgt durch den Seitenstutzen, indem man auf die am hochgehobenen Rührer haftende Flüssigkeit eine Spur erstarrtes Lösungsmittel überträgt. Ist das Lösungsmittel hygroskopisch, so läßt man den Rührstiel in einem Rohr gehen, durch das seitlich trockene Luft (CO<sup>2</sup> oder H<sup>2</sup>) eingeleitet wird, oder man dichtet ihn in seiner Führung durch eine dünne weiche Gummihülle ab.

Beispiel: Es soll das M.-G. von Naphthalin in Benzol (Ep. 5,5) bestimmt werden. Kühlbad: Eiswasser.

26,25 g frisch destilliertes, thiophenfreies Benzol eingewogen: Thermometerstand nach Anstieg 1. 2-670, 2-668, 2-670, Mittel 2-669.

2. 2-666, 2-668, 2-664, Mittel 2-666. Gesamtmittel 2-668. Nach Auflösen von 0-160 g Naphthalin war der Thermometerstand: 2-419, 2-418, 2-416, im Mittel 2-418, daher  $\Delta_e = 2-668 - 2-418 = 0-250$ . Nach Formel (5) ergibt sich (mit  $E_e = 5-12$ )  $M = 124-7$  (statt 128-1).

Bei dem geschilderten Verfahren treten zwei Fehlerquellen auf, die beide das M.-G. zu niedrig ergeben: 1. Das Ausfrieren von Lösungsmittel macht die Lösung konzentrierter als sich aus der Einwaage berechnet. 2. Ein zu kaltes Außenbad läßt den Ep. zu tief finden und bewirkt außerdem eine verstärkte Lösungsmittel-ausscheidung. Es muß deswegen auf geeignete Kühlbadtemperaturen und geschwinde Beendigung des Versuches geachtet werden. Eine andere Fehlerquelle (allerdings nur selten) liegt darin, daß sich das Lösungsmittel nicht rein, sondern in Mischkrystallen abscheidet; dann ergibt sich das M.-G. zu hoch. Abhilfe ist nur durch Wechsel des Lösungsmittels zu schaffen.

**b) Die Arbeitsweise für Lösungsmittel mit hochliegendem Ep.** unterscheidet sich von der beschriebenen nur durch andersartige Benutzung des Kühlbades. Man wird an Stelle des Gefäßes C einen dünnwandigen Becher mit geeigneter Füllung ( $H^2SO_4$ , Glycerin, Paraffinöl) benutzen, diese erhitzen, bis das Lösungsmittel in A geschmolzen ist und dann der freiwilligen Abkühlung überlassen; oder aber man taucht A und B gemeinsam in ein Bad geeigneter Temperatur und setzt sie nach Schmelzen des Lösungsmittels in eine Wattlepackung oder Weinholdbecher.

**c) Sonderverfahren für wässrige Lösungen leicht analysierbarer Stoffe.** Während bei a) die Konzentration der Lösung synthetisch bestimmt war, wird sie hier analytisch festgestellt. Einen

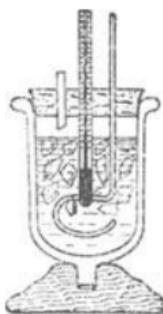


Fig. 6.

Weinholdbecher (Thermosflasche) von 300 cm<sup>3</sup> Inhalt (Fig. 6) füllt man mit einem Gemisch von destilliertem Wasser und (reichlich) kleinstückigem Eis (Schnee). Der Becher wird durch einen Korkstopfen verschlossen, der Rührer, Beckmannthermometer und ein offenes Glasrohr trägt. Da die Wärmezuführung von außen sehr gering ist, so kann man den Ep. des Wassers sehr scharf bestimmen. Ist dies geschehen, so führt man von einer konzentrierten Lösung des zu untersuchenden Stoffes durch das Glasrohr so viel ein, daß der Ep. um 0-1—0-2° sinkt, und liest wieder das Thermometer ab. Es wird nun durch das Glasrohr (mit Pipette) eine ausreichende Analysenprobe entnommen, neue Lösung zugesetzt usw. Nach Ausführung der Analyse hat man alle Daten zur Berechnung. Das Verfahren ist großer Genauigkeit fähig, wenn Konzentrationsänderungen durch Schmelzen des Eises vermieden werden. Es kann natürlich auch mit anderen (leicht beschaffbaren) Lösungsmitteln ausgeführt werden, wenn die Analyse der Lösung nicht zu umständlich wird.

**Mikroverfahren.** Der Beckmannsche Apparat kann in so kleinen Abmessungen hergestellt werden, daß man mit wenigen Kubikzentimetern Flüssigkeit auskommt.

**Mikrobestimmung nach Rast** [Ber. chem. Ges. 55, 1051 (1922)]. Die sehr große mol. Gefrierpunktserniedrigung von Campher ( $E_c = 40^\circ$  für 1 Mol in 1000 g) und sein starkes vielseitiges Lösungsvermögen ermöglichen es, die Gefrierpunktbestimmung mit sehr geringen Stoffmengen im gewöhnlichen Schmelzpunktapparat und mit gewöhnlichem Thermometer auszuführen. Nachdem der Schmelzpunkt  $t_0$  des (natürlichen oder künstlichen) Camphers bestimmt ist, schmelzt man einige Milligramm der zu untersuchenden Substanz mit der 10—20fachen Camphermenge (beide genau gewogen) zusammen, bringt nach Erstarren Teile des Gemisches in eine Schmelzpunktskapillare mit rundem Boden und bestimmt den Klarpunkt  $t$ .  $t_0 - t$  ist die gesuchte Erniedrigung; Berechnung wie oben; Thermometerkorrektur nicht erforderlich, da Relativbestimmung.

Von Pirsch [Ber. chem. Ges. 65 (1932) 1227, 1839; 66 (1933) 349, 815, 1695] sind weitere Stoffe angegeben worden, deren  $E_c$ -Wert den des Camphers noch übertrifft; genannt seien Iso-Camphan (44·5), Pinendichlorid (56·2), Camphenillon (64), Bornylbromid (66·9). Pirsch gibt auch Winke für zweckmäßige Arbeitsweise.

## 12. Kinetische Gastheorie<sup>1)</sup>.

(1932.)

Die atomistische Auffassung der Materie hat zuerst in der Gastheorie zur Ableitung mathematisch strenger, experimentell prüfbarer Gesetze geführt. Die grundlegende Natur dieser Gesetze wurde aber erst anerkannt, nachdem es gelungen war, auf direktem Wege die Existenz der Atome nachzuweisen. Die kinetische Behandlungsweise besitzt in gewisser Hinsicht große Vorteile vor der thermodynamischen, denn sie gibt nicht nur die theoretische Begründung der Wärmesätze, die in der thermodynamischen Betrachtungsweise als empirische Tatsachen hingenommen werden, sondern darüber hinaus erhalten wir Auskunft über zahlreiche Stoffeigenschaften (Gasgesetze, spezifische Wärmen, Wärmeleitfähigkeit, chemische Kinetik usw.).

Ein Gas besteht aus einzelnen Molekeln endlicher Größe. Die Molekeln eines einheitlichen Gases sind gleich groß (wir sehen hier von der Isotopie ab, siehe S. 16) und bewegen sich mit verschiedener Geschwindigkeit. Die Bewegung der Gasmolekeln ist gradlinig,

<sup>1)</sup> Vgl. Nernst, Theoretische Chemie; A. Eucken, Lehrb. d. chemischen Physik (Leipzig 1930). Vgl. ferner G. Jaeger, Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie; K. F. Herzfeld, Müller-Pouilletts, Lehrbuch der Physik, Bd. 3/2. Braunschweig 1925; R. C. Tolman, Statistical mechanics with applications to physics and chemistry (New York 1927).

bis sie mit andern Gasmolekeln oder mit festen Körpern (Gefäßwand) zusammentreffen, wobei sie elastisch reflektiert werden.

### Gasgesetze.

Der Gasdruck in einem abgeschlossenen Raume ist proportional der Anzahl und der Energie der von den Gasmolekeln auf die Einheit der Gefäßwand ausgeübten Stöße. Wird das Gas auf das halbe Volumen zusammengedrängt, so verdoppelt sich die Konzentration, die Zahl der Gasmolekeln pro Volumeneinheit und damit die Zahl der in der Zeiteinheit auf die Einheit der Gefäßwand ausgeübten Stöße, also der Gasdruck (Gesetz von Boyle und Mariotte)

In einem Würfel von der Kantenlänge  $l$ , also dem Volumen  $l^3$  seien  $n$  Molekeln Gas eingeschlossen, deren Masse  $m$  und deren mittlere Geschwindigkeit bei der betreffenden Temperatur  $c$  sei. Eine mit der Geschwindigkeit  $c$  auf die Wand treffende Molekel wird mit der Geschwindigkeit  $-c$  reflektiert, so daß die Änderung der Bewegungsgröße jeder senkrecht auf die Wand auftreffenden Molekel  $2mc$  ist. Nehmen wir an Stelle der regellos fliegenden Molekeln an, daß je ein Sechstel auf eine Würfelfläche senkrecht aufprallen, so erhält die Wand pro Sekunde  $n \cdot c/6l$  Impulse, so daß der auf jede Wand ausgeübte Druck  $2mc \cdot n c/6l$ , also der Druck pro Flächeneinheit nach einer einfachen Umformung

$$p = n \cdot mc^2/3l^3 \text{ ist.}$$

Es gilt also die Gleichung, da  $l^3 = v$  ist,  $p \cdot v = n \cdot mc^2/3$ . Die kinetische Energie einer Molekel  $mc^2/2$  ist also  $p \cdot v$ , somit auch  $R \cdot T$  proportional. Da  $R$  konstant ist, ist die mittlere kinetische Energie der Gasmolekeln der absoluten Temperatur proportional und ein Maß für die abs. Temperatur.

Die Gleichung  $p v = n \cdot m \cdot c^2/3$  erlaubt die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat  $\bar{c} = \sqrt{3 p/s}$  zu berechnen, wo  $s = n \cdot m/v =$  Dichte und  $p$  in absolutem Maß auszudrücken ist

(1 Atm. =  $76 \cdot 13 \cdot 595 \text{ g/cm}^3 = 1033 \cdot 3 \cdot 980 \cdot 6 \text{ dyn/cm}^2$ ;  $1 \text{ dyn/cm}^2 = 1 \text{ bar}$ ). Für Wasserstoff ( $s = 0 \cdot 00008987$ ) ist  $\bar{c} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1033 \cdot 3 \cdot 980 \cdot 6}{0 \cdot 00008987}} = 184 \text{ 000 cm pro sec}$ , für ein anderes Gas mit dem Molekulargewicht  $M$  also  $c = 184 \text{ 000} \cdot \sqrt{2 \cdot 016/M}$  cm pro sec. Die mittlere Geschwindigkeit ist  $c \sqrt{8/3}$ , vgl. Herzfeld l. c. (Siehe Tabelle S. 183.)

### Gleichverteilungssatz, spezifische Wärmen.

Um die Energie einer einatomigen Gasmolekel anzugeben, braucht man 3 Größen, nämlich die Geschwindigkeitskomponenten in den drei Koordinatenrichtungen; bei einer zweiatomigen Gasmolekel muß man außerdem noch die Schwingung der 2 Atome gegeneinander und die Rotation um eine gemeinsame Achse angeben. Man braucht 5 Angaben, man sagt die Molekel hat 5 resp. 3 Freiheitsgrade. Bei mehratomigen Molekeln noch mehr. Nun lehrt

die statistische Mechanik, daß die Energie sich auf jeden dieser Freiheitsgrade gleichmäßig verteilt. Wir haben gesehen, daß die kinetische Energie der Translation der Gasmolekeln im Mittel  $3/2 RT$  pro Mol ist, demzufolge fällt auf einen Freiheitsgrad  $1/2 RT$  pro Mol und die Gesamtenergie zweiatomiger Molekeln ist  $5/2 RT$  pro Mol. Daraus ergibt sich die Molarwärme bei konstanten Volumen  $C_v$ , denn diese ist die Änderung der Gesamtenergie mit der Temperatur; sie beträgt also pro Freiheitsgrad  $1/2 R$  oder für einatomige Molekeln rund 3 gcal, für zweiatomige Molekeln rund 5 gcal pro Mol (vgl. S. 323). Hält man das Volumen eines Gases während der Erwärmung nicht konstant, so dehnt es sich aus und leistet noch eine äußere Arbeit im Betrage von  $\int p dv$ . Dies Integral wird bei konstant gehaltenem Druck gleich  $R(T_1 - T_2)$  pro Mol und daraus ergibt sich die äußere Arbeit bei der Erwärmung um  $1^\circ$ , oder der Unterschied zwischen Molarwärme bei konstantem Druck und konstantem Volumen  $C_p - C_v = R$ . Die Molarwärme bei konstantem Druck ist also für einatomige Gase 5 gcal und für zweiatomige 7 gcal pro Mol. Als Unterscheidungsmerkmal zwischen ein- und zweiatomigen Gasen erhalten wir dann das auch sonst wichtige Verhältnis  $C_p/C_v$ , welches für einatomige Gase 1.66, für zweiatomige 1.4 beträgt (vgl. S. 324).

#### Stoßzahl. Mittlere freie Weglänge.

Besonders wichtig für die Chemie ist die Berechnung der Zusammenstöße zwischen Gasmolekeln. Eine Molekel vom Radius  $\frac{f}{2}$ , die mit der Geschwindigkeit  $c$  fliegt, bestreicht in der Sekunde ein Zylindervolumen von  $\frac{f^2}{4} \cdot \pi \cdot c$ . Diese Molekel stößt mit allen zusammen, die dieses Volumen berühren, oder deren Mittelpunkte sich in einem Zylinder befinden, dessen Radius gleich der Summe der Radien  $\left(\frac{f_1 + f_2}{2}\right)$  der beiden zusammenstoßenden Molekeln ist. Befinden sich  $n$  Gasmolekeln im Kubikzentimeter, so erhalten wir für die Stoßzahl  $z = n \left(\frac{f_1 + f_2}{2}\right)^2 \pi \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}}$ , indem wir  $c = \sqrt{8/3} \bar{c} = \sqrt{8 RT/\pi M}$  setzen. Die Anzahl der Zusammenstöße/ccm · sec ergibt sich dann für zwei Molekelarten zu

$$Z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot n_1 \cdot n_2 \left(\frac{f_1 + f_2}{2}\right)^2 \cdot \pi \sqrt{2 \frac{RT}{M_1 M_2}},$$

wenn  $n_1$  und  $n_2$  Molekeln pro Kubikzentimeter von den Molekulargewichten  $M_1$  und  $M_2$  vorhanden sind.

Die Anzahl der Zusammenstöße/ccm · sec zwischen einer Sauerstoffmolekel und andern Molekeln der gleichen Sorte bei  $0^\circ$  und 760 mm ergibt sich numerisch zu

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot 2.71 \cdot 10^{19} (2.9 \cdot 10^{-8})^2 \cdot \pi \sqrt{\frac{4 \cdot 8.3 \cdot 10^7 \cdot 273}{32}} \approx 4 \cdot 10^9.$$

Haben wir an Stelle einer Molekel der ersten Sorte  $n$  solche, so wird diese Zahl  $n$  mal größer oder bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck rund  $10^{23}$ . Diese Zahlen haben in der chemischen Reaktionskinetik große Bedeutung. Da die Molekulardurchmesser alle von der Größenordnung  $1 \text{ \AA}$  sind (vgl. Tabelle 62) und die Molekulargewichte nur mit der Wurzel in die Formel eingehen, ist die Stoßzahl für verschiedene Molekelarten nicht sehr verschieden.

Die Zeit, die zwischen zwei Zusammenstößen abläuft, ist das Reziproke der Anzahl der Zusammenstöße und diese Zahl multipliziert mit der mittleren Molekulargeschwindigkeit gibt den Weg an, den eine Molekel zwischen zwei Zusammenstößen im Mittel geradlinig zurücklegt. Diese Größe nennt man mittlere freie Weglänge; sie beträgt also  $L = \frac{1}{n \cdot f^2 \cdot \pi}$ . Genauere Rechnung gibt

$$L = \frac{0.75}{n \cdot f^2 \cdot \pi} \quad (\text{Clausius}) \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot f^2 \cdot \pi} \quad (\text{Maxwell}).$$

#### Diffusion, innere Reibung und Wärmeleitung.

Die mittlere freie Weglänge ist ein Maß für die Diffusion und die Wärmeleitfähigkeit. Die Diffusion kommt so zustande, daß die Konzentrationsunterschiede durch die thermische Bewegung der Molekeln ausgeglichen werden. Die thermische Bewegung ist aber nur auf ganz kurze Strecken geradlinig (freie Weglänge) wegen der Zusammenstöße mit andern Molekeln. Die Berechnung gibt für die Diffusionskonstante  $D = c \cdot L/3$ .

Der Zusammenhang zwischen Reibungskoeffizient ( $\eta$ ) und freier Weglänge ist  $\eta = \frac{1}{3} \rho c \cdot L$ , wo  $\rho$  die Dichte ist; setzen wir für  $\rho = n \cdot m$ , wo  $m$  die Masse einer Molekel ist und für  $L$  den angegebenen Wert, so erhalten wir  $\eta = \frac{m c}{3 \sqrt{2} \pi f^2}$ . Die experimentelle

Bestätigung (Kundt und Warburg 1875) dieser unerwarteten Folgerung (Maxwell 1859), daß die innere Reibung vom Druck unabhängig ist, war einer der ersten großen Erfolge der kinetischen Gastheorie.

Die Wärmeleitfähigkeit ( $l$ ) ergibt sich aus der Übertragung der Energie durch Stöße; der Transport der Energie wird durch die freie Weglänge, die mitgeführte Energie durch die Anzahl der Freiheitsgrade ( $F$ ) berücksichtigt:  $l = \frac{F \cdot R \cdot c}{6 \sqrt{2} \cdot \pi f^2}$ ; daraus folgt  $\frac{l}{\eta} = C_v$ , wo  $C_v$  die Molarwärme bei konstantem Volumen ist; dieser nicht ganz exakt abgeleitete Ausdruck ist aber durch das Experiment nicht bestätigt: es gilt experimentell  $\frac{l}{\eta} = K \cdot C_v$ , wo  $K$  bei einatomigen Gasen 2.5, bei zweiatomigen Gasen 1.9 und bei mehratomigen Gasen 1.5 bis 1.75 beträgt.

**Loschmidtsche Zahl, Avogadrozahl.**

Aus der mittleren freien Weglänge und der van der Waals'schen Konstante  $b = \frac{2}{3} \pi N f^3$ , wo N die Anzahl der Molekeln in einem Mol ist, hat Loschmidt zuerst N berechnet. Da man aber jetzt genauere Methoden zur Bestimmung dieser Zahl besitzt (vgl. Tabelle S. 3), berechnet man aus der Diffusion und Wärmeleitfähigkeit meistens den Molekulardurchmesser. Die diesbezüglichen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt<sup>1)</sup>. Die Anzahl der Molekeln in einem Kubikzentimeter bei 0° und 760 mm Druck beträgt  $2.71 \cdot 10^{23}$ ; in einer Gramm-Molekel (Mol) sind demzufolge  $6.06 \cdot 10^{23}$  Molekeln; vgl. die Tab. S. 3.

Die einzelne Molekel einer Verbindung vom Molekulargewicht M wiegt also  $M \cdot 10^{-23}/6.06$  g. 1 Wasserstoff-Molekel (H<sup>2</sup>) wiegt  $3.32 \cdot 10^{-24}$  g, eine Xenon-Molekel (X)  $2.15 \cdot 10^{-22}$  g, eine Molekel Ammoniumphosphormolybdat [(NH<sup>4</sup>)<sup>3</sup>PO<sup>4</sup> · 12 Mo O<sup>3</sup>]  $3 \cdot 10 \cdot 10^{-21}$  g.

**(61) Mittlere Geschwindigkeit, Weglänge und Dimensionen der Gasmolekeln.**

$c = c \sqrt{8/3 \pi}$  mittlere Geschwindigkeit in cm/sec bei 0°.

L = Weglänge bei 0° und 1 Atm. in cm.

Q = Gesamtquerschnitt der in 1 cm<sup>3</sup> Gas bei 0° und 1 Atm. enthaltenen Molekeln in cm<sup>2</sup>.

f = Molekulardurchmesser in cm.

Stoff	Formel	c (cm/sec)	L · 10 <sup>8</sup>	Q · 10 <sup>8</sup>	f · 10 <sup>8</sup>
Aceton .....	C <sup>3</sup> H <sup>6</sup> O	31560	163	1080	38
Äthylacetat .....	C <sup>4</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup>	25630	134	1250	42
Äthyläther .....	C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> O	27940	156	1125	48
Äthylalkohol .....	C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> O	35440	215	817	36
Äthylchlorid .....	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> Cl	29940	210	838	—
Äthylen .....	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>	45420	345	510	36
Äthylenbromid .....	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> Br <sup>2</sup>	17550	169	1039	—
Äthyljodid .....	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> J	18820	226	779	—
Ameisensäure .....	CH <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	35450	198	888	—
Ammoniak .....	NH <sup>3</sup>	58270	441	400	—
Argon .....	Ar	38080	635	276	28
Benzol .....	C <sup>6</sup> H <sup>6</sup>	27220	138	1274	41
Brom .....	Br <sup>2</sup>	19090	—	—	—
Chlor .....	Cl <sup>2</sup>	28560	287	607	36
Chloroform .....	CHCl <sup>3</sup>	22010	167	1052	48
Chlorwasserstoff .....	HCl	39820	433	405	—
Cyan .....	(CN) <sup>2</sup>	33340	249	705	—
Essigsäure .....	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup>	31040	152	1052	—
Helium .....	He	120400	1798	98	19
Jod .....	J <sup>2</sup>	15150	—	—	—
Kohlendioxyd .....	CO <sup>2</sup>	36250	397	443	32

<sup>1)</sup> Näheres siehe in „Konstanten der Atomphysik“ (Springer, 1923).

Stoff	Formel	c (cm/sec)	L · 10 <sup>8</sup>	Q · 10 <sup>8</sup>	f · 10 <sup>8</sup>
Kohlenoxyd .....	CO	45450	584	301	32
Krypton .....	Kr	26410	487	361	32
Luft .....	—	44690	608	289	31
Methan .....	CH <sup>4</sup>	60060	493	358	—
Methyläther .....	C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> O	35440	191	920	—
Methylalkohol .....	CH <sup>3</sup> O	42490	327	539	—
Methylchlorid .....	CH <sup>3</sup> Cl	33850	264	668	34
Methyljodid .....	CH <sup>3</sup> J	20180	293	600	—
Neon .....	Ne	53510	1258	140	29
Propylalkohol .....	C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> O	31030	310	799	—
Quecksilber .....	Hg	17000	217	810	—
Sauerstoff .....	O <sup>2</sup>	42510	647	272	29
Schwefelkohlenstoff .....	CS <sup>2</sup>	27560	201	874	—
Schwefelwasserstoff .....	H <sup>2</sup> S	41190	375	469	—
Schweflige Säure .....	SO <sup>2</sup>	30040	290	606	—
Stickoxyd .....	NO	43900	570	309	29
Stickoxydul .....	N <sup>2</sup> O	36250	387	455	32
Stickstoff .....	N <sup>2</sup>	45430	599	294	31
Tetrachlorkohlenstoff .....	CCl <sup>4</sup>	19390	206	854	—
Wasserdampf .....	H <sup>2</sup> O	56650	404	435	26
Wasserstoff .....	H <sup>2</sup>	169200	1123	157	29
Xenon .....	X	21080	350	501	35

### Geschwindigkeits- und Energieverteilung.

Bisher haben wir die Gase so betrachtet, als ob alle Molekeln dieselbe mittlere Geschwindigkeit  $c$  besäßen. Tatsächlich haben aber die Molekeln sehr verschiedene Geschwindigkeiten, nur sind die ganz geringen und ganz großen Geschwindigkeiten sehr selten und die mittleren von überwiegender Häufigkeit. Die Verteilung der Anzahl der Molekeln auf verschiedene Geschwindigkeiten ist in Abb. 1 für Sauerstoff graphisch dargestellt, wobei auf der Abszisse die Geschwindigkeit, auf der Ordinate die Anzahl der Molekeln aufgetragen ist. Mathematisch wird diese sogenannte Maxwell-Boltzmannsche Verteilung durch die Formel

$$N = N_0 e^{-Mc^2/2RT} = N_0 e^{-E/RT}$$

dargestellt, in der  $N$  die Anzahl der Molekeln angibt, deren Geschwindigkeit den Betrag  $c$  oder deren Energie den Betrag  $E$  bei einer Gesamtzahl von Molekeln  $N_0$  überschreitet;  $e$  ist die Basis der natürlichen Logarithmen.

Diese Formel läßt sich experimentell prüfen. Bei genügend niedrigem Druck wird, wie aus den Formeln ersichtlich, die mittlere freie Weglänge immer größer, z. B. beim Wasserstoff beträgt sie 1 cm, bei ungefähr  $10^{-4}$  mm. Erzeugt man bei einem Druck, bei dem die mittlere freie Weglänge größer oder vergleichbar mit den Gefäßdimensionen wird, einen Gasstrahl, so nennt man solch einen Strahl einen Molekularstrahl. Die wesentlichste Eigenschaft eines solchen Molekularstrahls ist, daß die Gasmolekeln in ihm

nicht zusammenstoßen. Durch geeignete rotierende Blendenvorrichtungen ist es möglich, in solch einem Strahl die Geschwindigkeit der Molekeln und auch die Geschwindigkeitsverteilung experimentell

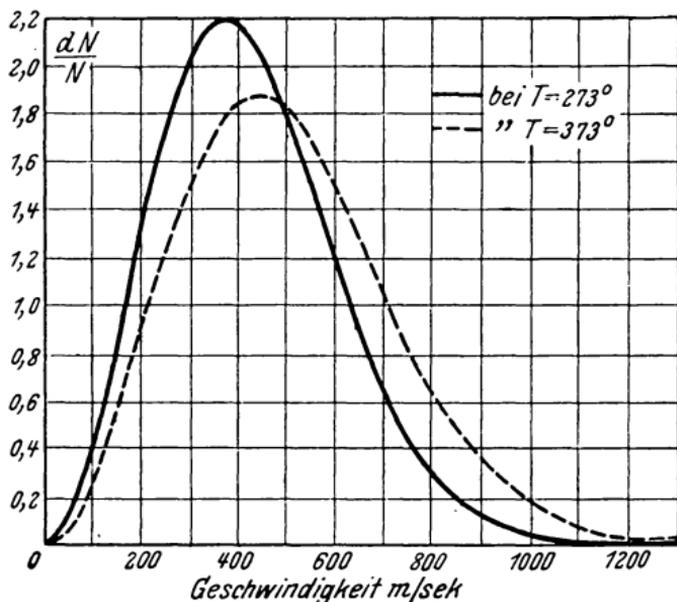


Abb. 1. Geschwindigkeitsverteilung von Sauerstoff.

zu bestimmen (Stern). Auch die mittlere freie Weglänge läßt sich mit einer ähnlichen Anordnung direkt bestimmen (Born-Bor mann).

### Thermodynamik und kinetische Theorie.

Die drei wesentlichen Größen in der Thermodynamik sind  $Q$  die Wärmemenge,  $T$  die absolute Temperatur, und  $S$  die Entropie. Der Zusammenhang zwischen absoluter Temperatur und kinetischer Energie der Gasmolekeln wurde bei der Ableitung des Boyle-Mariotteschen Gesetzes behandelt. Der erste Wärmesatz ist dann wohl ohne weiteres klar, denn er besagt in der Sprache der kinetischen Gastheorie, daß die ungeordnete thermische Bewegungsenergie der geordneten makroskopischen mechanischen Energie äquivalent ist und ist eine Anwendung des mechanischen Energieprinzips. Der zweite Wärmesatz behauptet, daß es eine Größe gibt, die Entropie  $S$ , die in einem abgeschlossenen System immer zunimmt. In der statistischen Mechanik gibt es eine Größe, die in einem abgeschlossenen System immer zunimmt, und das ist die Wahrscheinlichkeit der Konfiguration. Nun lehrt die Thermodynamik, daß die Entropie  $S$  eines Systems, das aus zwei Systemen mit den Entropien  $S_1$  und  $S_2$  zusammengesetzt ist, durch  $S = S_1 + S_2$  gegeben ist; während die Wahrscheinlichkeit  $W$  eines aus zwei

Systemen zusammengesetzten Systems  $W = W_1 \cdot W_2$  ist. Es muß also gelten  $f(W_1 \cdot W_2) = S_1 + S_2$ . Die einzige Funktion, die dieser Anforderung genügt, ist der Logarithmus. Es gilt also  $S = k \cdot \ln W + a$ . Die Entropie ist der natürliche Logarithmus der Wahrscheinlichkeit (Boltzmann). Der Umrechnungsfaktor ist die Boltzmannsche Konstante  $k = R/N$ , wo  $R$  die Gaskonstante und  $N$  die Avogadro'sche Zahl, die Anzahl von Molekeln in einem Mol ist. Die Größe  $a$  ist eine in der klassischen kinetischen Gastheorie unbestimmte Konstante vom gleichen Sinn wie die Konstante bei der Integration der Entropie in der Thermodynamik, und ihre Festlegung, die nur auf dem Wege der statistischen Mechanik mit Hilfe der Quantentheorie möglich ist, ist der Gegenstand des dritten Wärmesatzes.

### 13. Reaktionskinetik und Katalyse<sup>1)</sup>.

(1934.)

Die Reaktionskinetik ist lange Zeit empirisch-formal behandelt worden, es ist aber möglich, ihr in der kinetischen Theorie der Materie eine gesicherte Grundlage zu geben, wengleich dieser Behandlung vorläufig nur einfachere Probleme, besonders bei Gasen, zugänglich sind.

#### Formale Gesetze der Reaktionskinetik.

Solange man sich mit dem zeitlichen Verlauf von Reaktionen beschäftigte, hat man auch die Annahme gemacht, daß die Geschwindigkeit einer Reaktion, d. h. die in der Zeiteinheit umgewandelte Stoffmenge, proportional der Konzentration der Reaktionsteilnehmer sei (Tab. 62, Spalte 2); dieser Ansatz, dessen kinetische Begründung S. 188 gegeben wird, liefert durch Integration die Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit (Tab. 62, Spalte 3);  $k$  nennt man die Geschwindigkeitskonstante, ihre kinetische Deutung wird S. 190 gegeben;  $a$  ist die Ausgangsmenge,  $x$  die seit Reaktionsbeginn umgewandelte Menge in Molen.

#### (62) Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit.

1	2	3	4
Rk. 1. Ordnung (monomolekular)	$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	$kt = \ln \frac{a}{a-x}$	$\tau = \ln \frac{2}{k}$
Rk. 2. Ordnung (bimolekular)	$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$	$kt = \frac{x}{a(a-x)}$	$\tau = \frac{1}{ka}$
Rk. 3. Ordnung (trimolekular)	$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$	$kt = \frac{2ax - x^2}{2a^2(a-x)^2}$	$\tau = \frac{3}{2ka^2}$

<sup>1)</sup> Näheres bei Nernst, Theoretische Chemie (11/15. Aufl.), S. 633; Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik (1930), S. 586; Hinshelwood, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme (Leipzig, 1928); neue Auflage Oxford, 1933; L. S. Kassel, The Kinetics of homogeneous Gas Reactions (New York 1932).

Die Ausdrücke 1., 2., 3. Ordnung bedeuten, daß die Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion von der Menge (Konzentration) einer, zweier oder dreier Molekeln, die gleicher oder verschiedener Art sein können, abhängig ist. Als „nullter Ordnung“ werden solche Reaktionen bezeichnet, die unabhängig von der Konzentration vor sich gehen. Die Ausdrücke mono-, bi-, trimolekular beziehen sich auf den Mechanismus, der häufig mit der Reaktionsordnung nicht übereinstimmt (vgl. die monomolekularen Reaktionen S. 191).

Die angeführten Formeln gelten nur für den Fall, daß die betreffenden Reaktionen einseitig ganz zu Ende verlaufen, d. h. nicht zu einem Gleichgewicht führen, und daß man (bei 2 und 3) von äquimolekularen Mengen der Reaktionsteilnehmer ausgeht. Trifft das Erste nicht zu, so muß auch die Gegenreaktion berücksichtigt werden, so daß der Stoffumsatz sich als Differenz beider Geschwindigkeiten ergibt. Trifft das Zweite nicht zu, so werden die Formeln etwas verwickelter, z. B. wenn a und b bei einer bimolekularen Reaktion die Ausgangskonzentrationen sind, so gilt  $-\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$  oder  $k = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$ . Seit etwa 1890 (van't Hoff) sind zahlreiche experimentelle kinetische Untersuchungen sowohl an Gasen wie auch an Lösungen ausgeführt worden, vorwiegend mit dem Ziel, die Ordnung und dadurch den Mechanismus der Reaktion aufzuklären. Dabei hat sich gezeigt, daß die stöchiometrische Formel keineswegs die Reaktionsordnung ablesen läßt. Z. B. verläuft die Reaktion:  $2\text{N}^2\text{O}^5 = 2\text{N}^2\text{O}^4 + \text{O}^2$  kinetisch monomolekular, oder die Geschwindigkeit der Reaktion  $2\text{H}^2 + \text{O}^2 = 2\text{H}^2\text{O}$  ist nicht dem Quadrat von  $\text{H}^2$  oder der ersten Potenz von  $\text{O}^2$  proportional, sondern gehorcht viel verwickelteren Gesetzen. Daraus ergab sich die wichtige Erkenntnis, daß solche Reaktionen sich aus mehreren Teilreaktionen (Elementarreaktionen) zusammensetzen. Die Geschwindigkeitsgleichungen werden dann, oft mit Hilfe sehr komplizierter Rechnungen, unter Berücksichtigung von Zwischenreaktionen aus Gleichungen von den in Tabelle 62 gegebenen Form erhalten (vgl. die Berechnung der monomolekularen Reaktionen S. 190). Elementarreaktionen sind erfahrungsgemäß, wie auch theoretisch zu erwarten ist, nie höher als trimolekular; darum sind die Geschwindigkeitsgleichungen häufig niedriger Ordnung als die stöchiometrische Formel.

### Berechnung und Versuchsmethodik.

Um die Ordnung einer Reaktion, deren Geschwindigkeit man gemessen hat, festzustellen, berechnet man die „Halbwertszeit“ (vgl. Tab. 62, S. 186, Spalte 4, d. h. die Zeit, nach der die Hälfte der Ausgangskonzentration  $\frac{a}{2}$  umgewandelt ist); zweckmäßiger ist oft die Berechnung der Zeit für 10, 20% Umsatz. Am sichersten ist, falls sie experimentell durchführbar ist, die Bestimmung der Initialgeschwindigkeit (van't Hoff), die für  $x = 0$ ,  $dx/dt = v_0$  mit

der Gleichung  $\log v_0 = \log k + n \log a$  die Reaktionsordnung  $n$  unmittelbar ergibt; dabei wird man erst die Konzentration des einen, dann die des anderen Reaktionspartners ändern. Es ist im allgemeinen schwer, die Reaktionsordnung aus der Konstanz der nach den Gleichungen der Tabelle 62 berechneten  $k$ -Werte zu bestimmen.

Der Stoffumsatz wird bei Gasen in weitaus den meisten Fällen durch Druckmessungen bestimmt; aber auch andere physikalische Methoden (die interferometrische oder kolorimetrische, Messung des Absorptionsspektrums oder der optischen Drehung usw.) sind bei Gasen und auch bei Flüssigkeiten sehr geeignet, weil dabei ein Eingriff in das reagierende System vermieden wird; andernfalls muß man zu chemischen Bestimmungsmethoden greifen, wobei man möglichst maßanalytisch arbeitet. Bei Entnahme der Proben ist dafür zu sorgen, daß durch Temperaturniedrigung (Abschrecken) oder durch Zusatz eines geeigneten Stoffes (z. B. Neutralisation) der Fortschritt der Reaktion sofort gehemmt wird, da sonst die Zeitbestimmung ungenau wird. Über einige Besonderheiten bei katalytischen Reaktionen s. S. 197.

## Reaktionskinetik vom Standpunkt der kinetischen Theorie.

Indem man davon ausgeht, daß der Eintritt einer Reaktion zwischen zwei Molekeln nur bei genügender Annäherung (Zusammenstoß) stattfinden kann, gelingt es, aus den Gesetzen der kinetischen Theorie die Reaktionsgeschwindigkeiten abzuleiten. Damit ist dann zugleich die Möglichkeit eines viel tieferen Einblicks in das Wesen der geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge gegeben. Da diese Betrachtungen in erster Linie für Gase in Anwendung kommen, so sollen zunächst nur diese behandelt werden.

### Gasreaktionen.

#### Bimolekulare Reaktionen.

Den Ausgangspunkt für alle weiteren Betrachtungen liefern die bimolekularen Reaktionen. Nach der angeführten Voraussetzung soll eine Reaktion zwischen zwei Molekeln dann eintreten können, wenn sie miteinander zusammenstoßen, d. h. wenn sie sich einander genügend genähert haben. Man untersucht in erster Linie, ob dies der Fall ist, wenn die aus der kinetischen Gastheorie (z. B. Zähigkeit oder Diffusion) berechneten Querschnitte ( $\pi f^2/4$ ) einander berühren, derart, daß der Abstand ihrer Mittelpunkte gleich der Summe der Radien  $\left(\frac{f_1 + f_2}{2}\right)$  ihrer gaskinetischen Wirkungsquerschnitte ist. Befinden sich in einem Kubikzentimeter  $n_1$  Molekeln der Art A und  $n_2$  Molekeln der Art B, so beträgt nach der kinetischen Gastheorie <sup>1)</sup> die Stoßzahl/ccm · sec

<sup>1)</sup> Näheres S. 181; Tolman, Statistical mechanics with application to physics and chemistry, Chem. Catalog Co, New York 1927; K. F. Herzfeld, Kin. Gastheorie (in Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik III, 2), Braunschweig 1925; L. S. Kassel l. c.

$$Z_0 = 2 n_1 n_2 \left( \frac{f_1 + f_2}{2} \right)^2 \sqrt{2 \pi R T (M_1 + M_2) / M_1 M_2}$$

wo R die Gaskonstante, T die abs. Temperatur und  $M_1$ ,  $M_2$  die Molgewichte der Stoßpartner sind. Die Stoßzahl beträgt für eine Molekel bei 0° und 760° mm Druck rund  $10^{10}$ , wobei die individuellen Unterschiede nicht sehr groß sind (vgl. S. 181).

Es ist klar, daß jede bei Atmosphärendruck mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufende Reaktion bei weitem nicht bei jedem Zusammenstoß vor sich geht. Außerdem steigt die Stoßzahl nur mit der Wurzel der abs. Temperatur, während die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperatursteigerung um 10° meist auf das Doppelte bis Dreifache zunimmt (van 't Hoff'sche Regel). Arrhenius hat für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit die Formel  $\ln k = -E/RT + C$  oder  $\ln k/dT = E/RT^2$  aufgestellt. Er nahm an, daß nur besonders energiereiche „aktive“ Molekeln an der Reaktion teilnehmen, die mit den übrigen im Gleichgewicht stehen, so daß der große Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit eine Folge des geänderten Gleichgewichtes zwischen aktiven und inaktiven Molekeln ist. Übernimmt man diese Vorstellung für die kinetische Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit, so heißt das, daß nicht alle Zusammenstöße wirksam sind, sondern nur solche, bei denen die Energie der Stoßpartner einen gewissen Betrag E überschreitet. In einem Gas sind von n-Molekeln  $n_a = n e^{-E_a/RT}$  vorhanden, deren kinetische Energie den Betrag  $E_a$  kcal/Mol überschreitet (Boltzmann) und  $n_b = n e^{-E_b/RT}$  mit einer Energie größer als  $E_b$ . Treffen nun zwei solche Molekeln zusammen, so daß  $E_a + E_b = E$  der Aktivierungswärme gleich ist, so tritt Reaktion ein. Falls außer der kinetischen Energie auch innere Energie zur Aktivierung beiträgt, so wird dadurch die Reaktion erheblich beschleunigt.

Die Größe E wird als Aktivierungswärme bezeichnet; sie ergibt sich experimentell aus der Arrheniusschen Formel, wenn k für zwei Temperaturen bekannt ist.

Die Aktivierungswärme ergibt sich quantenmechanisch aus der Wechselwirkungsenergie aller Atome der reagierenden Molekeln (London). Die Berechnungen können in den einfachsten Fällen auch praktisch durchgeführt werden entweder mit Hilfe quantenmechanisch berechneter oder mit Hilfe empirischer (spektroskopischer) Wechselwirkungsfunktionen (Eyring, Polányi 1931). Das interessanteste, auch experimentell bestätigte Ergebnis<sup>1)</sup> ist, daß die Aktivierungswärme gesättigter Moleküle erhebliche Beträge erreicht, während sie bei Atom- und Radikalreaktion Null oder kleiner als etwa 10 kcal ist. Der berechnete Einfluß der Nullpunktsenergie auf die Aktivierungswärme konnte beim Vergleich von Reaktionen des leichten und schweren Wasserstoffisotops experimentell nachgewiesen werden.

<sup>1)</sup> M. Polányi, Atomic Reactions, London 1932.

Wir setzen also die Anzahl der zu Reaktion führenden

$$\text{Stöße/ccm} \cdot \text{sec} = Z_a = 2 n_1 n_2 \left( \frac{f_1 + f_2}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{2 \pi RT (M_1 + M_2)}{M_1 M_2}} e^{-E/RT}$$

oder

$$\frac{Z_a}{N} = c_1 c_2 \left[ 2 N \left( \frac{f_1 + f_2}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{2 \pi RT (M_1 + M_2)}{M_1 M_2}} e^{-E/RT} \right].$$

Setzt man in dieser Formel, wo N die Avogadrozahl,  $c_1$  und  $c_2$  die Konzentration in Molen pro Kubikzentimeter bedeuten, den Klammerausdruck, der die im Verlaufe eines Versuches konstant bleibenden Größen enthält, gleich k, so ergibt sich daraus die in Tabelle 62 angeführte Formel für die Geschwindigkeit der bimolekularen Reaktionen, wenn man berücksichtigt, daß  $\frac{Z_a}{N}$  die Anzahl erfolgreicher Stöße in Molen ist, und daß die Konzentrationen  $c_1 = n_1/N$  und  $c_2 = n_2/N$  nach einer bestimmten Zeit auf  $c_1 - x$  und  $c_2 - x$  gesunken sind. Gleichzeitig erkennt man hieraus die Bedeutung der Größe k und ihre Temperaturabhängigkeit nach der Arrheniusschen Formel.

Demnach wird gelten:

$$\text{Stoßausbeute} = \frac{\text{Stoßzahl der akt. Mol.}}{\text{Stoßzahl d. Gesamtmol.}} =$$

$$\frac{\text{Umsatz gef.}}{\text{Stoßzahl d. Gesamtmol.}} = \frac{U}{Z} = e^{-E/RT} = 10^{-E/4,6 T}.$$

In der folgenden Tabelle 63 ist gezeigt, wie für die Zersetzung von HJ (Bodenstein) die Formel sich praktisch bewährt, wenn man für E (nach Arrhenius berechnet) 44 kcal setzt. Die Konzentration des HJ ist 1 Mol/Liter.

(63) Stoßausbeute der HJ-Zersetzung.

T °	$\frac{Z_0 \text{ in Molen/}}{N \text{ Liter} \cdot \text{sec}}$	Umsatz (k in Molen/ Liter · sec)	Stoßausbeute U/Z <sub>0</sub>	$e^{-E/RT}$
556	$1,1 \cdot 10^{11}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-18}$	$6 \cdot 10^{-18}$
666	$1,2 \cdot 10^{11}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-18}$	$5 \cdot 10^{-18}$
781	$1,3 \cdot 10^{11}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-18}$	$5 \cdot 10^{-18}$

Zum Vergleich von k mit der Theorie schreibt man am besten  $\log k = \log A + 0,5 \log T - E/4,6 T = H - E/4,6 T$  (H = Häufigkeitsexponent); wenn man in Molen/Liter · sec rechnet, muß log A etwa 9–10, H etwa 10–11 sein. Aus A bzw. H und T ergibt sich  $\frac{f_1 + f_2}{2}$ ; einige experimentelle Angaben sind in Tabelle 64 zusammengestellt. Größere Werte von H weisen auf eine Beteiligung innerer Energie an der Aktivierung oder auf eine Kettenreaktion.

**(64) Stoßzahlen, Stoßabstände und Aktivierungswärmen einiger bimolekularer Reaktionen.**

Reaktion	H	$f_1 + f_2$	E (cal)
		$\frac{2}{\text{in } \text{Å}}$	
H + H <sup>2</sup> para = H <sup>2</sup> ortho + H	9.3 + 0.5 log T	0.7	7250
Na + Cl <sup>2</sup> = NaCl + Cl	12.3	10	0
Cl + Na <sup>2</sup> = NaCl + Na	10.8	2	0
Br + H <sup>2</sup> = HBr + H	9.3 + 0.5 log T	0.86	17600
2 HJ = H <sup>2</sup> + J <sup>2</sup>	9.3 + 0.5 log T	2.4	43700
H <sup>2</sup> + J <sup>2</sup> = 2 HJ	9.5 + 0.5 log T	1.0	38600
2 NO <sup>2</sup> = 2 NO + O <sup>2</sup>	8.1 + 0.5 log T	0.47	26600
2 NOCl = 2 NO + Cl <sup>2</sup>	9.6 + 0.5 log T	2.8	26000
(CH <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> CHOCH(CH <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> + CH <sup>3</sup> COCH <sup>3</sup>	9.4 + 0.5 log T	3.3	28300

Besonders interessant ist die bimolekulare Umwandlung von para- in ortho-Wasserstoff unter dem Einfluß paramagnetischer Moleküle (O<sup>2</sup>, NO<sup>2</sup> usw.) im Gas oder Ionen in Lösung, die meßbar, also mit geringer Stoßausbeute, jedoch ohne Aktivierungswärme verläuft (L. Farkas und Sachsse 1933) und quantenmechanisch quantitativ erklärt wurde (Wigner).

**Monomolekulare Reaktionen.**

Monomolekular verläuft eine Reaktion, wenn die Umwandlung jeder einzelnen Molekel unabhängig von anderen anwesenden Molekeln stattfindet; jede Molekel muß also eine gewisse Umwandlungswahrscheinlichkeit und daher auch eine gewisse mittlere Lebensdauer besitzen. Radioaktive Vorgänge, Strahlungsprozesse und auch der photochemische Zerfall (Dissoziation und Prädissoziation) angeregter Molekeln verlaufen in dieser Weise.

Sieht man von den radioaktiven Stoffen ab, bei denen besondere Verhältnisse herrschen, so kann eine isolierte Molekel im allgemeinen nicht ohne weiteres zerfallen, denn die Sprengung jeder Bindung benötigt Energie. Durch Licht angeregte Molekeln enthalten diese Energie, und ihr Zerfall erfolgt daher oft monomolekular. Da man aber tatsächlich auch Dunkelreaktionen im Gasraum kennt, die — wenigstens in gewissen Druckbereichen — nach der 1. Ordnung verlaufen, so ist man zu folgender Deutung gekommen. Man nimmt an, daß durch Zusammenstoß mit anderen Molekeln energiereiche, „aktivierte Molekeln“ gebildet werden, die dann ihrerseits eine gewisse, von anderen Molekeln unabhängige Umwandlungsgeschwindigkeit (Lebensdauer) besitzen. Die Aktivierung erfolgt durch Zusammenstöße, die Aktivierungsgeschwindigkeit ist dann  $k_1 \cdot n^2$  ( $n$  = Gesamtkonzentration); die aktivierten Molekeln verschwinden durch Desaktivierung durch Stoß mit normalen Molekeln ( $k_2 \cdot n \cdot n_a$ ;  $n_a$  = konz. der akt. Molekeln) oder durch spontanen monomolekularen Zerfall ( $k_3 \cdot n_a$ ). Im stationären Zustand ist Bildung und Verschwinden gleich  $k_1 \cdot n^2 = k_2 \cdot n \cdot n_a + k_3 \cdot n_a$  oder  $n_a = n \cdot k_1 / (k_2 + k_3/n)$ ;

der spontane Zerfall ist proportional  $n_a$ . Erfolgt nun (bei höherem Druck) die Aufnahme der Aktivierungsenergie durch Stöße viel schneller als der spontane Zerfall,  $k_2/n$  ist viel kleiner als  $k_1$ ,  $n_a = n k_1/k_2$ , dann sind die „aktivierten“ und „nicht aktivierten“ Molekeln im Gleichgewicht, und die Reaktion verläuft nach der 1. Ordnung; bei abnehmendem Druck werden die aktivierenden Stöße seltener, während die Umwandlungsgeschwindigkeit konstant bleibt;  $n$  nimmt ab,  $k_2/n$  wird gleich und schließlich größer als  $k_1$ , dann gilt  $n_a = k_1 n^2/k_2$ , d. h. die Aktivierungsgeschwindigkeit bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit, die Gesamtreaktion verläuft nach der 2. Ordnung. Halbwertszeit und Geschwindigkeitskonstante, die bis zu einem bestimmten Grenzdruck ( $p_k$ ) druckunabhängig waren, beginnen abzunehmen und gehen in die für Reaktionen 2. Ordnung charakteristischen druckabhängigen Werte über. Man nennt diese Reaktionen oft unrichtigerweise „pseudomonomolekular“.

Lange Zeit war die einzige bekannte monomolekulare Gasreaktion der Zerfall von  $2 N^*O^* = 2 N^*O^* + O^*$  (Daniels, 1921);  $p_k$  liegt bei einigen Hundertstel mm Hg.

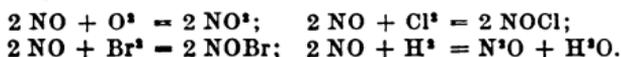
Einige monomolekulare Rkk. sind in Tabelle 65 zusammengestellt.  $T$  ist die absolute Temperatur bei der die Reaktion gut meßbar verläuft.  $p_k$  ist der kritische Druck, bei dem die Reaktion den bimolekularen Verlauf annimmt. Dieser Druck läßt sich übrigens durch die Reaktionsprodukte, aber auch durch Fremdgas-Zusätze verändern.

**(65) Monomolekulare Reaktionen.**

	T° abs.	E kcal	$p_k$ mm Hg
$CH^*COCH^* = CO + C^*H^*$ und andere Kohlenwasserstoffe .	800	68·5	nicht untersucht
$CH^*CH^*CHO = CO + C^*H^* +$ ( $CH^*$ usw.) .....	800	54·0	150
$C^*H^*OC^*H^* = CO + 2 CH^* +$ $\frac{1}{2} C^*H^*$ .....	700	53·0	150
$CH^*OCH^* = CH^* + CO + H^*$ .	700	58·5	350
$CH^*N^*CH^* = N^* + C^*H^*$ .....	600	51·2	von 708—0,2 fällt k auf 1/10
$C^*H^*N^*C^*H^* = N^* + C^*H^{*4}$ ....	550	40·9	bis 0·25 ist k konstant
$2 NO^*Cl = 2 NO^* + Cl^*$ .....	400	20·5	oberhalb 10 Atm.

**Trimolekulare Reaktionen.**

Als Beispiele sind bekannt:



Es ist zu beachten, daß im Gasraum bei nicht allzu niedrigem Druck Zusammenstöße von 3 Molekeln gleichzeitig ziemlich häufig sind. Die Zahl solcher Dreierstöße verhält sich zu den Zweier-

stößen wie 1 : 1000 bei Atmosphärendruck, und dieses Verhältnis nimmt bei fallendem Druck mit diesem proportional ab.

Reaktionen höherer Ordnung sind im Gasraum nicht bekannt und wohl auch höchst unwahrscheinlich.

### Atom- und Radikalreaktionen<sup>1)</sup>.

Um den Reaktionsmechanismus kennenzulernen, wird man zunächst versuchen, mit den allgemein bekannten chemischen Molekeln die experimentellen Daten zu deuten, wie etwa beim HJ. Vielfach kommt man damit nicht zum Ziel, und man ist dann zur Annahme von Radikalen und Atomen als Zwischenprodukte gekommen, insbesondere seitdem die große Reaktionsfähigkeit dieser Substanzen auch theoretisch begründet wurde (vgl. S. 189). Diese Gebilde, die früher kaum bekannt waren, und die man zuerst spektroskopisch nachwies, können jetzt zum Teil so dargestellt werden, daß ihre chemischen Reaktionen zu untersuchen sind. Von den mit Hilfe dieser Molekelarten angebbaren Reaktionswegen kommen in erster Linie nur exotherme Elementarreaktionen in Frage. Elementarreaktionen mit negativer Wärmetönung können nur dann eintreten, wenn ein Teil der fraglichen Molekeln so viel kinetische oder innere Energie besitzen, daß eine Kompensation der fehlenden Energie eintritt. Die Wahrscheinlichkeit einer endothermen Reaktion wird also durch die negative Wärmetönung (Q) nach der Boltzmannschen Formel  $e^{-Q/RT}$ , analog der Aktivierungswärme gegeben. Die Tabelle 66 enthält die Wärmetönungen einer Anzahl wichtiger Elementarreaktionen, die nach den üblichen thermochemischen Grundsätzen S. 330 berechnet sind.

#### (66) Wärmetönungen von Atom- und Radikalreaktionen.

1. $\text{Na} + \text{Cl}^{\bullet} = \text{NaCl} + \text{Cl} + 40.5$	10. $\text{H} + \text{O}^{\bullet} = \text{OH} + \text{O} - 15$
2. $\text{Na}^{\bullet} + \text{Cl} = \text{NaCl} + \text{Na} + 79$	11. $\text{H}^{\bullet} + \text{O} = \text{OH} + \text{H} + 0$
3. $\text{Na} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H} - 4$	12. $\text{H} + \text{HBr} = \text{H}^{\bullet} + \text{Br} + 16.7$
4. $\text{H} + \text{Cl}^{\bullet} = \text{HCl} + \text{Cl} + 44.8$	13. $\text{H} + \text{HJ} = \text{H}^{\bullet} + \text{J} + 36.4$
5. $\text{H} + \text{Br}^{\bullet} = \text{HBr} + \text{Br} + 40.5$	14. $\text{H} + \text{C}^{\text{n}}\text{H}^{2\text{n}+2} = \text{H}^{\bullet} +$ $\text{C}^{\text{n}}\text{H}^{2\text{n}+1} - 8(?)$
6. $\text{H} + \text{J}^{\bullet} = \text{HJ} + \text{J} + 30.4$	15. $\text{H}^{\bullet}\text{O} + \text{O} = \text{H}^{\bullet} + \text{O}^{\bullet} + 0.9$
7. $\text{H}^{\bullet} + \text{Cl} = \text{HCl} + \text{H} - 0.8$	16. $\text{HCl} + \text{O} = \text{OH} + \text{Cl} + 1$
8. $\text{H}^{\bullet} + \text{Br} = \text{HBr} + \text{H} - 16.7$	17. $\text{CCl}^{\bullet} + \text{O} = \text{COCl}^{\bullet} + \text{Cl}^{\bullet} + 9.2$
9. $\text{H}^{\bullet} + \text{J} = \text{HJ} + \text{H} - 36.4$	18. $\text{CHCl}^{\bullet} + \text{O} = \text{COCl}^{\bullet} + \text{HCl}$ $+ 10.9$

Natürlich läßt sich aus dieser Zusammenstellung in Verbindung mit rein kinetischen Untersuchungen nur selten ein Reaktionsweg eindeutig ermitteln, eher ist schon zu sagen, welche Wege nicht möglich sind. Für die Deutung der Reaktionen sind oft noch andere Versuchsdaten erforderlich, die insbesondere von der Photochemie, durch die Untersuchung des Reaktionsleuchtens und das Studium der freien Atome gewonnen werden, da diese über das Auftreten

<sup>1)</sup> Vgl. M. Polányi, l. c., und Bonhoeffer u. Harteck, Grundriß der Photochemie, Dresden 1933.

und über die Reaktionen bestimmter Atome und Radikale Aufschluß geben.

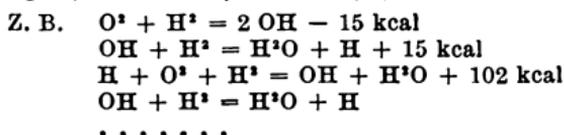
Die spektrale Untersuchung des Reaktionsleuchtens hat das Vorkommen zahlreicher vorher nur spektroskopisch bekannter Gebilde bei Leuchtreaktionen (Flammen) gezeigt. Ungeladene Atome und Radikale, wie H, OH, C—C, CH treten bei der Verbrennung von H<sup>2</sup> und Kohlenwasserstoffen auf, und zwar als Zwischen- oder Nebenprodukte dieser Verbrennungen. Aus der Anregung der Na-Resonanzlinie in der hochverdünnten, also kalten Na-Cl<sup>2</sup>-Flamme weiß man, daß bei dieser Reaktion Elementarprozesse vorkommen müssen, deren Energieüberschuß durch Stoßübertragung die für die Anregung der D-Linie erforderlichen 49 kcal liefern können (Haber und Zisch, Polányi). Hierzu ist allein die Reaktion  $\text{Cl} + \text{Na}^2 = \text{NaCl} + \text{Na} + 79 \text{ kcal}$  (s. Tabelle 66) befähigt, die ohne Aktivierungsenergie also bei jedem Stoß verläuft, aber wegen der kleinen Konzentration der Chloratome und der Na<sup>2</sup>-Molekeln nur einen kleinen Teil der Reaktion ausmacht. Wegen der Konzentrationsverhältnisse ist  $\text{Na} + \text{Cl}^2 = \text{NaCl} + \text{Cl} + 40,5 \text{ kcal}$  die häufigste Reaktion; sie verläuft auch bei jedem Stoß<sup>1)</sup>. Dagegen tritt die Reaktion  $\text{Na} + \text{Cl} = \text{NaCl} + 97,4 \text{ kcal}$  nur selten ein. Hier würde — im Gegensatz zu den beiden vorhergehenden Reaktionen, bei denen zwei energiereiche Gebilde entstehen können — die frei werdende Energie, die natürlich gleich der Zerfallsenergie ist, in der einen gebildeten Molekel bleiben, und daher müßte diese sofort wieder zerfallen, wenn nicht ein drittes Teilchen vorhanden ist, das die Energie abführt. Aus der Tatsache, daß man H-, O-, N-Atome aus der elektrischen Entladung auf lange Strecken abpumpen kann, geht ganz allgemein hervor, daß die Vereinigung zweier Atome zu einer Molekel nicht im Zweierstoß, sondern im Dreierstoß eintritt, oder sich an einer festen Wand abspielt, wo die Reaktionsenergie leicht abgeführt wird. Dagegen erfolgen die meisten in der vorstehenden Tabelle angeführten exothermen Reaktionen bei jedem Stoß. Geringe Aktivierungswärmen haben z. B.  $\text{O} + \text{H}^2$ ,  $\text{O} + \text{CH}^2$ ,  $\text{H} + \text{CH}^2$ ,  $\text{H} + \text{H}^2_{\text{para}}$ ,  $\text{H}^2\text{O} + \text{O}$ , Na + Alkylhalogenide, die erst etwa bei jedem 10<sup>3</sup>–10<sup>6</sup>ten Stoß erfolgen (vgl. auch die vier ersten Reaktionen in Tabelle 64).

### Kettenreaktionen.

Entstehen bei einer Reaktion energiereiche angeregte Molekeln, Radikale oder Atome, so werden diese reaktionsfähigen Gebilde anschließend an die erste Elementarreaktion immer weiter reagieren. Führt diese zweite Reaktion ihrerseits wieder zu reaktionsfähigen Gebilden, so wiederholt sich dieser Vorgang. Sobald eine Molekel sich umgesetzt hat, werden als Folgereaktionen eine ganze Anzahl von Molekeln reagieren. Es entsteht eine Reaktionskette (Bodenstein, Nernst u. a.). Erst wenn die Atome oder Radikale sich

<sup>1)</sup> Näheres bei Schay, Hochverdünnte Flammen [Fortschr. Chem., Phys. u. phys. Chem., Bd. 21 (1930)].

vereinigen, die angeregten Molekeln ihre Energie verlieren, bricht die Kette ab. Kettenreaktionen sind z. B. die Verbrennungen der Brenngase, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe usw.



(Bonhoeffer und Haber 1928.) [Weitere Beispiele siehe Photochemie u. Bodenstein, Z. Elch. 38 (1932), 911].

Man kennt Kettenlängen von durchschnittlich 100, 1000 und mehr Gliedern. Spuren von Substanzen, die den Vorgang auslösen, können erhebliche Mengen zum Umsatz bringen (positive Katalyse). Auch umgekehrt gilt, daß die Zerstörung von wenigen Molekeln, die den Vorgang in Gang setzen könnten, die sonst beträchtliche Geschwindigkeit auf einen unmeßbaren Betrag herabsetzt (negative Katalyse, Inhibitoren). Charakteristisch für Kettenreaktionen sind ferner hohe Häufigkeitsexponenten.

Auch geringfügige Änderungen der physikalischen Bedingungen verursachen enorme Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit. Erhöht man z. B. den Druck von  $2 H^2 + O^3$  bei etwa  $450^\circ$  auf 10 mm, so tritt oberhalb dieses Punktes (in Quarz, Glas oder Porzellangefäßen) immer Explosion ein. Unterhalb 10 mm verläuft die Reaktion unmeßbar langsam. Die aktiven Bestandteile, die die Entstehung der Ketten verursachen, H-Atome und OH-Radikale entstehen hier an der heißen Wand (heterogene, Wandkatalyse). Wählt man aber bei gleicher Temperatur einen höheren Druck, so tritt keine Explosion, sondern nur eine ganz langsame Reaktion ein. Die Gefäßwand katalysiert nicht mehr. Erst bei Erhöhung der Temperatur auf etwa  $560^\circ$  tritt Explosion wieder ein. Ähnliche Verhältnisse sind typisch für viele Kettenreaktionen.

### *Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen*<sup>1)</sup>.

Die oben mitgeteilten Gesetze der Reaktionskinetik gelten auch für Lösungen. Sie sind sogar ursprünglich an diesen entwickelt und erprobt worden, nachdem zuerst Wilhelmy (1850) die Inversion von Rohrzucker durch H<sup>+</sup>-Ionen polarimetrisch verfolgt und das Gesetz der Geschwindigkeit erkannt hatte. Für diese Reaktion ( $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2 C^6H^{12}O^6$ ) ist, sofern sie nach der stöchiometrischen Formel vor sich geht, die Geschwindigkeitsgleichung  $-\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$  zu erwarten, wo  $a-x$  die jeweilige Rohrzuckerkonzentration und  $b-x$  die Wasserkonzentration bei deuten,  $x$  ist aber im Vergleich zu  $b$  zu vernachlässigen, und daher erscheint die Reaktion monomolekular. Dasselbe gilt auch für die

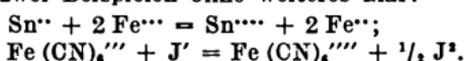
<sup>1)</sup> E. A. Moelwyn-Hughes, The kinetics of reactions in solutions. Oxford 1933.

sehr häufig reaktionskinetisch untersuchte monomolekulare Esterzersetzung  $\text{CH}^3\text{COOC}^2\text{H}^3 + \text{H}^2\text{O} = \text{CH}^3\text{COOH} + \text{C}^2\text{H}^3\text{OH}$ . Aber beide Reaktionen sind von der H-Ionenkonzentration abhängig und können auch zu deren Bestimmung gebraucht werden.

Die eigentliche Esterverseifung  $\text{CH}^3\text{COOC}^2\text{H}^3 + \text{OH}' = \text{CH}^3\text{COO}' + \text{C}^2\text{H}^3\text{OH}$  verläuft als Reaktion zweiter Ordnung nach  $-\frac{dx}{dt} = k(\text{CH}^3\text{COOC}^2\text{H}^3)(\text{OH}')$ , denn hier werden die  $\text{OH}'$ -Ionen nach der obigen Gleichung verbraucht.

Neben zahlreichen mono- und bimolekularen Reaktionen hat man in Lösungen auch einige trimolekulare Reaktionen gefunden, aber kaum solche von höherer Ordnung. In allen Fällen verwickelter Reaktionsgleichungen, wo man Reaktionsgeschwindigkeit höherer Ordnung erwartet hatte, hat sich gezeigt, daß der Ablauf der Reaktion mit niedriger Ordnung erfolgt, und man hat daraus auf mehrere Reaktionsstufen geschlossen; es ist jedoch noch nicht gelungen, genauer in derartig verwickelte Reaktionsmechanismen einzudringen. Nur in wenigen einfachen Fällen scheint jetzt die Möglichkeit vorzuliegen, die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen kinetisch zu deuten.

Ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, kann man die Stoßzahl in Lösungen gleich der in Gasen setzen. Daraus folgt, daß die sog. Momentanreaktionen (z. B. die Reaktionen der analytischen Chemie, Fällungen, Farbreaktionen, Neutralisation, Umladungen) etwa beim  $10^8$ -Stoß oder noch rascher erfolgen. Diese Reaktionen sind also mit den Reaktionen der freien Radikale und Atome die raschesten, die uns bekannt sind. Es gibt aber auch langsam verlaufende Ionenreaktionen, wenn nach der raschen Ionenreaktion noch eine komplizierte Umlagerung erfolgt, oder auch bei einfachen Umladungen, wenn die beteiligten Ionen einen sehr komplizierten Bau oder gleiche und hohe Ladungen besitzen. Aus einfachen elektrostatischen Überlegungen ist dies etwa bei folgenden zwei Beispielen ohne weiteres klar:



Wie schon erwähnt ist es vor allem bei bimolekularen Reaktionen bei bekannter Aktivierungswärme möglich, aus der Stoßzahl die Reaktionsgeschwindigkeit genau anzugeben. Christiansen gab vor einigen Jahren eine Zusammenstellung einer Reihe von Häufigkeitsexponenten (H) der Gleichung  $\log k = H - E/4.6 T$  (vgl. S. 190), welche oft erwartungsgemäß zwischen 8 und  $10.5$  liegen <sup>1)</sup>. Der Zerfall von Chlormonoxyd in Tetrachlorkohlenstofflösungen verläuft mit genau derselben Geschwindigkeit und mit gleichem Temperaturkoeffizienten wie im Gas (Hinselwood 1930). Auch die im Gasraum wohlbekanntesten monomolekularen Zersetzungen von Pinen und Stickstoffpentoxyd verlaufen in gewissen Lösungsmitteln mit der gleichen Geschwindigkeit wie im Gasraum, während andere Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeit und die Aktivierungswärme

<sup>1)</sup> Vgl. Landolt-Börnstein, II. Erg.-Bd. S. 1621. 1931.

stark beeinflussen. Auf die gleiche Wirksamkeit paramagnetischer Ionen in Lösung, wie paramagnetischer Moleküle im Gas auf die para-ortho-Wasserstoffumwandlung wurde schon hingewiesen (S. 191).

Einen unerwartet großen Einfluß übt in vielen Fällen das Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Reaktionen aus, ohne daß man angeben könnte, wodurch dieser Einfluß bedingt ist. Dies zeigt die von Menschutkin eingehend untersuchte Reaktion  $(C^2H^5)^2N + C^2H^5J = (C^2H^5)^2NJ$ . Die Aktivierungswärme ist in verschiedenen Lösungsmitteln gleich, der Häufigkeitsexponent ist niedrig und variiert stark; im Gasraum ist die Reaktion unmeßbar langsam.

Die folgende Tabelle enthält die Reaktionskonstanten  $k$  für verschiedene Lösungsmittel bei 100°.

Hexan ....0.00018	Äthyläther ...0.00076	Methylalkohol .0.0516
Heptan ....0.00024	Äthylacetat ..0.0223	Äthylalkohol ..0.0366
Benzol ....0.00584	Chlorbenzol ..0.0231	Allylalkohol ..0.0133
Xylol .....0.00287	Aceton .....0.0608	Benzylalkohol .0.133

Die Umlagerung von Ammoncyanat in Harnstoff findet in Wasser, das 10 Proz. Aceton enthält, um die Hälfte rascher statt, als im gleichen Volumen reinem Wasser. Es gibt eine Anzahl von Reaktionen, die in schwerem Wasser langsamer verlaufen als in gewöhnlichem Wasser, aber auch der entgegengesetzte Fall ist bekannt.

## Katalyse.

Die klassische Reaktionskinetik definierte: ein Katalysator ist ein dem Reaktionssystem nicht angehörender Stoff, der die Geschwindigkeit einer Reaktion verändert, ohne selbst eine stoffliche Umwandlung zu erfahren. Von Wichtigkeit ist dabei, daß der Katalysator niemals ein Gleichgewicht, sondern nur die Reaktionsgeschwindigkeiten beeinflusst, also nie eine sonst nicht mögliche Reaktion hervorruft, sondern nur eine an und für sich langsam verlaufende Reaktion beschleunigt.

Viele Katalysatoren wirken spezifisch, wengleich manche Stoffe, wie etwa fein verteiltes Platin oder Palladium, für zahlreiche Reaktionen gute Katalysatoren sind, z. B. für Knallgas,  $SO^2$ -Bildung, Oxydation organischer Gase,  $H^2O^2$ -Zersetzung usw. Auch  $Fe^2O^3$  wirkt in vielen Fällen katalytisch und wird bei zahlreichen technischen Reaktionen verwendet. Die katalytische Wirksamkeit von Wasserdampf (Baker, Coehn) scheint erheblich überschätzt worden zu sein und besteht wohl allein bei der Reaktion  $CO + O^2$  [Bodenstein, Z. physikal. Chemie B 20, 451 (1933)].

Man unterscheidet homogene und heterogene Katalyse, je nachdem der Katalysator mit dem Reaktionssystem eine oder mehrere Phasen bildet.

Homogene Katalyse ist in Lösungen recht häufig anzutreffen. Ein sehr oft angewandter Katalysator ist das  $H^+$ -Ion, dessen Wirkung bei der Rohrzucker-Inversion und der Esterkatalyse bereits erwähnt wurde. Es gibt noch zahlreiche andere Reaktionen, bei denen das  $H^+$ -Ion katalytisch wirkt, und zwar proportional

seiner Konzentration, so daß man derartige Reaktionen zur Bestimmung der  $H^+$ -Konzentration (oder Aktivität) benutzen kann. Auch das  $OH^-$ -Ion kennt man als vielseitigen Katalysator. Viele Katalysen dieser Ionen werden durch andere Elektrolyte stark beeinflußt (Neutralsalzwirkungen; Brönsted). Die katalytische Wirkung einiger Metallionen ist in gewissen Fällen so stark, daß analytisch nicht nachweisbare Spuren ganz erhebliche Reaktionsgeschwindigkeiten verursachen, so z. B. erfolgt die Autoxydation von gelöstem Sulfit und Arsenit nur infolge unentfernbarer Spuren von Kupfer (Titoff), ebenso die Autoxydation vieler organischer Stoffe (z. B. Aldehyde) nur infolge geringer Eisenspuren. Von diesen Reaktionen weiß man jetzt, daß sie als Kettenreaktionen verlaufen (Bäckström 1928, Haber 1930), ebenso wie die Oxydation der Aldehyde im Gasraum (Bodenstein). Dadurch wird auch die Wirksamkeit der Inhibitoren verständlich — Stoffe, die Katalysatorwirkung aufheben, indem sie entweder den Katalysator (z. B. durch Komplexbildung) unwirksam machen oder die Reaktionsketten brechen. Solche Inhibitoren sind für die obigen Reaktionen Mannit oder Hydrochinon, die in geringen Mengen die äußerst rasch verlaufende Reaktion völlig aufheben (bei der Sulfitautoxydation wirkt Mannit kettenbrechend, während  $Na_2S$  das Kupfer ausfällt). Hydrochinon wirkt z. B. auch bei der Autoxydation von Akrolein, indem es dessen sonst sehr schnell erfolgende Verharzung verhindert.

Einige Fälle homogener Gaskatalyse sind näher untersucht. Jod wirkt auf die schon erwähnten monomolekularen Zerfallsreaktionen organischer Stoffe, indem der Zerfall schon bei niedrigerer Temperatur und mit etwas verschiebten Produkten erfolgt (letzte Reaktion Tabelle 64). Eine  $O^2$ -Molekel verursacht bei 400 bis 500° C den Zerfall von etwa 1600  $CH^3CHO$ -Molekeln in  $CH^4 + CO$ .  $NO^2$  setzt die Zündtemperatur von  $2 H^2 + O^2$  wesentlich herab.

Von den heterogenen Katalysen sind besonders die an festen Katalysatoren (Wandreaktionen) verlaufenden Gasreaktionen wichtig. Sie sind viel häufiger, als man früher vermutete, weil es sich herausgestellt hat, daß eine große Zahl anscheinend homogener Gasreaktionen durch die Gefäßwände katalysiert werden, hierdurch wird häufig die Untersuchung der entsprechenden homogenen Reaktionen unmöglich gemacht. Zu den heterogen katalysierten Gasreaktionen gehört die Verbrennung von  $H^2$ ,  $CH^4$ , Leuchtgas an Platinschwamm oder erhitztem Palladium. Die Wirkung von erhitztem Glas, Porzellan, Quarz wurde bereits früher bei den Kettenreaktionen erwähnt.

Technisch wichtige heterogene Katalysen bei Gasreaktionen sind die Ammoniakbildung,  $SO^2$ -Bildung, die  $NH^3$ -Verbrennung,  $CH^3OH$ -Bildung usw. Für den Verlauf der heterogenen Katalysen hat sich die Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators als sehr wichtig erwiesen. Im allgemeinen ist die katalytische Wirksamkeit um so günstiger, je größer die Oberfläche des Katalysators, daher sind Sillcagel, aktive Kohle, Platinschwamm besonders wirksam. Durch Verteilung des Katalysators auf porösen Unterlagen (Fasern, Ton, Tonerde, Magnesia) sucht man die Oberfläche zu vergrößern.

Eine starke und durchaus spezifische Steigerung der katalytischen Wirkung läßt sich durch geringe Fremdstoffzusätze zu den Katalysatoren hervorrufen: Mischkatalysatoren [vgl. Mittasch, Ber. Chem. Ges. 59, 13 (1926); Ztschr. f. Elch. 36, 569 (1930); Frankfurter u. Dürr in Ullmanns Enzyklopädie, Bd. 6, S. 436. 1930].

Durch Aufnahme kleiner Mengen gewisser Stoffe ( $H^2S$ ,  $HCN$ ,  $PH^3$ ,  $P$ ,  $As$ , Narkotika) kann die Wirksamkeit fester Katalysatoren weitgehend herabgesetzt werden (Kontaktgifte). Aus der genauen Untersuchung katalytischer Reaktionen hat man die Vorstellung gewonnen, daß die heterogene Katalyse durch die Adsorption der Reaktionsteilnehmer an den Katalysator bedingt ist. Aber nicht die ganze adsorbierende Oberfläche wirkt katalytisch, sondern nur gewisse ausgezeichnete Stellen. Werden diese durch leicht adsorbierbare Stoffe (die oben genannten Gifte sind solche) besetzt, so erlischt die katalytische Wirksamkeit, noch bevor die Gesamtoberfläche besetzt ist (Taylor).

Die bei Gasreaktionen so häufig auftretende Katalyse durch Gefäßwände ist bei Flüssigkeiten weniger verbreitet, weil die freie Weglänge und daher die Diffusion nur gering und die Zusammenstöße mit der Wand selten sind. Immerhin kennt man auch heterogene Katalysen bei Anwendung von Stoffen mit großer Oberfläche, z. B. aktive Kohle, kolloide Metalle, schwammige Niederschläge. Derartige Reaktionen sind z. B. die Hydrierung organischer Stoffe durch  $H^2$ - oder  $O^2$ -haltige Platinmetalle, die Hydrierung (Härten) der Fette mit Nickel als Katalysator oder die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Platinsole, durch die noch  $7 \cdot 10^{-7}$  Atomgewichte Platin im Liter nachweisbar sind (Bredig). Vgl. den Abschnitt Katalyse in der organischen Technik, S. 200.

Zu den wichtigsten katalytisch beschleunigten Reaktionen in Lösung gehören die biologisch so interessanten Enzymreaktionen<sup>1)</sup>. Enzyme oder Fermente sind Stoffe, die der lebende Organismus erzeugt, und die befähigt sind, gewisse lebenswichtige Vorgänge sehr stark und sehr spezifisch zu beschleunigen. Die Enzymreaktionen können teilweise heterogene, teilweise aber homogene Katalysen in Lösungen sein. Auch hier besteht die bemerkenswerte Erscheinung der Mischkatalysatoren, in dem die Wirksamkeit gewisser Enzyme durch spezifische Aktivatoren stark erhöht wird. Die Spezifität der Enzyme geht so weit, daß z. B. gewisse Verseifungen bei der einen optisch aktiven Form unmeßbar langsam, beim Antipoden aber mit großer Geschwindigkeit verlaufen. In den letzten Jahren ist einiges über die chemische Konstitution von Enzymen klar geworden; Hämverbindungen sind das Atmungsferment (Warburg 1928) sowie Peroxydase und Katalase (R. Kuhn, Zeile und Hellström 1931); ein gewisser natürlicher Aktivator eines eiweißspaltenden Ferments ist die bekannte chemische Verbindung Glutathion (Waldschmidt-Leitz).

<sup>1)</sup> Siehe A. Mittasch, Naturwiss. 23 (1935) 361 und A. Mittasch: Über katalytische Verursachung im biologischen Geschehen (Berlin, 1935, J. Springer).

Viele heterogene Katalysen sind Reaktionen erster Ordnung, nämlich dann, wenn die Geschwindigkeit durch die Diffusion der Molekeln an den Katalysator bestimmt wird.

Vom Standpunkt der kinetischen Theorie findet die Katalyse ihre Deutung, wenn man davon ausgeht, daß die Katalysatoren Reaktionswege mit geringer Aktivierungsenergie schaffen oder auf den normalen Reaktionswegen die Aktivierungsenergie verkleinern. Da man im allgemeinen die Geschwindigkeit einer Reaktion in der Form  $k \cdot c_1 c_2 \dots e^{-E/RT}$  schreiben kann, sieht man leicht ein, daß selbst bei geringer Katalysatorkonzentration eine genügende Verminderung der Aktivierungsenergie eine wesentliche Beschleunigung hervorrufen kann.

## Katalyse in der organisch-chemischen Technik.

H. Brückner - Karlsruhe.

### I. Allgemeines.

Die Anwendung von Katalysatoren zur Herstellung und Umwandlung organischer Stoffe hat in den letzten Jahren einen bedeutenden Umfang angenommen, dementsprechend ist die wissenschaftliche und technische Literatur — insbesondere auch die Patentliteratur — dieses Gebietes sehr ausgedehnt.

Die folgende Darstellung gibt einen Überblick über die wichtigsten Verfahren, die praktisch Anwendung gefunden haben, erhebt aber keinen Anspruch auf erschöpfende Behandlung des ganzen Gebietes <sup>1)</sup>. Die Technik verwendet sowohl einfache wie Mischkatalysatoren (s. oben); die letzteren erobern sich wegen ihrer gesteigerten Wirksamkeit und Spezifität immer weitere Gebiete <sup>2)</sup>.

Oft empfiehlt es sich, die Katalysatoren entweder durch Anrühren mit Dextrin oder Stärke unter Druck zu Körnern zu pressen, oder auf chemisch indifferentes Trägermaterial (Asbest, Tonscherben, Biskuitporzellan, sonstige keramische Massen, Metallgraulien, A-Kohle oder Silicagel) aufzutragen. Dadurch Möglichkeit der Lagerung der Katalysatoren in stehenden Rohren oder auf Sieblechen unter vertikalem Gasdurchgang.

### II. Herstellung der Katalysatoren.

a) Nickel. Nickelnitrat bei 400–500° bis zur Beendigung der NO<sup>2</sup>-Entwicklung abrösten; Oxyd pulvern und mit Wasserstoff oder entschwefeltem Wassergas bei 250–280° reduzieren. Weitere Möglichkeiten sind Zersetzung des Formiates oder Oxalates im Wasserstoffstrom bei 270° oder Reduktion des Hydroxyds oder Karbonates bei 270°.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Sabatier, Die Katalyse. Deutsche Übersetzung von B. Finkelstein. Leipzig 1927. H. Brückner, Katalytische Reaktionen in der organisch-chemischen Industrie I. Dresden: Steinkopff 1930. W. Frankenburg, F. Dürr, Katalyse (Berlin: Urban & Schwarzenberg 1930).

<sup>2)</sup> Mittasch, Ztschr. f. Elch. 36, 569 (1930).

b) Herstellung anderer aktiver Schwermetallkatalysatoren analog. Notwendige Reduktionstemperatur bei Überleiten von Wasserstoff oder anderen reduzierenden Gasen über die entsprechenden Oxyde: Kobalt 400°, Eisen 400°, Silber 250°, Zinn 275°, Blei 300°, Kupfer 180°.

Verwendung des Platins sowohl in Drahtform als auch als Platinschwarz. Herstellung des letzteren nach Feulgen [Ber. Deutsch. Chem. Ges. 54, 360 (1921)]: Zu 10 cm<sup>3</sup> einer 5%igen Platinchloridlösung nach Zusatz von 7 ccm Formalin unter guter Kühlung 10 cm<sup>3</sup> 50%ige Natronlauge zutropfen lassen. Nach je halbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur und 55° kräftig schütteln, dekantieren, filtrieren, mit Essigsäure auswaschen und trocknen.

c) Andere Stoffe zumeist in Form ihrer chemisch reinen Verbindungen. Strenge Beachtung verdient stets die Anwendung schwefel- und arsenfreier Ausgangsmaterialien, anderenfalls sind z. B. die Oxyde bis auf Sulfatfreiheit auszuwaschen. Reinigung der verwendeten Gase von Kontaktgiften ist ebenfalls erforderlich. Entfernung von Schwefelwasserstoff mit Luxmasse, alkalischen Eisenlösungen, Ferricyankalium, der organischen Schwefelverbindungen durch thermische Zersetzung oder Adsorption an A-Kohle, des Phosphorwasserstoffes mit Reinigungsmassen, wie Griesogen (DRP. 437 929), Heratol (Schw. P. 105 197), Katalysol oder Tran-kolin.

d) Kolloide Metalle. Platinsol [nach Paal: Ber. 35, 2195 (1902)].

1 g Lysalbinsäure (gereinigtes Hühneralbumin) werden in 30 cm<sup>3</sup> verdünnter Natriumkarbonatlösung aufgelöst, dazu 2 g in wenig Wasser gelöstes Platinchlorid und darauf ein Überschuß an Hydrazinsulfat zugegeben. Nach 5 Std. wird die Lösung dialysiert, auf dem Wasserbade eingeengt und im Vakuum getrocknet. Der schwarze glänzende Rückstand löst sich in Flüssigkeiten zu einer schwarzen undurchsichtigen Lösung.

An Stelle des Albumins kann als Stabilisator für das Kolloid auch Gummiarabicum verwendet werden. Die Herstellung von kolloidem Palladium, Iridium, Osmium, Gold und Silber erfolgt auf gleichem Wege.

Als Oxydationskatalysator besitzt kolloides Platin die beste Wirksamkeit, als Hydrierungskatalysator ist Palladium dem Platin noch überlegen.

### III. Katalytische Oxydationen.

*Oxydation von Methan* mit CO<sup>2</sup> nach  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$  über Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakt bei 950° quantitativ, desgleichen mit H<sub>2</sub>O nach  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$ . (I. G. Farben; DRP. 296 866, 306 301). Oxydation von Methan zu Kohlenoxyd ferner nach  $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$  (I. G. Farben; DRP. 403 049). Diese Reaktionen sind für die Methanzerersetzung im Leucht- und Kokereigas verwendbar zwecks Herstellung von methanfreien Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen unter zweckmäßiger Ausnutzung des Methan-gehaltes. Die gleichen Reaktionen gelten sinngemäß auch für Homologe des Methans und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

*Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen zu Fettsäuren.* Durchleiten von Luft durch Paraffinkohlenwasserstoffe bei 100° unter Zusatz von 1% Manganstearat oder -oleat. Gegenwart von Wasser (2,5%) ist unbedingt erforderlich. Die Reaktion kann auch in der Gasphase mit sauerstoffhaltenden Gasen (Katalysatoren: Cu, V<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, Metallborate und -phosphate) durchgeführt werden.

*Oxydation von Methylalkohol zu Formaldehyd.* Sättigung von Luft bei 53–54° mit Methylalkoholdampf und Überleiten des Gasgemisches bei 420° über platinirtes Silber (1 : 10 000), Formaldehydausbeute 96%. (DRP. 402 849). Weitere geeignete Kontakte bilden Rutheniumasbest, Vanadiumpentoxyd, Kupfer u. a.

*Oxydation von Äthylalkohol zu Acetaldehyd.* Überleiten von Alkoholdampf-Luftgemisch bei 500° über Silberdrahtnetz, Aldehydausbeute 90–93%. (DRP. 422 729).

*Oxydation von Acetaldehyd zu Essigsäure.* Lösen von Acetaldehyd in Eisessig, Tetrachloräthan, Zugabe von Vanadiumpentoxyd, Nickelacetat, Manganacetat, -formiat oder -butyrat (0.1% vom Gewicht des verarbeiteten Aldehyds) und Oxydieren mit Sauerstoff bei 70–80° unter Druck (DRP. 301 274).

*Oxydation von CO zu CO<sup>2</sup>.* Katalysator für die Oxydation von CO zu CO<sup>2</sup> in Luft ist Hopkalit (Hopkalit I besteht aus 60% MnO<sup>2</sup> und 40% CuO, Hopkalit II aus 50% MnO<sup>2</sup>, 30% CuO, 15% Co<sup>2</sup>O<sup>3</sup> und 5% Ag<sup>2</sup>O).

Oxydation von Kohlenoxyd mit Wasserdampf. Sättigen des kohlenoxydhaltigen Gases mit notwendiger Menge Wasserdampf und Überleiten bei 500° über aktiviertes Eisenoxyd oder Oxydgemische von Fe, Co, Ni, Al. Kohlenoxydrestgehalt nach zweimaligem Überleiten 2%, Entfernung desselben bis auf 0.02–0.04%, durch Wiederholung der Reaktion unter erhöhtem Druck (Verfahren der B. A. S. F.).

### Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Ausgangsmaterial	Reaktions-Temperatur	Katalysator	Reaktions-Produkt
Benzol <sup>1)</sup> ..	400–450°	Bor-Vanadiumsilikat V <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	Maleinsäure
Toluol <sup>2)</sup> ..	300°	V <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	Benzaldehyd und Benzoesäure
Toluol <sup>3)</sup> ..	400°	Kupfer- und Uranmolybdat <sup>4)</sup>	Benzaldehyd und Benzoesäure
Naphthalin	300–400°	V <sup>2</sup> O <sup>5</sup> , MoO <sup>3</sup> , TiO <sup>2</sup> u. a.	Phthalsäureanhydrid
Anthracen .	400°	V <sup>2</sup> O <sup>5</sup> , MoO <sup>3</sup> , UO <sup>2</sup> , CuO	Anthrachinon
Acenaphten	400°	V <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	Acenaphtenchinon
Phenanthr.	400°	V <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	Phenantrenchinon

<sup>1)</sup> E. P. 26 600.    <sup>2)</sup> E. P. 263 201.

<sup>3)</sup> DRP. 446 912.

<sup>4)</sup> Weitere geeignete Katalysatoren bilden MO<sup>3</sup>, UO<sup>2</sup>, CuO, Wismutvanadinat, Zinnvanadinat u. a.

#### IV. Katalytische Hydratationen (Wasseranlagerung).

*Acetaldehyd aus Acetylen.* Durchleiten von Acetylen im Kreislaufverfahren (unter jedesmaliger Entfernung des gebildeten Aldehyds) bei 65–80° durch 15–25%ige Schwefelsäure, der als Katalysator Quecksilberoxyd zugesetzt wird. (Reichhaltige Literatur.)

*Äthylalkohol aus Äthylen.* Auswaschen des Äthylens aus Gasen durch konz. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, der als Katalysator 2% Silbersulfat und zur Begünstigung der Lösungsgeschwindigkeit Öle oder andere schaumfördernde Mittel zugegeben werden. Anschließend Aufspaltung der gebildeten Äthylschwefelsäure mit Wasser bei erhöhter Temperatur (I. G. Farben, E. P. 185 757).

*Säurekatalytische Esterverseifung.* Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung durch Zugabe stark dissoziierter Säuren, wie Salz-, Salpeter-, Bromwasserstoffsäure.

*Verseifung von Fetten.* a) Alkalisches Verfahren unter Zugabe von 2–3% Ätzkalk, Magnesia oder Zinkoxyd bei 110–120° unter 6 Atm. Reaktionsdauer 7–8 Stunden.

b) Twitchell-Verfahren. Vorreinigung der Rohfette mit Schwefelsäure zwecks Entfernung der Eiweißverbindungen, darauf Zugabe von 0,5–1% aromatischer Sulfofettsäuren und Erhitzen 15–20 Stunden bei 110° [Chem. metall. Engineer. 24, 969 (1921)].

*Hydrolyse von Polyosen und Polysacchariden.* Holzverzuckerung. Hydrolyse von Zellulose mit 40–42%iger HCl bei 30°. Umwandlung von 85–90% der Zellulose in Glukose. Extraktion der letzteren im Gegenstromprinzip.

#### V. Katalytische Dehydratationen (Wasserabspaltung).

*Äthylen aus Äthylalkohol.* Überleiten von Äthylalkoholdampf bei 380–400° über Aluminiumoxyd (Thoriumoxyd oder Wolframoxyd bei 350–400°). Äthylenausbeute 95%.

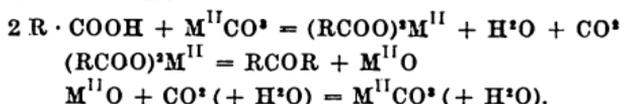
Entsprechend Propylen, Butylen oder Amylen bei 350–400° über gleichen Kontakten zu 95% Ausbeute.

*Essigsäureanhydrid aus Essigsäure.* Thermische Behandlung von Essigsäuredämpfen bei 600–800° in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkaliphosphaten (DRPP. 410363, 411106, 417731).

*Cyan aus Kohlenoxyd und Ammoniak.* Überleiten des Gasgemisches bei 400–500° mit überschüssigem Ammoniak über Katalysatoren (Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, ThO<sup>2</sup>, Carbide, Silicide, Verbindungen des Ti, Mo) (DRPP. 449730, 454353, 460134, AP. 1610035) unter Vermeidung der Wassergasreaktion durch zweckmäßiges Wandmaterial.

*Dehydratationen und CO<sup>2</sup>-Abspaltung* zur Darstellung von Ketonen aus Säuren, wie von Aceton, Methyl-Äthylketon usw. Mit zunehmendem Molekulargewicht Verschlechterung der Ausbeute infolge vermehrter Kohlensäure- und Olefinkohlenwasserstoffbildung. Ausbeute: Aceton 100%, Dipropylketon 90%, Dibutylketon 80%, Diisobutylketon 70%.

Reaktionsverlauf:



Katalysatoren: Tonerde, Thorium- und Uranoxyd bei 340–400°, Kupfer bei 390–410°, Zinkstaub bei 250–280°, Zinkoxyd bei 400°, ferner Manganoxyde, Erdalkalioxyde.

*Veresterungen. Essigsäureester aus Essigsäure + Alkohol.* Entweder in der flüssigen Phase mittels H-Ionen oder besser (infolge günstigerer Gleichgewichtsverhältnisse) in der Gasphase über Holzkohle, Aktivkohle, Silicagel oder Thoriumoxyd.

## VI. Katalytische Hydrierungen.

*Hydrierung von Äthylen zu Äthan* durch Überleiten eines Gemisches gleicher Volumina Äthylen und Wasserstoff bei 150° über Nickel (Reaktionsgas: 80% C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>, 10% C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>, 10% H<sup>2</sup>). Vervollständigung der Äthanbildung bei 200° und 30 Atm. (Elektrochem. Werke; DRPP. 265 171, 265 297).

*Hydrierung von Acetylen zu Äthylen.* Überleiten eines durch N<sup>2</sup> verdünnten Gemisches gleicher Volumina C<sup>2</sup>H<sup>2</sup> und H<sup>2</sup> über einen Nickel-Bimssteinkatalysator bei 120–150°. Ausbeute 90%.

*Hydrierung von Acetylen zu Äthan.* Überleiten von C<sup>2</sup>H<sup>2</sup> + H<sup>2</sup> (1 : 2) bei 100° über Nickel-Palladiumkontakt (Ni : Pd 10 : 1). Ausbeute quantitativ.

*Reduktion von Acetaldehyd zu Äthylalkohol.* Azetaldehyddampf + H<sup>2</sup> unter gleichzeitiger Zugabe von 0.05–0.3% Sauerstoff (1 : 10) bei 150–160° über Nickel-Bimssteinkatalysator (Lo nza) oder bei 200° über Kupfer (BASF. DRP. 350048, 362537, 407837).

Analog erhält man aus Crotonaldehyd Butyraldehyd und je nach den Reaktionsbedingungen freien Butylalkohol.

*Hydrierung flüssiger Fette und Öle.* a) Verfahren von Normann: Hydrieren von Ölen bei 180° unter Zugabe von 2–3 Gewichtsprozent Nickel (bei 270° reduziert), das auf Trägern (Bimsstein) niedergeschlagen sein kann unter Wasserstoffdruck (2 bis 15 Atm.). Sorgfältige Reinigung des Wasserstoffes von Kohlenoxyd und Schwefelverbindungen Erfordernis, Wasserstoffquelle zumeist Messerschmidtverfahren oder Elektrolytwasserstoff.

b) Palladiumverfahren. 1 Teil Palladium hydriert bei 80–100° unter 2–3 Atm. Wasserstoffdruck 10 000 Teile Öl. (Reichhaltige Literatur.)

*Hydrierung von Benzol.* Beim Überleiten von Benzol-Wasserstoffgemischen über Nickel bei 160–190° erhält man annähernd quantitativ Cyclohexan.

*Hydrierung von Naphthalin.* Naphthalin wird nach intensiver Vorreinigung von Thionaphthen (Behandeln mit leicht schmelz-

baren Metallen, Legierungen oder Nickel auf Trägern oder mit großoberflächigen Stoffen gemischt bei 150–180° oder in der Gasphase bei 180–200°) unter 20–40 Atm. Wasserstoffdruck bei 140–160° und Zugabe von Nickel, Nickel-Kobalt oder Alkalimetallen im Rührautoklaven zu Tetrahydronaphthalin, bei entsprechend längerer Reaktionsdauer zu Dekahydronaphthalin hydriert. Analog erhält man aus Anthracen Oktracen, aus Phenanthren Oktanthren (DRPP. 352719, 352721).

*Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin.* Ein Nitrobenzoldampf-Wasserstoffgemisch wird bei 250–300° über einen Katalysator (aktives Nickel, Eisen, Kupfer, Kobalt) geleitet. Ausbeute 95 bis 98%, der Theorie. Erdalkalioxydhaltige Metallkatalysatoren besitzen vor jenen den Vorzug der größeren Unempfindlichkeit gegen Kontaktgifte und der längeren Wirksamkeit. Bei Reduktion des Nitrobenzol mit Kohlenoxyd über Kupfer bei 200–220° setzt man dem Gasdampfgemisch auf 3 Vol. CO 1 Vol. Wasserdampf zu. Bei der Reduktion höhersiedender Nitroverbindungen arbeitet man analog, zweckmäßig jedoch unter vermindertem Druck. (Reichhaltige Literatur.) In der flüssigen Phase unter einem Druck von 15 Atm. und in Gegenwart der gleichen Katalysatoren, jedoch unter Zugabe von 1%, Alkali erhält man neben geringen Mengen Anilin hauptsächlich Azoxybenzol, Azobenzol und Hydrazobenzol.

## VII. Polymerisationen und Kondensationen.

*Kondensation von Äthylen* und dessen Homologen zu viskosen Ölen. Äthylen wird unter Druck (100 Atm.) nach Zusatz von 10%, Borfluorid und etwas aktivem Nickelkatalysator bei Zimmertemperatur fast quantitativ zu hochviskosen Ölen polymerisiert [M. Otto, Brennst.-Chem. 8, 321 (1927)].

*Kondensation von Acetylen* zu höheren Kohlenwasserstoffen. Überleiten von Acetylen bei 640–650° über A-Kohle oder Silicagel, 70–74%, des C<sup>2</sup>H<sup>2</sup> werden in flüssige Kondensationsprodukte verwandelt, davon 50%, in Rohbenzol [Ber. 57, 264 (1924); Brennst.-Chem. 10, 279 (1929)].

*Kondensation von Acetylen mit Stickstoffverbindungen.* Überleiten eines Acetylen-Ammoniakgemisches bei 350–380° über Brauneisenstein, Reaktionsprodukte sind Acetonitrol (50%), Pyridin, Pyridinbasen, Pyrrole usw.

*Kondensation von Acetylen zu organischen Schwefelverbindungen.* Überleiten von C<sup>2</sup>H<sup>2</sup> + H<sup>2</sup>S (2 : 1) bei 425–450° über Aluminiumoxyd. Reaktionsprodukte: Thiophen (zu 40% des Kondensats), Methylthiophene, Merkaptane. Weitere geeignete Katalysatoren bilden: Eisenoxyd bei 300–350°, FeS, CoS.

*Formamid aus Kohlenoxyd und Ammoniak.* Komprimieren von CO + NH<sup>3</sup> (1 : 1) auf 90–100 Atm. und Erhitzen auf 180–200° in Gegenwart von CaO, Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, oder Tonscherben als Katalysator. (BASF., DRPP. 390 798, 392 409, 414 257.)

**Polymerisation von Acetaldehyd zu Paraldehyd.** Durch Zugabe von gut gekühltem Acetaldehyd zu Paraldehyd, der zu 1% Schwefelsäure enthält, in quantitativer Ausbeute. Die Säure wird anschließend mit Natriumacetat, borsäuren oder fettsäuren Salzen neutralisiert (Konsortium für elektrochem. Ind.; DRP. 319 368).

**Polymerisation von Acetaldehyd zu Metaldehyd.** Einleiten von Chlorwasserstoffgas oder schwefeliger Säure in gut gekühlten Acetaldehyd oder Versetzen desselben mit Hydrazinchlorhydrat, Harnstoffchlorhydrat u. a. Verwendung des Metaldehyds als „Meta“ (rauchloser Brennstoff in stückiger Form). (Hersteller Lonza A.-G. Schwz. PP. 94 683, 99 663.)

**Kondensation von Acetaldehyd zu Aldol.** Stehenlassen von Acetaldehyd nach Zugabe von Zinkchlorid, Salzsäure, Alkali unter guter Kühlung. Verwendung zur Darstellung von Syntellac, Wackereschellack und Aldehydharzen.

**Bildung von Cupren aus Acetylen und Kupfer.** Überleitung von Acetylen über Kupfer bei etwa 200°. Das Cupren bildet eine hellbraune, sehr voluminöse Masse und findet Verwendung als Aufsaugmittel von Trinitrozellulose in der Sprengstoffindustrie, von Aceton als Füllmaterial für Acetylenflaschen und ähnliche Zwecke.

**Kunstharzkondensationen.** Kondensation von Formaldehyd mit Phenolen in Gegenwart von basischen Stoffen (Ammonium-, Kalium- und Natriumkarbonat, Borax, Trinatriumphosphat, Alkalisilikaten, Hydroxylamin, Aminen, Pyridin u. a.).

Daneben gibt es noch andere Aldehydharze, Phenolharze, Harze aus verschiedenen Ausgangsstoffen, Harze von der Art des Glyptals, Polyvinylverbindungen, Pollopas. (Handelsbezeichnungen: Bakelit, Ivoit, Ivorax, Elastolith, Leukorith, Trolon, Ultrasit, Syntellac, Vinnapas, Schellan u. a.) (Literatur verbreitet.)

### VIII. Katalytische Dehydrierungen.

Die Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden verläuft nach der Reaktionsgleichung  $C^nH^{2n+1}OH \rightarrow C^nH^{2n}O + H^2$  durch Überleiten der Alkoholdämpfe über geeignete Kontaktmassen, wie Kupfer, Uranoxyd, Molybdänoxid, Zinkoxyd, Magnesiumoxyd bei 250–350°. Oberhalb dieser Temperatur tritt in merklichem Maße Zersetzung des primär gebildeten Aldehyds in CO und  $H^2$  ein. Die Aldehydbildung erfolgt zu etwa 50%, weiterer Dehydrierung steht der abgespaltene Wasserstoff, der hydrierend auf den Aldehyd einwirkt, entgegen.

### IX. Katalytische Chlorierungen.

Als Chlorüberträger für katalytische Chlorierungen in der flüssigen Phase dienen vorzugsweise Jod, Phosphor, Phosphorchloride, Schwefel, Schwefelchloride oder Metallchloride ( $FeCl^3$ ,  $AlCl^3$ ,  $ZnCl^2$ ,  $Sb^3S^5$ ). Geeignete Kontakte für die Chlorierung in der Gasphase bilden vor allem A-Kohle, Wismutchlorid, Metall-

chloride, letztere allein oder auf Kohle oder andere großoberflächige Verteilmittel aufgetragen. Die entsprechenden Bromierungen verlaufen leichter und zumeist bereits ohne Katalysatoren, Jodierungen organischer Stoffe können nur schwierig erreicht werden.

**Metallchloride.** Die Wirksamkeit der Metalle beruht auf deren Bildungsvermögen von Chloriden verschiedener Wertigkeit, im allgemeinen genügt ein Zusatz von 1%, sublimiertem Eisenchlorid.

**Schwefel, Phosphor und Halogen.** Die Reaktionsfähigkeit zwischen Schwefel und Chlor unter Bildung von Chlorschwefelverbindungen bedingt die Verwendbarkeit von Schwefel als Chlorüberträger, vor allem bei erhöhter Temperatur. Jod bildet mit Chlor Chlorjod, das unter weiterer Chloraufnahme in labiles Jodtrichlorid übergeht. Roter Phosphor und Phosphorchloride besitzen etwa die gleiche Wirksamkeit wie Jod.

Daneben lassen sich katalytische Chlorierungen auch in der Gasphase an großoberflächigen Stoffen, wie A-Kohle, Silicagel u. a., die zwecks Aktivierung mit Metallchloriden überzogen werden, durchführen. (Chlorieren von ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen, Synthese des Phosgens u. a.)

#### X. Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Alkylchloriden.

Beim Überleiten von Alkylchloriden über geeignete Katalysatoren ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ) bei  $260^\circ$  entsteht mit quantitativer Ausbeute Chlorwasserstoff und der betreffende Äthylenkohlenwasserstoff.

#### XI. Katalytische Zersetzungen.

**Crackprozesse.** Höhere Kohlenwasserstoffe (Erdöldestillate) werden bei erhöhter Temperatur ( $400-550^\circ$ ), eventuell unter Druck in der flüssigen Phase, mit Aluminiumchlorid oder anderen Kontakten (Schwermetalle) zu niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen (Gasolin) zersetzt (Ausbeute  $35-45\%$ ).

#### XII. Katalytische Synthesen zur Herstellung von Methan, Erdölkohlenwasserstoffen und ähnlichen flüssigen Stoffen aus Kohle oder deren Vergasungsprodukten.

a) **Reduktion von Kohlenoxyd und Kohlensäure zu Methan.** Überleiten von Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen (1 : 3) über Nickel bei  $270^\circ$ . Reaktionstemperatur für  $\text{CO} + 4\text{H} = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   $350^\circ$  bei gleichem Katalysator. Weitere geeignete Katalysatoren sind Ruthenium, Kobalt und Platinmetalle, geeignete Aktivatoren bilden Aluminiumoxyd, Thoriumoxyd [Brennst.-Chem. 14, 265 (1933)].

b) **Methanolsynthese.** Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei  $350-400^\circ$  unter 200 Atm. über Chromoxyd-Zinkoxyd-

Uranoxyd-Kupferoxyd-, Cadmiumoxydkatalysatoren (zumeist  $\text{ZnO} + \text{Cr}^{\text{O}^3} 9 : 1$ ,  $\text{ZnO} + \text{UO}^2 8.5 : 1.5$ ,  $\text{CdO} + \text{Cr}^{\text{O}^3} 9 : 1$ ). Vermeidung von Eisenapparaturen und sorgfältige Entfernung von Eisencarbonyl aus dem Ausgangsgas (BASF. DRPP. 293 787, 408 811, 415 469, 415 686).

Unter Verwendung von Eisen-Alkali-Kontakten erhält man ebenfalls bei  $400^\circ$  und 200 Atm. Druck Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Säuren, Ester (Synthol von F. Fischer DRP. 411 216), bei Alkalisierung der Methanolkontakte und verringerter Strömungsgeschwindigkeit höhere Alkohole (Propylalkohol, Butylalkohol u. a.).

c) *Berginisierung von Kohle.* Anrühren von Feinkohle mit Öl unter Zusatz von Eisenoxyd zur Bindung des Schwefelwasserstoffs zu einer Paste und Hydrierung dieses Gemisches bei  $400^\circ$  und 200 Atm. Wasserstoff. Aus 1000 kg Kohle werden erhalten 490–650 kg Öl (je nach Art der angewandten Kohle, geologisch jüngere Kohlen ergeben um so höhere Ölausbeuten), etwa 150–200 m<sup>3</sup> Gas und im Rest Kohlenmineralbestandteile, nicht umgewandelte Kohle und Pech. Übertragung dieses Verfahrens auf Braunkohle, Erdölprodukte und hochsiedende Teerdestillate unter Bildung von Benzin- und Benzolkohlenwasserstoffen (katalytische Cracking unter Wasserstoffdruck nach dem Verfahren der I. G. Farbenindustrie) unter Verwendung von Molybdänkatalysatoren. (Zahlreiche Patentliteratur.)

d) *Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch.* Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei Atmosphärendruck über Mehrstoffkatalysatoren, wie Nickel-Manganoxyd-Aluminiumoxyd auf Kieselgur oder Kupfer-Eisen (1:4), die mit Kaliumkarbonat schwach alkaliert sind. Optimale Reaktionstemperatur  $190$ – $210^\circ$  bzw.  $250$ – $300^\circ$ . Als Produkte werden erhalten: Gasol, Leicht- und Schwerbenzin, Petroleumöle und Paraffin, deren Anteile je nach den gewählten Bedingungen verschieden groß sind.

Bei Verwendung von Co-Cu-MnO<sup>2</sup>- und alkalierten schwefelhaltigen Eisenkontakten gelingt eine Reaktionslenkung zu olefinreichen Kohlenwasserstoffen (I. G. E. P. 322284. F. P. 677973).

---

## 14. Chemische Thermodynamik.

(K. Wohl, Berlin 1936).

In diesem Aufsatz soll weder eine Ableitung der Hauptsätze der Thermodynamik noch ein Überblick über die Beziehungen des Gesamtgebietes gegeben werden. Das Ziel ist, unter Verzicht auf letzte Begründung darzulegen, wie man sich über die Richtung und die Arbeitsfähigkeit chemischer Vorgänge und die Lage ihres Gleichgewichts mit Hilfe der Tabelle 67 Aufschluß verschaffen kann.

**Liste der wichtigsten Formelzeichen<sup>1)</sup>.**

A	vom System geleistete Arbeit	
$A_p$	vom System bei konst. Druck geleistete Volumarbeit.	
$\mathcal{A} = A - A_p$	Nutzarbeit.	
Q	dem System zugeführte Wärme.	
V	Molvolumen	
U	molarer Energieinhalt	} bei reinen Phasen.
$W = U + pV$	molarer Wärmehalt	
F	molare freie Energie	
$G = F + pV$	molares thermodynamisches Potential	
S	molare Entropie	
v, w, g, s	partielles molares Volumen usw. eines Lösungs-(Mischungs-)bestandteils.	
$W^{\circ}, w^{\circ}, G^{\circ}, g^{\circ}, S^{\circ}, s^{\circ}$	Werte im Grundzustand. Große Buchstaben für reine kondensierte Phasen, Gase und das Lösungsmittel, kleine für gelöste Stoffe.	
$W^{\circ}, w^{\circ}, G^{\circ}, g^{\circ}, S^{\circ}, s^{\circ}$	Werte im Standardzustand.	
$\ddagger \dots, \ddagger^{\circ} \dots, \mathcal{A}, \mathcal{A}^{\circ}$	Abnahme der betreffenden Größe des reagierenden Systems unter den betreffenden Bedingungen beim Umsatz 1. Insbesondere:	
$\ddagger$	Wärmetönung bei konst. Volumen.	
$\mathcal{W}$	Wärmetönung bei konst. Druck; am. — $\Delta H^{\circ}$	
$\ddagger$	Affinität oder maximale Nutzarbeit; am. — $\Delta F$ .	
$\mathcal{W}^{\circ}, \ddagger^{\circ}$	Grundwärmetönung bzw. -affinität	} am. — $\Delta H^{\circ}$ bzw. — $\Delta F^{\circ}$ .
$\mathcal{W}^{\circ}, \ddagger^{\circ}$	Standardwärmetönung bzw. -affinität	
$\mathcal{W}^E, \ddagger^E$	Standardbildungswärmetönung bzw. -affinität (aus den Elementen)	

**I. Isotherme Prozesse.**

Für den Chemiker ist, im Gegensatz zum Ingenieur, die Betrachtung von isothermen Prozessen von überragender Bedeutung.

Es soll daher der zweite Hauptsatz der Thermodynamik (2. H.S.) zunächst nur für den Spezialfall konstanter Temperatur formuliert werden. Ein System gehe isotherm von einem Zustand 1 in einen Zustand 2 über. Zur Aufrechterhaltung der Temp. kann Wärme mit der Umgebung beliebig ausgetauscht werden. Dann gilt nach dem 2. H.S.

$$A \leq A_r, \tag{1a}$$

d. h. die gewinnbare Arbeit A ist bei reversibler (rev.) Führung des Prozesses gleich einem Maximalwert  $A_r$ , bei irreversibler (irrev.) Führung kleiner. (Die aufzuwendende Arbeit ist bei rev. Führung ein Minimum.) Der Fall der Reversibilität, dem das Gleichheitszeichen entspricht, ist ein nicht streng realisierbarer Grenzfall. Übergänge mit  $A > A_r$  sind ausgeschlossen.  $A_r$  ist lediglich von

<sup>1)</sup> am. bedeutet: Zeichen in der amerikanischen Nomenklatur.

dem Anfangs- und Endzustand 1 und 2 abhängig, dagegen unabhängig von der Art des Überganges, sofern dieser nur isotherm und rev. erfolgt. Diese Eigenschaft von  $A_r$  kommt zum Ausdruck, wenn man  $A_r$  als die Differenz der Werte auffaßt, die eine gewisse Größe in den Zuständen 1 und 2 besitzt. Diese Größe heißt freie Energie  $F$ ; sie ist so definiert, daß ihre Abnahme gleich  $A_r$  ist; es gilt also

$$A_r = F_1 - F_2. \quad (1b)$$

Um ihre Aufgabe zu erfüllen, muß die freie Energie eine Zustandsfunktion sein, d. h. sie muß in jedem Zustand einen eindeutigen Wert haben; auf die enge Verbindung der Gl. (1) mit der Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiter Art soll nicht eingegangen werden.

In dem eben behandelten Fall sind Anfangs- und Endzustand und damit  $A_r$  bestimmt, dagegen ist  $A$  in gewissem Grade willkürlich, und Gl. (1a) gibt eine Aussage über die möglichen Werte von  $A$ . Wichtiger für den Chemiker ist die Anwendung der Gleichung auf den entgegengesetzten Fall:  $A$  ist durch Festlegung der äußeren Bedingungen der Willkür entzogen, der innere Vorgang und damit  $A_r$  ist zunächst unbestimmt, und Gl. (1a) gibt eine Aussage über die möglichen Werte von  $A_r$  und damit ein Kriterium für die möglichen inneren Vorgänge. Z. B. soll das Volumen  $V$  konstant gehalten und jede andere Arbeitsform als die Volumarbeit ausgeschlossen werden; dann ist offenbar  $A = 0$ . Zur Ausschaltung von Komplikationen sollen unendlich kleine Prozesse betrachtet werden. Nach Gl. (1b) wird für diese

$$d A_r = (- d F)_T. \quad (1c)$$

(Der Index T deutet das Konstantbleiben der Temp. an.) Gl. (1a) führt dann, rückwärts gelesen, zu der Bedingung für die Möglichkeit eines Vorgangs:

$$(- d F)_T = d A_r \geq 0. \quad (1d)$$

Sie besagt, daß ein Vorgang bei konstantem Volumen nur ablaufen kann, wenn er mit einer Abnahme der freien Energie verbunden ist. Ob und mit welcher Geschwindigkeit er wirklich verläuft, muß die Thermodynamik allerdings offen lassen, sie kann jedoch mit Sicherheit behaupten, daß ein Ablauf in entgegengesetzter Richtung — bei dem die freie Energie zunehmen müßte — unmöglich ist. Bei rev. Führung des Vorgangs (wenn man etwa eine chemische Reaktion, statt sie arbeitslos ablaufen zu lassen, dazu benutzte, in einem galvanischen Element Strom zu liefern) gewönne man Arbeit. Der freiwillige Ablauf kann nur solange vor sich gehen, bis unter den gegebenen Umständen eine weitere Abnahme der freien Energie oder eine Arbeitsleistung nicht mehr möglich ist; das Gleichgewicht ist also gekennzeichnet durch das Minimum der freien Energie. Dem entspricht der Fall  $(- d F)_T = d A_r = 0$ , in dem offenbar auch  $+ d F = 0$  ist; das bedeutet: im Gleichgewicht verläuft ein unendlich kleiner Vorgang ohne Änderung der freien Energie in beiden Richtungen rev. arbeitslos.

## II. Isotherme isobare Prozesse.

Wichtiger und einfacher durchzuführen sind die thermodynamischen Überlegungen für Prozesse, bei denen außer der Temp. nicht das Volumen, sondern der Druck  $p$  konstant bleibt. Dann ist die wirklich gewonnene Arbeit

$$A_p = p (V_2 - V_1), \quad (2)$$

wenn  $V_1$  und  $V_2$  die Volumina des Systems in den Zuständen 1 und 2 sind, und das Kriterium der Möglichkeit eines Prozesses lautet nach Gl. (1a)

$$A_p \leq A_r \quad (3a)$$

$$\text{oder} \quad A_r - A_p = A_r - p (V_2 - V_1) \geq 0. \quad (3b)$$

Wir setzen hierin

$$A_r - A_p = A_r - p (V_2 - V_1) = \mathfrak{A}_r. \quad (3c)$$

Es muß also, damit ein Vorgang bei konstantem Druck möglich ist, nicht die hierbei rev. gewinnbare Arbeit, sondern diese abzüglich der bloßen Volumarbeit bei konstantem Druck, die sogenannte rev. Nutzarbeit  $\mathfrak{A}_r$ , größer als 0 sein. Die Nutzarbeit  $\mathfrak{A}$  schlechthin ist entspr. gleich

$$\mathfrak{A} = A - p (V_2 - V_1); \quad (3d)$$

für sie gilt offenbar

$$\mathfrak{A} \leq \mathfrak{A}_r. \quad (3e)$$

Der Name Nutzarbeit rührt daher, daß nur dieser Anteil der gesamten Arbeitsfähigkeit z. B. in einem galvanischen Element als elektrische Arbeit ausgenutzt werden kann, weil die mit der Volumänderung verknüpfte Arbeit gegen den äußeren Druck ja gleichzeitig unvermeidlicherweise direkt geleistet wird. Daher heißt die Gleichgewichtsbedingung für isobare Prozesse auch nicht etwa, daß die Übergangsarbeit gleich 0 sein muß; das würde ja z. B. für den Übergang einer Flüssigkeit in den mit ihr im Gleichgewicht stehenden gesättigten Dampf gar nicht zutreffen. Gleichgewicht herrscht vielmehr, wenn die ganze reversible Arbeit lediglich in der Arbeit  $A_p = p \cdot (V_{\text{Gas}} - V_{\text{Flüss.}})$  besteht, so daß die gesamte Arbeit abzüglich  $A_p$  oder die rev. Nutzarbeit gleich 0 ist. Unter Benützung von Gl. (1b) und (3c) nimmt Gl. (3b) die Form an

$$\mathfrak{A}_r = A_r - p (V_2 - V_1) = F_1 - F_2 + p (V_1 - V_2) = \left. \begin{aligned} & \\ & = (F_1 + p V_1) - (F_2 + p V_2) \geq 0. \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

Wir setzen

$$F + p V = G \quad (4b)$$

und erhalten dann für unendlich kleine Prozesse

$$d\mathfrak{A}_r = -d(F + p V)_T = (-dG)_T \geq 0. \quad (4c)$$

Die Größe  $G$  tritt hier an Stelle von  $F$ . Sie ist gleichfalls eine Zustandgröße und bildet die Stammfunktion der Nutzarbeit, wie  $F$  die der Arbeit bildet. Wir nennen sie das thermodynamische

Potential (th. P.). Die Richtung, in der sich das th. P. ändert, bzw. das Vorzeichen der rev. gewinnbaren Nutzarbeit entscheidet darüber, ob ein Vorgang bei konstantem Druck in der betrachteten Richtung irrev. freiwillig ablaufen kann ( $(-dG)_T > 0$ ) oder in der zu dieser entgegengesetzten Richtung ( $(-dG)_T < 0$ ) oder ob Gleichgewicht herrscht ( $(dG)_T = 0$ ). Der letztere Fall tritt ein, wenn das th. P. den kleinsten unter den gegebenen Umständen möglichen Wert angenommen hat.

Wenn übrigens ein bestimmter unendlich kleiner Vorgang sich einmal bei konstantem Volumen und einmal bei konstantem Druck abspielt, so ist die gesamte rev. gewinnbare Arbeit im 2. Falle um die Volumarbeit  $p \cdot dV$  größer als im 1. Falle; folglich ist die Arbeit abzüglich der Volumarbeit, d. h. die Nutzarbeit, im 2. Falle identisch mit der Gesamtarbeit im 1. Falle. Daher gilt  $(dA_r)_v = (-dF)_{T,v} = (d\mathcal{A}_r)_p = (-dG)_{T,p}$ . Die beiden Bedingungs-gleichungen Gl. (1d) und (4c) sind so im Grunde identisch.

### III. Chemische Reaktionen.

Unter einer chemischen Reaktion (Rk.) sollen auch Aggregatzustandsänderungen und Lösungsvorgänge verstanden werden. Thermodynamisch wird eine Rk. durch die Abnahme des th. P. des Systems pro Umsatz 1 bei konstantem T und p gekennzeichnet; sie erhält das Zeichen  $\Theta$ . Der Umsatz 1 bedeutet etwa im Falle der Reaktionsgleichung  $3\text{Fe} + 2\text{O}^2 = \text{Fe}^3\text{O}^4$  die Umsetzung von 3 Mol Fe mit 2 Mol  $\text{O}^2$  zu 1 Mol  $\text{Fe}^3\text{O}^4$ , im Falle einer Verdampfung den Übergang von einem Mol aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand. Wir betrachten zunächst Rkk. wie die genannten, die zwischen reinen Phasen stattfinden. G soll von jetzt ab das th. P. von 1 Mol eines Stoffes bedeuten — entspr. V das Molvolumen. Dann ist  $\Theta = \mathcal{A}_r = 3G(\text{Fe}) + 2G(\text{O}^2) - G(\text{Fe}^3\text{O}^4)$  bzw.  $\Theta = G(\text{Flüss.}) - G(\text{Gas})$ ; allgemein gilt

$$\Theta = \mathcal{A}_r = \sum \nu_i G_i, \quad (5)$$

wenn  $\nu$  die Zahl der Mole ist, mit denen der betreffende Stoff in die stöchiometrische Gleichung eingeht. Die Molzahlen der auf der linken Seite der Gleichung stehenden verschwindenden Reaktionsteilnehmer (Rk.-Teilm.) zählen positiv, die der rechtsstehenden, sich bildenden Rk.-Teilm. negativ. Die durch einen unendlich kleinen Umsatz  $d\lambda$  bewirkte Abnahme des th. P. ist  $(-dG) = \Theta d\lambda$ . Wir können damit Gl. (4c) die Form geben:

$$d\mathcal{A}_r = \Theta d\lambda \geq 0 \quad \text{oder} \quad \Theta = \mathcal{A}_r \geq 0, \quad (6)$$

wenn  $\mathcal{A}_r$  die Nutzarbeit pro Umsatz 1 ist. Da in unserem Falle die einzelnen molaren th. P. während der Rk. ihren Wert nicht ändern — denn sie hängen ja nur von den konstant gehaltenen Größen T und p ab —, so bleibt nach Gl. (5) auch  $\Theta$  konstant. Die Bedingungs-gleichung (6) ist daher ohne weiteres auf endliche Umsätze zwischen reinen Phasen bei konstantem Druck anwendbar. Den Inhalt der Gl. (6) kann man auch so aussprechen: Eine Umsetzung kann nur nach der Seite der Reaktionsgleichung hin stattfinden, auf der die

Summe der molaren th. P. den kleineren Wert hat. Der Unterschied dieser Summen auf beiden Seiten ist gleich der rev. gewinnbaren Nutzarbeit (oder Affinität, s. weiter unten). Im Gleichgewicht sind die Summen der th. P. auf beiden Seiten gleich (die Affinität Null).

Die Abnahme der freien Energie pro Umsatz 1 bei konstantem Volumen nennen wir  $\bar{F}$ ; sie ist gleich  $\sum v_i F_i$ , wenn  $F$  die molare freie Energie eines Rk.-Teils. ist. Nach dem letzten Absatz des Kap. II ist für einen unendlich kleinen Umsatz  $\bar{F} d\lambda = \bar{\Theta} d\lambda$ , also  $\bar{F} = \bar{\Theta}$  oder genauer  $\bar{F}_{(v)} = \bar{\Theta}_{(p)}$ , so daß Gl. (6) auch entspr. Gl. (1d) für konstantes Volumen gilt. Bei endlichen Umsätzen in einem konstanten Volumen ändert sich im allgemeinen  $p$  und folglich  $F$ ,  $\bar{F}$  und das thermodynamische Reaktionskriterium. Diese Schwierigkeit können wir hier beiseite lassen. Ähnlich liegt es bei Reaktionen mit Mischungen oder Lösungen (Lsgg.). (Wir machen dazwischen keinen grundsätzlichen Unterschied.) Das th. P. des Systems und seine Änderung beim Umsatz 1 hängt nämlich auch vom Mischungsverhältnis ab; und da dieses sich während der Rk. ändert, darf ( $-dG$ ) während des Verlaufs der Rk. nicht einfach dem Umsatz  $d\lambda$  proportional gesetzt werden. Wir begnügen uns hier jedoch mit der Behandlung von Rkk., bei denen der Umsatz so klein bzw. die Ausdehnung der Phasen so groß vorgestellt wird, daß die Änderung des Mischungsverhältnisses infolge der Rk. zu vernachlässigen ist. Dann gilt wieder die Gl. (6), wenn man unter  $\bar{\Theta}$  die Abnahme des th. P. beim Umsatz 1 unter Konstanthaltung von  $T$ ,  $p$  und dem gerade vorhandenen Mischungsverhältnis versteht. Um auch Gl. (5) auf Mischungen anwenden zu können, muß erst für Mischungsbestandteile eine Größe definiert werden, die an Stelle des molaren th. P. der reinen Stoffe in die Gl. einzusetzen ist: Fügt man einer unendlich großen Menge einer Lsg. 1 Mol eines Bestandteils zu und hält  $T$ ,  $p$  und alle Konzentrationen konstant, so möge das gesamte th. P.  $G_M$  der Lsg. um den Betrag  $\Delta G_M$  zunehmen. Bei einem Übergang dieses Bestandteils aus der festen Phase in die Lsg. ist dann offenbar die Abnahme des th. P. des ganzen Systems von der Größe  $\bar{\Theta} = G(\text{fest}) - \Delta G_M$ . Bei einer homogenen Rk. in Lsg., etwa von dem Typ  $1 + 2 = 3 + 4$  (Esterverseifung), folgt entspr., wenn die Zunahme des th. P. der Lsg. durch Zufügung eines einzelnen Bestandteils  $\Delta_1 G_M, \Delta_2 G_M \dots$  genannt wird,  $\bar{\Theta} = \Delta_1 G_M + \Delta_2 G_M - \Delta_3 G_M - \Delta_4 G_M$ . Werden also in die Gl. (5) an Stelle von  $G_i$  gegebenenfalls die Größen  $\Delta_i G_M$  eingesetzt, so ist diese Gl. ebenso und unter denselben Bedingungen wie Gl. (6) auf alle Arten von Rkk. anwendbar. Die Größen  $\Delta G_M$  werden mit  $g$  abgekürzt; sie sind mathematisch gleich den partiellen Differentialquotienten  $\delta G_M / \delta n_1, \delta G_M / \delta n_2 \dots$ , wenn  $n_1, n_2 \dots$  Molzahlen sind, und heißen partielle molare th. P. (part. th. P.) oder chemische Potentiale. Das part. th. P. hängt vom Verhältnis aller Mischungsbestandteile ab. Natürlich ist auch für den als Lösungsmittel (Lm.) herausgehobenen Bestandteil ein derartiges part. th. P. definierbar. Übrigens

setzt sich das gesamte th. P. einer Mischung aus den part. th. P. der Bestandteile nach der einfachen Gleichung

$$G_M = n_1 g_1 + n_2 g_2 \dots \quad (7)$$

zusammen. Entsprechend läßt sich für das Gesamtvolumen einer Mischung schreiben

$$V_M = n_1 v_1 + n_2 v_2 \dots, \quad (8)$$

wenn  $v_1 \dots$  das partielle Molarvolumen  $\delta V_M / \delta n_1 \dots$  des Bestandteils  $1 \dots$ , oder anschaulich gesprochen der Zuwachs ist, den das Volumen einer unendlich großen Lsg. bei Zugabe von 1 Mol des Stoffes  $1 \dots$  unter Konstanthaltung aller übrigen Konzentrationen erfährt.

#### IV. Affinität, Standardbildungsarbeit.

Die Abnahme des th. P.  $\Theta$  beim Umsatz 1 bestimmt, wie wir sahen, die Richtung, in der ein Vorgang ablaufen kann, die Nutzarbeit, die man aus ihm herausholen kann, und die Lage des Gleichgewichts. Sie ist daher das wahre Maß der Affinität einer chemischen Reaktion. Ihre vollständige Tabellierung würde, wie wir noch sehen werden, die Angabe aller einzelnen meß- und beobachtbaren thermodynamischen Eigenschaften einer Rk. ersetzen — ebenso wie das th. P. eines Einzelstoffes die Zentralfunktion ist, aus der seine sämtlichen physikalischen thermodynamischen Eigenschaften herleitbar sind. Es wäre jedoch praktisch kaum durchführbar, wirklich für alle möglichen Rkk., Temp., Drucke und Konzentrationen die Affinitätswerte anzugeben. Lewis hat gezeigt, daß man schon zu einer höchst wertvollen Orientierung über die chemischen Möglichkeiten gelangt, wenn man nur für gewisse, ein für allemal festgelegte Standardbedingungen (und nur für die Bildung der Stoffe aus den Elementen) die Affinitäten zusammenstellt. Als Standard- oder Grundwerte von Temp. und Druck sind naturgemäß die wichtigsten gewählt, etwa Zimmertemp., genauer  $25^\circ \text{C}$ , und 1 Atm. = 760 mm Hg. Auf den Standard- und Grundzustand von Mischungsbestandteilen kommen wir weiter unten zu sprechen. Rkk., die sich bei 1 Atm. zwischen Grundzuständen abspielen, heißen Grundreaktionen; finden sie bei  $25^\circ \text{C}$  statt, heißen sie Standardreaktionen. Die Affinität der ersteren wird als Grundaffinität  $\Theta'$ , die der letzteren als Standardaffinität  $\Theta^\circ$  bezeichnet. Die molaren th. P. der Rk.-teiln. in Grund- und Standardzuständen haben die Zeichen  $G'$  und  $G^\circ$ . Der Grundzustand eines reinen Stoffes ist der bei 1 Atm. stabilste, sein Standardzustand der bei 1 Atm. und  $25^\circ \text{C}$  stabilste. Der Standardzustand von C ist also Graphit, von  $\text{CaCO}_3$  Calcit, von  $\text{Br}^l$  der flüssige, von  $\text{SO}_2$  des gasförmige. Der gasförmige Aggregatzustand wird durch den Index g, der flüssige durch l, der feste durch s, der der verdünnten wässerigen Lösung durch aq gekennzeichnet. Wenn der Unterschied fest—flüssig keine Rolle spielt, werden auch beide Aggregatzustände als kondensierte zusammengefaßt und erhalten den Index k.

Der hohe positive Betrag für die Standardaffinität der Rk.  $\text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{NaCl}$ :  $\Theta = G(\text{Na}) + \frac{1}{2} G(\text{Cl}_2) - G(\text{NaCl}) = +91792$  cal sagt uns zunächst, daß ein äußerst starkes Bestreben zur Bildung von NaCl aus den Elementen unter Standardbedingungen besteht. Ist die Affinität derart groß, so können wir weiter schließen, daß auch unter stark abgeänderten Bedingungen, bei  $1000^\circ \text{C}$ , bei einem Chlordruck von  $10^{-6}$  mm, bei Vorliegen von Na als Amalgam, die Rk. stets im Sinne der Bildung von NaCl verlaufen wird. Große Standardaffinitäten kennzeichnen also qualitativ den Ablauf der Rk. unter ziemlich beliebigen Bedingungen. Entsprechend sagt uns der hohe negative Affinitätswert für die Rk.  $\frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{O}^\ominus$ :  $\Theta = \frac{1}{2} G(\text{O}_2) - G(\text{O}^\ominus) = -32400$  cal, daß die Rk. unter allen nicht allzu extremen Bedingungen im Sinne des Zerfalls von  $\text{O}_2$  verlaufen wird. Kleine Affinitätsbeträge bedeuten, daß Gleichgewicht und Richtung durch die Umstände stark beeinflussbar sind. In solchen Fällen, und überhaupt wenn genaue Affinitätswerte erforderlich sind, müssen die Standardwerte auf die jeweiligen Bedingungen umgerechnet werden.

Durch die Reduzierung der Affinität auf Standardbedingungen wird es möglich, aus den Affinitätswerten zweier Rkk., an denen ein gleicher oder mehrere gleiche Stoffe teilnehmen, die Affinität einer dritten Rk. zu ermitteln — gerade so wie man nach dem Hess'schen Gesetz Wärmetönungen verschiedener Rkk. miteinander kombinieren kann. Wenn z. B. unter Standardbedingungen für die Rk.  $\text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{NaCl}$  die Gl.  $\Theta(\text{NaCl}) = G(\text{Na}) + \frac{1}{2} G(\text{Cl}_2) - G(\text{NaCl}) = 91792$  und für die Rk.  $\text{Hg} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{HgCl}$  die Gl.  $\Theta(\text{HgCl}) = G(\text{Hg}) + \frac{1}{2} G(\text{Cl}_2) - G(\text{HgCl}) = 25137$  gilt, so findet man durch Subtraktion für die Rk.  $\text{Na} + \text{HgCl} = \text{Hg} + \text{NaCl}$  die Gl.  $\Theta = G(\text{Na}) + G(\text{HgCl}) - G(\text{Hg}) - G(\text{NaCl}) = 66655$  cal. Wie dieses Beispiel zeigt, genügt es demnach, für jedes chemische Individuum die Affinität der Standardbildungsreaktion aus den Elementen, die sog. Standardbildungsarbeit oder Standardbildungsaffinität, die gleich der Summe der th. P. der Elemente minus dem th. P. der Verbindung ist, anzugeben, um durch Kombination dieser Größen die Standardaffinitäten aller denkbaren Rkk. zwischen diesen Stoffen zu berechnen — ganz ebenso, wie man aus den Bildungswärmen der Stoffe sämtliche Wärmetönungen berechnen kann. Nur diese Standardbildungsarbeiten aus den Elementen im stabilsten Zustand sind daher in Tabelle 68 aufgenommen, und zwar ist es nach dieser Festsetzung völlig deutlich, wenn zur Kennzeichnung der Rk. lediglich der Stoff bzw. der Zustand des Stoffes angegeben wird. Wenn nötig, werden die in Tabelle 68 angegebenen Standardaffinitäten der Bildung eines Stoffes aus den Elementen von den sonstigen Standardaffinitäten durch das Zeichen  $\Theta^E$  unterschieden. Es ist konsequent, wenn in unserer Tabelle das Symbol „H<sup>2</sup>“ bzw. „S, rhomb.“ die „Bildung der stabilen Form des Elementes aus sich selbst“, d. h. gar keine Rk. bedeutet, wenn also der  $\Theta^E$ -Wert dieser Rk. mit 0 angegeben ist. Unter  $\Theta^E$  für S (mon.) ist die Affinität G (rhomb.) — G (mon.) der Rk. S (rhomb.)  $\rightarrow$  S (mon.), unter  $\Theta^E$  für Br<sub>2</sub> (g) die Affinität G (l)

—  $G(g)$  der bei 1 Atm. stattfindenden hypothetischen Rk.  $Br^2(l) \rightarrow Br^2(g)$ , unter  $\Theta^E$  für Br die Affinität  $\frac{1}{2} G(Br^2, l) - G(Br)$  der hypothetischen Bildung von einatomigem Bromgas einer Atm. aus flüssigem Brom zu verstehen. Da diese Reaktionsprodukte metastabil bzw. instabil sind, ist ihr Affinitätswert negativ. Die Kombinationsregel für die Affinitätswerte  $\Theta^E$  der Schluß-tabelle können wir in die Formel zusammenfassen

$$\Theta^0 = - \sum \nu_i \Theta_i^E = \sum \nu_i G_i^0. \quad (9)$$

Gl. (9) läßt sich durch Anwendung auf alle bisher gebrachten Beispiele beweisen. So findet man für die schon behandelten Rk.  $Na + HgCl = Hg + NaCl$ :  $\Theta^0 = -\Theta^E(Na) - \Theta^E(HgCl) + \Theta^E(Hg) + \Theta^E(NaCl) = -0 - [G^0(Hg) + \frac{1}{2} G^0(Cl^2) - G^0(HgCl)] + 0 + [G^0(Na) + \frac{1}{2} G^0(Cl^2) - G^0(NaCl)] = G^0(Na) + G^0(HgCl) - G^0(Hg) - G^0(NaCl)$ .

Wir werden der Einfachheit halber im folgenden zum Aufbau der Affinität meist die Einzelwerte der th. P. benutzen. Für zahlenmäßige Rechnungen sind diese jedoch stets nach Gl. (9) durch den negativen Wert der betr. Bildungsarbeit aus den Elementen zu ersetzen.

### V. Druck- und Konzentrationsabhängigkeit des thermodynamischen Potentials. Aktivität und Aktivitätskoeffizient.

Um die Methoden der Ermittlung und quantitativen Benutzung der Standarddaten zu verstehen, müssen wir zunächst den Einfluß des Druckes auf die th. P. der einzelnen reinen Phasen kennenlernen. Die bei einer unendlich kleinen isothermen rev. Volumänderung eines Körpers gewinnbare Arbeit ist gleich  $dA_r = (-dF)_T = p dV$  [s. Gl. (1c)], also ist  $(dF)_T = -p dV$  und  $F_2 - F_1 = -\int p dV$ . Nach Gl. (4b) ist dann  $(dG)_T = (dF)_T + d(pV) = (dF)_T + p dV + V dp$ ; für die betrachtete Volumenänderung erhält man durch Einsetzen von  $(dF)_T$  einfach  $(dG)_T = V dp$  oder

$$G/\delta p = V. \quad (10a)$$

Die Druckabhängigkeit des th. P. ist also durch das Volumen bestimmt. Durch Integration erhält man die Beziehung zwischen dem th. P. bei beliebigem Druck und dem Grundwert bei 1 Atm.:

$$G = G^* + \int_1^2 V dp. \quad (10b)$$

Das Molvolumen kondensierter Phasen ist so gering, daß die aus dieser Formel folgende Druckabhängigkeit von  $G$  gegen die von Gasen zu vernachlässigen ist. Wir setzen daher für kondensierte Phasen  $G = G^*$  und können so das Zeichen  $G^*$  für diese ersparen. Das Molvolumen idealer Gase ist  $V = RT/p$ , daher ist die Differenz der th. P. eines idealen Gases bei zwei Drucken gleich  $G_2 - G_1 = \int_1^2 V dp = RT \ln p_2/p_1$ . Der Betrag ist in diesem Fall identisch

mit der beim rev. Übergang zwischen beiden Drucken aufzuwendenden Arbeit oder der Differenz der freien Energien  $F_2 - F_1 = - \int_1^2 p dV = RT \ln V_1/V_2 = RT \ln p_2/p_1$ . Gl. (10b) liefert für ein ideales Gas

$$G = G' + RT \ln p. \quad (10c)$$

In manchen Fällen (etwa  $SO_2$  oder  $NH_3$  bei Zimmertemperatur) ist für genaue Rechnungen zu beachten, daß als Grundzustand des Gases nicht der wirkliche Zustand bei 1 Atm. gilt, sondern der auf den idealen Gaszustand korrigierte. Man bestimmt den Grundwert des th. P.  $G'$  derart, daß die Gl. (10c) bei kleinen Drucken, bei denen das Gas sich „praktisch ideal“ verhält, richtige Werte für  $G$  gibt. Näher soll hier auf die Abweichung der Gase vom idealen Gaszustand nicht eingegangen werden.

Das part. th. P. eines Mischungsbestandteiles ist sehr einfach für ein Gemisch idealer Gase anzugeben. Sind  $n_1, n_2 \dots$  Mole der Gase 1, 2, ... gemischt, und ist der Gesamtdruck  $P$ , so besitzt nach dem Gesetz von Dalton jedes Einzelgas den Partialdruck  $p_i = P \cdot n_i/(n_1 + n_2 \dots) = P \cdot x_i$ , wo  $n_i/(n_1 + n_2 \dots) = x_i$  der Molenbruch ist; die Summe der Partialdrücke ist gleich dem Gesamtdruck, denn es ist  $p_1 + p_2 + \dots = (x_1 + x_2 + \dots) \cdot P = P$ , da  $x_1 + x_2 + \dots = 1$ . Bringt man ein solches Gasgemisch durch eine halbdurchlässige Wand, die nur für das Gas  $i$  durchlässig ist, in Berührung mit dem reinen Gase  $i$ , so herrscht Gleichgewicht (findet nach keiner Seite eine Strömung statt), wenn das reine Gas den Druck  $p_i$  hat. Nach unserer Gleichgewichtsbedingung [Gl. (5) u. (6)] müssen dann die th. P. des Gases in Mischung ( $g_i$ ) und im reinen Zustand ( $G_i$ ) einander gleich sein; es gilt also für dieses Gas [s. Gl. (10c)]

$$g_i = G_i = G'_i + RT \ln p_i. \quad (11a)$$

Das part. th. P. eines idealen Gases im Gemisch mit anderen ist also einfach durch seinen Partialdruck bestimmt und ist gleich dem th. P. des reinen Gases unter diesem Druck. Der Grundzustand ist also für beide Fälle derselbe (nämlich der des reinen Gases bei 1 Atm.).

Statt Gl. (11a) können wir auch schreiben:

$$g_i = G'_i + RT \ln P + RT \ln x_i = G_i^P + RT \ln x_i. \quad (11b)$$

Diese Gl. besagt: Das th. P.  $G^P$  eines reinen Gases vom Druck  $P$  unterscheidet sich von dem part. th. P.  $g$  desselben Gases in einer Mischung vom gleichen Gesamtdruck  $P$  um das sog. Mischungs-glied  $RT \ln x$ . Da  $x$  stets  $< 1$ , ist dieses Glied stets negativ, also  $g < G^P$ . Daher findet ein freiwilliger Übergang des Gases in die Mischung gleichen Gesamtdruckes statt.

Die allgemeinen Beziehungen für unideale Gasgemische und flüssige Lösungen sind verwickelter. Wenn der eine Mischungsbestandteil in sehr großem Überschuß gegen die Summe aller

übrigen vorhanden ist, also eine verdünnte Lsg. vorliegt, werden die Beziehungen aber wieder einfach. Wir wollen im folgenden den Gesamtdruck als konstant annehmen und insbesondere an flüssige Lsgg. denken — die Beziehungen gelten auch für gasförmige und feste. Der in hohem Überschuß vorhandene Stoff heißt Lm. und wird mit dem unten angebrachten Index 1 bezeichnet, die gelösten Stoffe (gel. St.) mit den Indizes 2, 3 usw. Aus der für ideale Gase gültigen Formel (11b) folgt nach Planck, daß in hinreichend verdünnten Lsgg. für die Konzentrationsabhängigkeit der part. th. P. die analogen Formeln gelten:

$$g_1 = G_1 + R T \ln x_1 \cong G_1 - R T (x_2 + x_3 \dots) \quad (12a)$$

(s. weiter unten) und

$$g_3 = g'_3 + R T \ln x_3 \quad (\text{entspr. für Stoff 3 usw.}) \quad (12b)$$

Nach Gl. (12a) ist der Grundzustand des Lm., auf den sich  $G_1$  bezieht, der der Reinheit. Denn für diesen Fall ist  $x_1 = 1$  und daher  $g_1 = G_1$ . Solange  $x_1 \cong 1$  und  $x_2 + x_3 \dots \ll 1$  ist, kann man in Gl. (12a) den Logarithmus durch das erste Glied der logarithmischen Reihe ersetzen und erhält die einfache Beziehung:  $\ln x_1 = \ln (1 - x_2 - x_3 \dots) \cong - (x_2 + x_3 \dots)$ , die bereits in (Gl. 12a) verwendet ist.

Nicht ganz so einfach sind die Gll. (12b) für die gel. St. zu verstehen. Im Unterschied zu einem Gemisch idealer Gase beziehen sich die Konstanten  $g'_2, g'_3$  usw. im allgemeinen nämlich weder auf den reinen Stoff 2, 3 usw., noch überhaupt auf einen realen Zustand.<sup>1</sup>  $g'_3$  ist eine fiktive Größe, die so gewählt ist, daß im Bereich verdünnter Lsgg. die Gl. (12b) den richtigen Wert für  $g_3$  liefert. Sie stellt das part. th. P.  $g_3$  für einen hypothetischen Zustand dar, in dem Stoff 2 einerseits entsprechend  $x_2 = 1$  „rein“ ist und andererseits gleiche Eigenschaften wie in verdünnter Lsg. besitzt. Beim Verdünnen einer Lsg. nehmen die part. th. P. des gel. St. nach Gl. (12b) ab; das th. P. des Lm. bleibt, wie aus Gl. (12a) zu beweisen, in summa konstant oder nimmt auch ab; also nimmt das gesamte th. P. ab. Das Verdünnen einer Lsg. ist also wie die Vermischung von Gasen unter konstantem Druck [Gl. (11b)] ein freiwilliger Vorgang. Die Konstanz der Grundwerte  $G_1, g'_2, g'_3 \dots$  in den Gl. (12a) und (12b) hat zur Folge, daß die Partialvolumina [Gl. (8)] (und partiellen Energieinhalte, s. weiter unten) von Lm. und gel. St. im Bereich verdünnter Lösungen konzentrationsunabhängig sind; und zwar ist das Partialvolumen des Lm. in verdünnter Lsg. entspr. der Definition seines Grundzustandes gleich dem Molvolumen des reinen Lm. Die Gl. (12b) legt es nahe, als Grundzustand des gel. St. 2 den hypothetischen Zustand des „verdünnten reinen“ Stoffes vom Molenbruch  $x_2 = 1$  zu wählen. Man benutzt statt dessen jedoch den Zustand mit den Eigenschaften einer verdünnten Lsg. und der Konzentration von 1 Mol gel. St. auf 1000 g Lm. Diese Grundkonzentration ist für wässrige Lsgg. nahe gleich der einer 1—n-Lsg. (1 Mol gel. St. in 1 Liter Lsg.) Nennen wir das part. th. P. des Stoffes 2 im Grundzustand  $g'_2$ , die Anzahl Mole

pro 1000 g Lm.  $m_2$  und das Molekulargewicht des Lm.  $M_1$ , so gilt für verdünnte Lsgg. anstatt Gl. (12b) nun

$$g_2 = g_2^* + R T \ln m_2, \quad (12c)$$

wobei

$$g_2^* = g_2' - R T \ln 1000/M_1. \quad (12d)$$

Die neuen und alten Bezugswerte  $g_2^*$  und  $g_2'$  unterscheiden sich bei gegebener Temp. also nur durch ein konstantes Glied. Für höhere Konzentrationen erfordert die neue Formel ein Korrektionsglied, auch wenn die Lsg. der Gl. (12b) noch gehorcht, weil  $m_2$  nicht proportional  $x_2 = n_2/(n_1 + n_2 \dots)$ , sondern proportional  $n_2/n_1$  ist. Für konzentriertere Lsgg. werden die Gl. (12a) bis (12c) unrichtig. Nach dem Vorgang von Lewis beschreibt man deren Verhalten — wenn es sich nicht gerade um ausgeprägt stöchiometrisch-chemische Rkk. handelt —, indem man die Form der Gl. (12) beibehält und die Aktivitäten  $a$  ermittelt, die man an Stelle von  $x_1, m_2, m_3$  usw. in die Gleichungen einsetzen muß, um die richtigen part. th. P. zu erhalten. Für hinreichend verdünnte Lsgg. werden also die Aktivitäten mit dem Molenbruch des Lm. bzw. den Konzentrationen der gel. St. identisch. Im allgemeinen unterscheiden sie sich von diesen gemäß

$$a_1 = x_1 f_1 \quad (13a)$$

$$a_2 = m_2 \cdot f_2 \quad (13b)$$

usw. um einen Faktor, der Aktivitätskoeffizient (Akt.-k.)  $f$  genannt wird. Dieser hat also für hinreichend verdünnte Lsgg. den Wert 1, und zwar muß  $f_1 = 1$  sein, wenn es  $f_2, f_3 \dots$  ist und umgekehrt. Allgemein gilt für die part. th. P. statt Gl. (12a) und (12c):

$$g_1 = G_1 + R T \ln a_1 = G_1 + R T \ln x_1 + R T \ln f_1 \quad (14a)$$

$$g_2 = g_2^* + R T \ln a_2 = g_2^* + R T \ln m_2 + R T \ln f_2 \text{ usw.} \quad (14b)$$

Das Aktivitätsglied  $R T \ln a$  stellt die Verbindung zwischen dem th. P. in dem gerade vorliegenden Zustand und im Grundzustand her. Demnach ist der Begriff der Aktivität inhaltlos, wenn er nicht an einem bestimmten Grundzustand angeschlossen ist.

Da  $g_2^*$  aus den  $g_2$ -Werten verdünnter Lsgg. nach Gl. (12c), also unter der Voraussetzung  $f_2 = 1$ , berechnet ist, da aber in realen Lsgg. der Konzentration 1 die  $f$ -Werte häufig von 1 bereits stark abweichen, ist  $g_2^*$  von dem wahren Wert des part. th. P. in dieser Lsg. meist durchaus verschieden.

## VI. Der Gebrauch der Grundwerte der Affinität bei konstanter Temperatur.

Wir sind jetzt so weit vorbereitet, um die Messung und Benutzung der Affinitätsgrößen zu verstehen. Im Grunde ist bereits alles in und zu den Gl. (5) und (6) gesagt; es wechseln nur je nach den rev. Prozessen oder Gleichgewichten, die vorliegen, die einzusetzenden Ausdrücke für die th. P. der einzelnen Rk.-teiln. und deren Anzahl.

**1a. Ein Stoff in kondensierter reiner Phase und im Gaszustand.  
Dampfdruck.**

Gleichgewicht zwischen Gas und Kondensat besteht, wenn  $G(k) = G(g) = G' + R T \ln p$  ist [s. G. (10c)]. Das ist bei gegebener Temperatur nur für einen Druck  $p$ , den Dampfdruck, möglich. Es folgt für den Übergang von Gas zu Kondensat

$$\Theta^* = G' - G(k) = -R T \ln p. \quad (15a)$$

Also läßt sich die Grundaffinität der Verdampfung aus dem Dampfdruck und umgekehrt berechnen. Sind der Dampfdruck und das th. P. [oder nach Gl. (9) die Bildungsarbeit] in einer Phase bekannt, so folgt die betr. Größe in der anderen Phase. Für die Standardtemperatur  $T = 298,1^\circ$  abs. ist zu merken

$$\left. \begin{aligned} R T \ln p &= 1,986 \cdot 2,303 T \log p = 4,573 T \log p = 1363 \log p \\ (R \text{ in cal, also auch } \Theta \text{ in cal, log = dekadischer Logarithmus}) \end{aligned} \right\} (15b)$$

So ergibt sich die Standardaffinität der Kondensation von Wasserdampf nach Gl. (9) zu  $\Theta^0 = G^0(g) - G^0(l) = \Theta^E(l) - \Theta^E(g) = 56560 - 54507 = 2053$  cal. Es folgt  $\log p = (-2053) : 1363$  und daraus  $p = 0,0313$  Atm. = 23,8 mm Hg.

**1b. Ein Stoff in kondensierter reiner Phase und in Lösung.  
Löslichkeit.**

Für das Gleichgewicht gesättigte Lösung — Bodenkörper erhalten wir nach Gl. (14b)

$$\Theta^* = g^* - G(k) = -R T \ln a = -R T \ln m \cdot f. \quad (16)$$

Ist die Konzentration der gesättigten Lsg. hinreichend klein, so geht Gl. (16) über in die einfachere Gl.

$$\Theta^* = -R T \ln m, \quad (17)$$

die unmittelbar Grundaffinität und Löslichkeit auseinander zu berechnen erlaubt. Weiter können mit Hilfe der etwa in den Tabellen von Landolt-Börnstein angegebenen Löslichkeiten und Akt.-k. die th. P. (Bildungsarbeiten) von Bodenkörper und gel. St. auseinander berechnet werden. Ist  $\Theta^*$  und  $m$  bekannt, so läßt sich der Akt.-k. der gesättigten Lsg. ermitteln.

**2. Ein Stoff in zwei kondensierten reinen Phasen. Verhältnis der Dampfdrucke und Löslichkeiten.**

Von 2 Modifikationen eines Stoffes — worunter wir auch feste Phase und unterkühlte flüssige Phase rechnen — hat nach den Erklärungen zu Gl. (6) die stabilere das kleinere th. P. Das gleiche muß auch für die mit diesen im Gleichgewicht stehenden Phasen, den gesättigten Dampf und die gesättigte Lsg., gelten — denn deren th. P. ist ja immer gleich dem des betr. Bodenkörpers —, also hat die stabilere Phase den kleineren Dampfdruck und die geringere Löslichkeit. Man hat so für den Übergang von der kondensierten Phase 1 zu 2:

$$\left. \begin{aligned} \Theta &= G_1 - G_2 = (G' + R T \ln p_1) - (G' + R T \ln p_2) = \\ &= (g' + R T \ln a_1) - (g' + R T \ln a_2) = R T \ln p_1/p_2 = \\ &= R T \ln a_1/a_2. \end{aligned} \right\} (18)$$

Das Verhältnis der Dampfdrucke oder Löslichkeiten, eventuell unter Berücksichtigung der Akt.-k., liefert also unmittelbar die Affinität des Überganges zwischen den kondensierten Phasen und umgekehrt. So ist z. B. für den Übergang von rhombischem zu monoklinem S bei 25° C:  $\Theta = G(\text{rhomb.}) - G(\text{mon.}) = -0,018 \text{ cal}$ . Daraus ergibt sich das Verhältnis der Dampfdrucke und das der Konzentrationen bzw. Aktivitäten von S (rhomb.) zu S (mon.) im gleichen Lösungsmittel zu 1:1,040. Im Gleichgewichtspunkt ist  $\Theta = 0$ . Hier müssen nach Gl. (18) auch die Dampfdrucke und Löslichkeiten beider Modifikationen gleich sein.

### 3. Mehrere Stoffe in kondensierten reinen Phasen. Elektromotorische Kräfte.

Beispiel:  $\text{Ag} + \text{HgCl} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{AgCl}$ . Die rev. Nutzarbeit dieser Rk. läßt sich unmittelbar als Stromarbeit eines galvanischen Elements messen: Eine KCl-Lsg. wird durch ein Tondiaphragma in zwei Teile geteilt. In den einen wird eine Hg/HgCl-, in den anderen eine Ag/AgCl-Elektrode gebracht. An der einen Elektrode spielt sich der Vorgang  $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}(s) + \Theta^*$ , an der anderen der entgegengesetzte  $\Theta + \text{HgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Cl}^-$ , in Summa also der obige Vorgang  $\text{Ag} + \text{HgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{AgCl}(s)$  ab. Entnimmt man einen kleinen Strom und hat ein großes Lösungsvolumen, so ist die Konzentrationsverschiebung durch Überführung zu vernachlässigen, und die angegebene Rk. zwischen reinen kondensierten Phasen ist der einzige Bruttovorgang. Die elektromotorische Kraft (EMK) berechnet sich nach der Gl. (19)

$$\begin{aligned} \Theta &= \sum \nu^i G^i = \mathcal{Q}_r = E \cdot n \cdot 96500 \cdot 0,2389 = \\ &= E \cdot n \cdot 23060 \text{ cal} > 0. \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\Theta} \right\} (19)$$

E ist die EMK, n die Zahl der Ladungen, die beim molekularen Umsatz 1 transportiert werden (hier ist n = 1), 0,2389 der Umrechnungsfaktor von Joule in cal. Die Richtung der freiwillig verlaufenden Rk. und damit die Richtung der Einzelprozesse an den Elektroden ist dadurch bestimmt, daß  $\mathcal{Q}_r$  positiv sein muß. Für die in der Richtung der oberen Pfeile ablaufenden Rk. gilt bei 25° C  $\mathcal{Q}_r = \Theta^0 = \Theta^E(\text{AgCl}) - \Theta^E(\text{HgCl}) = 26220 - 25137 = +1083 \text{ cal}$ . Also verläuft die Rk. in diesem Sinne. Die EMK folgt zu

$$E = 1083 : 23060 = 0,0470 \text{ Volt.}$$

### 4. Ideales Gas und Lösung. Henrysches Gesetz.

Im Gleichgewicht ist  $G' + RT \ln p = g' + RT \ln a$ . Es folgt für den Übergang vom Gas zur Lösung

$$\Theta^* = G' - g' = RT \ln a/p = RT \ln K \quad (20a)$$

(s. die folgende Gl.). Da  $\Theta^*$  bei gegebener Temperatur eine Konstante ist, ist es auch  $\ln a/p$  und  $a/p$  selbst. Wir erhalten also

$$a/p = m f/p = K. \quad (20b)$$

\*)  $\Theta$  ist das Zeichen für die negative Ladung eines Grammäquivalents.

Bei Drucken und Konzentrationen, die so klein sind, daß  $f = 1$  ist, gilt das Henrysche Gesetz der Proportionalität zwischen Gasdruck und Löslichkeit. In diesem Gebiet läßt sich die Konstante  $K$  und aus ihr die Grundaffinität  $\Theta$  ermitteln. So ergibt sich für die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $25^\circ \text{C}$  und 1 Atm., wenn  $f = 1$  gesetzt wird:

$$\Theta^0 = G^0 - g^0 = \Theta^E(\text{aq}) - \Theta^E(\text{g}) = 92250 - 94260 = -2010 = 1363 \log m/p, \text{ also } m/p = K = 0,0335.$$

Die Löslichkeit beträgt demnach 0,0335 Mol/1000 g. Hat man bei kleinen Konzentrationen  $K$  bestimmt, so erlauben die Gl. (20), bei höheren Drucken und Konzentrationen — sofern die ideale Gasgleichung noch genau gilt — den Akt.-k. des gel. St. zu bestimmen. In unserem Fall ist die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  zu 0,0338 Mol/Liter gemessen. Hier ist also  $f$  noch sehr nahe gleich 1. Ist  $\Theta^*$  bekannt, folgt wieder aus einem Einzelwert des th. P. der andere.

### 5a. Homogene Gasreaktionen. Massenwirkungsgesetz.

Beispiel:  $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{NH}_3$ . Kennzeichnen wir die Stoffe  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{NH}_3$  durch die Ziffern 1, 2 und 3, so schreibt sich die Gleichgewichtsbedingung:

$\frac{1}{2} G_1 + \frac{1}{2} R T \ln p_1 + \frac{1}{2} G_2 + \frac{1}{2} R T \ln p_2 = G_3 + R T \ln p_3$ , wenn  $p$  die Partialdrucke im Gleichgewicht bedeuten. Es folgt für die Grundaffinität der  $\text{NH}_3$ -Bildung

$$\Theta^* = \frac{1}{2} G_1 + \frac{1}{2} G_2 - G_3 = -R T \ln (p_1)^{1/2} \cdot (p_2)^{1/2} / p_3 = \left. \begin{array}{l} \\ = -R T \ln K_p \end{array} \right\} (21a)$$

(s. die folgende Gl.). Da  $\Theta^*$  bei gegebener Temp. eine feste Größe ist, folgt analog den Gl. (20), daß auch das obige Verhältnis der Partialdrucke konstant sein muß. Wir gelangen so zu dem Massenwirkungsgesetz

$$p_1^{\nu_1} \cdot p_2^{\nu_2} \cdot p_3^{\nu_3} \dots = K_p. \quad (22)$$

In unserem Beispiel ist  $\nu_1 = +\frac{1}{2}$ ,  $\nu_2 = +\frac{1}{2}$ ,  $\nu_3 = -1$ . Die Umrechnung von  $K_p$  auf  $K_c$  ist im Kapitel „Chemisches Gleichgewicht“ (S. 243) vorgeführt.  $\Theta^*$  ist die Affinität, mit der sich die im Zähler von  $K_p$  stehenden Stoffe vom Druck oder Partialdruck einer Atm. in die im Nenner stehenden Stoffe gleichen Druckes oder Partialdruckes umsetzen. Einem großen positiven Wert von  $\Theta^*$  entspricht ein kleiner Wert von  $K_p$ , also ein Überwiegen der Stoffe des Nenners im Gleichgewicht. Die Affinität bei anderen Drucken oder Partialdrucken  $P$  der Anfangs- und Endprodukte ist nach Gl. (10c) gegeben durch  $\Theta = \sum \nu_i G_i = \sum \nu_i (G_i + R T \ln P_i) = \Theta^* + \sum \nu_i R T \ln P_i$ . Einsetzen des Ausdrucks für  $\Theta^*$  aus Gl. (21a) liefert

$$\Theta = \sum \nu_i R T \ln P_i - R T \ln K_p. \quad (21b)$$

Sind die  $P$ -Werte z. B. Partialdrucke von  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{NH}_3$  in einem nicht im Gleichgewicht befindlichen Gemisch, so erkennen wir: ist mehr  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  gegenüber  $\text{NH}_3$  vorhanden, als dem Wert von  $K_p$  entspricht, so ist  $\Theta > 0$ , die Rk. verläuft im Sinne der

NH<sup>3</sup>-Bildung, und zwar solange, bis die wirklichen Partialdrucke die Massenwirkungsgl. (22) erfüllen und damit nach Gl. (21b)  $\Theta$  Null wird. Ist NH<sup>3</sup> im Überschuß, so ist für die bisher betrachtete Rk. der NH<sup>3</sup>-Bildung  $\Theta < 0$ , es findet also NH<sup>3</sup>-Zersetzung statt. Mittels des berühmten „van't Hoff'schen Reaktionskastens“ kann gezeigt werden, daß  $\Theta$  tatsächlich die bei rev. Umsetzung gewinnbare Nutzarbeit darstellt.

### 5b. Homogene Lösungsreaktionen.

Es gelten die den Gl. (21a) und (22) analogen Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} \Theta &= -R T \ln a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2} \dots = -R T \ln K_a \\ \text{und} \quad a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2} \dots &= (m_1 f_1)^{\nu_1} \cdot (m_2 f_2)^{\nu_2} \dots = K_a; \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

die Größen  $a$ ,  $m$  und  $f$  beziehen sich auf den Gleichgewichtsfall. Die Gl. (21) und (23) zeigen ebenso wie alle früher behandelten Gl., in denen mindestens ein Gas oder ein gel. St. auftrat, daß theoretisch das Nullwerden eines einzelnen Gasdruckes oder einer einzelnen Konzentration im Gleichgewicht die Affinität der Reaktion positiv oder negativ unendlich groß machen würde. Da das unsinnig ist, darf in den thermodynamischen Gleichungen für die Affinität  $p$  oder  $m$  niemals gleich Null gesetzt werden, auch wenn praktisch diese Werte jenseits aller Meßbarkeit liegen. Bei hinreichender Verdünnung kann man in Gl. (23) wieder statt der Aktivitäten  $a$  die Konzentrationen  $m$  einsetzen. Bezeichnen wir allgemein das Produkt der Konzentrationen  $m_1^{\nu_1} \cdot m_2^{\nu_2} \dots$  mit  $K_c$ , so wird bei hinreichender Verdünnung  $K_c = K_a$ . Das Verhältnis beider Größen im Gebiet höherer Konzentrationen liefert das Produkt der Akt.-k.  $f_1^{\nu_1} \cdot f_2^{\nu_2} \dots$ , das unter Umständen den Akt.-k. eines Rk.-teilm. aus denen der übrigen zu berechnen erlaubt.

### 5c. Heterogene Gas- oder Lösungsreaktionen.

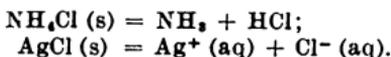
Für Rkk., an denen beliebig viele reine kondensierte Phasen und eine Mischphase teilnehmen, gelten, wie man durch ausführliches Hinschreiben der Gl. (5) und (6) sieht, formal dieselben Gl. (21) bis (23) wie für homogene Gas- oder Lösungsreaktionen.

Es sind jedoch bei der Bildung von  $K_p$ ,  $K_a$  und  $\sum \nu_i R T \ln P_i$  in Gl. (21b) nur die gasförmigen oder gelösten Rk.-teilm. heranzuziehen, während natürlich bei der Bildung von  $\Theta$  und  $\Theta$  sämtliche Rk.-teilm. zu berücksichtigen sind. Das wird zum Ausdruck gebracht, wenn man die  $\nu$ -Zahlen nur auf die Gase oder gel. St. bezieht und die Molzahlen der reinen Kondensate mit den Zeichen  $\mu_1, \mu_2, \dots$  besonders zählt. Dann bleiben die Gl. (21) bis (23) für heterogene Rkk. bestehen und an Stelle der Gl. (5) tritt

$$\Theta = \sum \mu_i G_i(k) + \sum \nu_i G_i(g) \text{ bzw. } \sum \mu_i G_i(k) + \sum \nu_i g_i. \quad (24)$$

Ein besonders wichtiger Fall ist die Vergasung oder Auflösung eines festen Stoffes unter praktisch vollständigem Zerfall in mehrere verschiedene gasförmige oder lösliche Bestandteile.

Beispiele:



Im zweiten Fall gilt für die Rk.-richtung der Abscheidung, wenn für  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Cl}^-$  die Ziffern 1 und 2 gesetzt werden:

$$\begin{aligned} \Theta &= g_1' + g_2' - G \text{ (s)} = -RT \ln a_1 \cdot a_2 = -RT \ln K_a; \quad (25) \\ a_1 \cdot a_2 &= K_a \text{ heißt Löslichkeitsprodukt (s. den Abschnitt Elektrolyte). Im ersten Beispiel wird } p_1 \cdot p_2 = K_p. \end{aligned}$$

### 6. Aktivitätskoeffizienten.

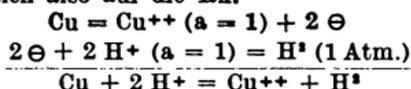
Zur Ermittlung des Akt.-k. des gel. St. gibt es außer den genannten noch eine indirekte Methode, die alle anderen, insbesondere die direkten Methoden für Nichtelektrolyte, an praktischer Bedeutung übertrifft, nämlich die Berechnung des Akt.-k. des gel. St. aus dem des Lm. Für das part. th. P. und den Akt.-k. des Lm. gilt Gl. (14a); danach hat das reine Lm. den Akt.-k.  $f_1 = 1$ . Den Wert in Lsg. kann man aus den osmotischen Eigenschaften der Lsg., d. h. aus ihrem osmotischen Druck, aus der relativen Dampfdruckerniedrigung des Lm., der Siedepunkterhöhung und Gefrierpunkterniedrigung, ermitteln. Wir gehen hierauf nicht näher ein. Ist  $f_1$  im ganzen Gebiet zwischen dem reinen Lm. und der Lsg. mit dem interessierenden Molenbruch  $x_1^*$  als Funktion des Molenbruchs gemessen, so kann man den Akt.-k.  $f_2$  des gel. St. in der Lsg. mit diesem Molenbruch nach der allgemein gültigen Formel berechnen

$$\ln f_2 = - \int_1^{x_1^*} \frac{x_1}{x_2} d \ln f_1. \quad (26)$$

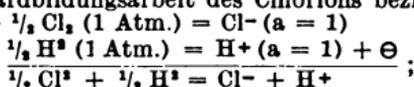
## VIIa. Starke Elektrolyte.

Die Theorie der Elektrolyte ist in diesem Bande an anderer Stelle behandelt. Wir bringen daher nur das in diesem Zusammenhang Notwendige. In einem rev. galvanischen Element hängen die Affinität des stromliefernden Prozesses und die EMK des Elements durch die Gl. (19) zusammen. Zum allgemeinen Aufbau von  $\Theta$  wäre die Kenntnis der part. th. P. der Einzelionen erwünscht. Diese sind jedoch nicht genau bekannt, da ja eine Lsg. stets eine elektroneutrale Kombination von Ionen enthält, und auch im galvanischen Element stets an zwei Elektroden gleichzeitig elektrisch entgegengesetzte Vorgänge stattfinden. Das Normalpotential  $E'$  eines Halbelementes ist bekanntlich definiert als die EMK, die das betreffende Halbelement von der Ionenaktivität 1 in Kombination mit der Normalwasserstoffelektrode ( $\text{H}^2$  von 1 Atm., Lsg. von der Aktivität 1 der Wasserstoffionen) liefert oder liefern würde, wenn die Kette rev. arbeitete und die Flüssigkeitspotentiale eliminiert wären. Ganz entsprechend versteht man unter der Standardbildungsarbeit eines Ions die rev. Nutzarbeit der Erzeugung des Ions der Aktivität 1 aus den Elementen, wenn die Neutralitätsbedingung gleichzeitig durch den rev. Übergang von  $\text{H}^2$  einer Atm. in  $\text{H}$ -Ionen der Aktivität 1 oder den entgegengesetzten Vorgang gewahrt wird. Die

unter  $\text{Cu}^{++}$ , aq in der Tabelle 68 angegebene Standardbildungsarbeit bezieht sich also auf die Rk.

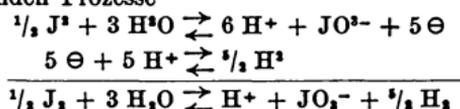


Die Standardbildungsarbeit des Chlorions bezieht sich auf die Rk.:



die Standardbildungsarbeit des  $\text{H}^+$ -Ions erhält ebenso wie sein Normalpotential willkürlich den Wert Null.

Nach der Debye-Hückelschen Theorie sind Salze, starke Säuren und Basen in wäßriger Lösung vollständig dissoziiert. Das part. th. P. des Elektrolyten ist also einfach gleich der Summe der part. th. P. seiner Ionen. Die für ein Anion angegebene Standardbildungsarbeit stellt, wie am Chlorion gezeigt, die Standardbildungsarbeit von Anion +  $\text{H}^+$ -Ion, d. h. die der dissoziierten Säure selbst dar. Daher ist in Tabelle 68 z. B. die Stoffbezeichnung „ $\text{SO}_4^{--}$ “ identisch mit „ $\text{H}^2\text{SO}_4$  aq., diss.“. Die Standardbildungsarbeiten von Salzen und Basen sind gleich der Summe der betreffenden Größen für die einzelnen Ionen, da die Eigenschaften der  $\text{H}^+$ -Bezugselektrode bei der Kombination entgegengesetzt geladener Ionen herausfallen. Wenn Elektrode und Ion elementarer Natur sind, liefert die Standardbildungsarbeit nach Gl. (19) direkt das Normalpotential:  $\text{E}^{\text{E}} = \text{E} \cdot n \cdot 23060$  cal. Weniger direkt ist die Beziehung zwischen den Standardaffinitäten zusammengesetzter Ionen und dem betreffenden Normalpotential, da die Standardwerte stets für die Bildung aus den Elementen gelten, auch wenn der Elektrodenvorgang ein anderer ist. So bezieht sich der unter  $\text{JO}_3^-$  stehende Standardwert von 31580 cal auf die Rk.  $\frac{1}{2} \text{J}^2 + \frac{3}{2} \text{O}^2 + \frac{1}{2} \text{H}^2 = \text{JO}_3^- + \text{H}^+$ . Die EMK bei der Kombination einer  $\text{J}^2/\text{JO}_3^-$ -Elektrode mit einer  $\text{H}^2$ -Elektrode wird aber durch die in einer der beiden Richtungen sich abspielenden Prozesse



erzeugt. Die Affinität dieser Rk. ergibt sich, wenn man von der Standardbildungsarbeit des  $\text{JO}_3^-$ -die Nutzarbeit der Rk.  $3 \text{H}^2 + \frac{3}{2} \text{O}^2 = 3 \text{H}_2\text{O}$ , also das Dreifache der Standardbildungsarbeit von  $\text{H}_2\text{O}$  (l) abzieht. Das Resultat,  $\text{E}^{\text{E}} = 31580 - 3 \cdot 56560 = -138100$  cal, zeigt durch sein Vorzeichen, daß die Vorgänge im galvanischen Element im Sinne der unteren Pfeile verlaufen. Das Normalpotential folgt aus  $\text{E} \cdot 5 \cdot 23060 = 138100$  zu 1.197 Volt.

Zur Berechnung von Affinitäten außerhalb des Gebietes hochverdünnter Lsgg. müssen entsprechend Gl. (14b) die Aktivitäten der Ionen bekannt sein. Sie sind grundsätzlich einzeln bestimmbar; genaue Werte besitzt man aber nur für die Aktivität elektronutraler Ionenpaare, d. h. ganzer Elektrolyte. Für das parth. th. P. von gelöstem  $\text{HCl}$  ergibt sich, wenn „der ganze gel. St.“ durch keinen Index,  $\text{H}^+$  durch die Ziffer 1 und  $\text{Cl}^-$  durch 2 gekennzeichnet werden:

$$\left. \begin{aligned} g &= g_1 + g_2 = g_1' + g_2' + \text{RT} \ln a_1 \cdot a_2 = g_1' + g_2' + \\ &+ \text{RT} \ln m_1 \cdot m_2 + \text{RT} \ln f_1 \cdot f_2. \end{aligned} \right\} (27a)$$

Da nun nur das Produkt  $f_1 \cdot f_2$  gut bekannt ist, und da wegen der vollständigen Dissoziation  $m_1 = m_2 = m$  ist, pflegt man statt dessen zu schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} g &= \frac{1}{2} (g_1' + g_2') + RT \ln (a_1 \cdot a_2)^{1/2} = \frac{1}{2} (g_1' + g_2') + \\ &+ RT \ln m + RT \ln (f_1 \cdot f_2)^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (27b)$$

und nennt  $\frac{1}{2} (g_1 + g_2)$  das mittlere th. P. der Ionen,  $(a_1 \cdot a_2)^{1/2} = a'$  die mittlere Ionenaktivität und  $(f_1 \cdot f_2)^{1/2} = f'$  den mittleren Ionen-Akt.-k. oder mittleren Akt.-k. Der mittlere Akt.-k. starker Elektrolyte nimmt ungefähr die Stellung des Dissoziationsgrades in der Arrheniusschen Theorie der Elektrolyte ein.

Nicht ganz so einfach rechnet es sich mit den Mittelwerten bei nichtbinären Elektrolyten:  $H^2SO_4$  in reiner wäßriger Lsg. z. B. zerfällt in 3 Bestandteile; bei der Gesamtkonzentration  $m$  gibt es 2  $H^+$ -Ionen (Index 1) und in  $SO_4$ -Ionen (Index 2), daher gilt für das mittlere th. P. der Ionen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} g &= \frac{1}{2} (2 g_1 + g_2) = \frac{1}{2} (2 g_1' + 2 RT \ln 2 m + 2 RT \ln f_1 + g_2' + \\ &+ RT \ln m + RT \ln f_2) = \frac{1}{2} (2 g_1' + g_2') + RT \ln (2 m)^{2/3} \cdot m^{1/3} + \\ &+ RT \ln (f_1^2 \cdot f_2)^{1/3} = \frac{1}{2} (2 g_1' + g_2') + RT \ln m \cdot 2^{2/3} + RT \ln f' \end{aligned}$$

In unendlich verdünnter Lsg. ist auch hier  $f' = 1$ . Der Grundzustand ist jedoch anders als bisher zu definieren; damit nämlich, wie für diesen erforderlich,  $g = 2 g_1' + g_2'$  wird, darf  $m$  nicht wie bisher gleich 1, sondern muß gleich  $\frac{1}{2} \cdot \frac{2}{3} = 0,63$  sein. Dies ist also die Grundkonzentration der vollständig dissoziierten Schwefelsäure. Ihr entspricht die Konzentration  $2 m = 1,26$  der  $H$ -Ionen und  $m = 0,63$  der  $SO_4$ -Ionen.

Diese Formeln machen es möglich, Grundaffinität, EMK und Akt.-k. für beliebige Konzentrationen zueinander in Beziehung zu setzen. So wird etwa die Affinität der Bildung von  $HCl$  (aq) durch die EMK der Chlorknallgaskette gemessen ( $H_2$  vom Druck  $p_1$ ,  $Cl^2$  vom Druck  $p_2$ ,  $HCl$  von der Konzentration  $m$ ). Es ergibt sich für die Rk.  $\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 = H^+ (aq) + Cl^- (aq)$ :  $E \cdot 1 \cdot 23060 = \Theta = \frac{1}{2} G' (H_2) + \frac{1}{2} RT \ln p_1 + \frac{1}{2} G' (Cl_2) + \frac{1}{2} RT \ln p_2 - (g_1' + g_2') - 2 RT \ln m \cdot f' = \Theta + RT \ln (p_1 \cdot p_2)^{1/2} / (m \cdot f')^2$  mit  $\Theta = E \cdot 23060$ . Hieraus läßt sich je nach den Umständen  $E$ ,  $E'$ ,  $\Theta$  oder  $f'$  ermitteln. Natürlich lassen sich die part. th. P. bzw. Bildungsarbeiten und Akt.-k. von Elektrolytlösungen auch in der bei Nichtelektrolyten besprochenen Weise bestimmen und verwerten. So liefert Gl. (25) für die Löslichkeit eines binären Salzes:  $\Theta' = (g_1' + g_2') - G(s) = - RT \ln (a')^2 = - RT \ln (m \cdot f')^2$ . Mittels dieser Gl. kann unter Berücksichtigung von Gl. 9 die Standardbildungsarbeit eines beliebigen binären festen Salzes aus seinem Löslichkeitsprodukt und der Summe der Standardbildungsarbeiten der betr. Ionen berechnet werden. Durch diese Möglichkeit wird der Anwendungsbereich der Tabelle 68 erheblich vergrößert. Ähnlich wird die Löslichkeit eines gasförmigen Elektrolyten behandelt.

## VII b. Schwache Elektrolyte.

Schwache Elektrolyte enthalten den undissoziierten neutralen Anteil, der als Kennzeichen keinen Index erhält, in merklicher Menge. Für das homogene Gleichgewicht des Zerfalls eines binären Elektrolyten in die Ionen 1 und 2 gilt nach Gl. (23):

$$\Theta = g_1' + g_2' - g' = - RT \ln a_1 \cdot a_2 / a = - RT \ln K_a. \quad (28)$$

In dieser Gl., die an sich nichts Neues bringt, bedeutet  $g'$  das (hypothetische) part. th. P. des vollständig undissoziierten Elektrolyten in dem idealisierten Zustand der Konzentration 1,  $g_1' + g_2$  dagegen das (hypothetische) part. th. P. der reinen Dissoziationsprodukte in dem idealisierten Zustand der Konzentration 1. Diese th. P. beziehen sich also auf 2 einander ausschließende hypothetische Zustände, und auch die Aktivitäten sind ganz verschieden definiert, nämlich so, daß  $a$  in dem einen und  $a_1 \cdot a_2 = (a')^2$  in dem anderen Grundzustand gleich 1 ist. Diese Festsetzungen sind denen bei der Behandlung des  $\text{NH}_3$ -Gleichgewichts völlig analog; sie erscheinen hier jedoch weniger selbstverständlich, weil die undissoziierten und dissoziierten Produkte hier nicht für sich allein im metastabilen Zustand isoliert werden können. Nach Gl. (28) liefern die Standardbildungsaffinitäten von z. B.  $\text{H}_2\text{S}$  (aq, undiss.) und  $\text{HS}^-$  (aq) durch Differenzbildung die Dissoziationskonstante der 1. Stufe von  $\text{H}_2\text{S}$  — das Zeichen  $\text{SH}^-$  bedeutet ja eigentlich  $\text{SH}^- + \text{H}^+$ . Man findet:  $\Theta^E(\text{H}_2\text{S}) - \Theta^E(\text{SH}^-) = g^0(\text{SH}^-) + g^0(\text{H}^+) - g^0(\text{H}_2\text{S}) = -RT \ln a(\text{SH}^-) \cdot a(\text{H}^+)/a(\text{H}_2\text{S})$ . Für die Dissoziationskonstante der 2. Stufe von  $\text{H}_2\text{S}$  folgt entspr.  $\Theta^E(\text{SH}^-) - \Theta^E(\text{S}^{--}) = g^0(\text{S}^{--}) + g^0(\text{H}^+) - g^0(\text{SH}^-) = -RT \ln a(\text{S}^{--}) \cdot a(\text{H}^+)/a(\text{SH}^-)$ . Ähnlich ergibt sich für Dissoziationskonstante des Wassers:  $\Theta^E(\text{H}_2\text{O}, 1) - \Theta^E(\text{OH}^-, \text{aq}) = g^0(\text{H}^+) + g^0(\text{OH}^-) - G^0(\text{H}_2\text{O}, 1) = 56560 - 37455 = 19105 = -1363 \log a_1 \cdot a_2 = -1363 \log m_1 \cdot m_2$  ( $f'$  ist hier gleich 1). Es folgt  $\log m_1 \cdot m_2 = -14,0$ . Die Standardzustände sind hier: völlig undiss. reines Wasser und Wasser mit 1—n H- und OH-Ionenkonzentration.

Man kann auch von dem mittleren molekularen th. P.  $\bar{g}$  eines teilweise diss. schwachen Elektrolyten sprechen — ebenso wie von dem des teilweise diss.  $\text{NH}_3$ -Gases. Für einen binären Elektrolyten gilt offenbar, wenn der Dissoziationsgrad  $\alpha$  ist:

$$\bar{g} = (1 - \alpha)g + \alpha g_1 + \alpha g_2.$$

Diesen Ausdruck kann man in zweifacher Weise algebraisch umformen:

$$\begin{aligned} \bar{g} &= g + \alpha(g_1 + g_2 - g) = g = g' + RT \ln a, \\ \bar{g} &= g_1 + g_2 + (1 - \alpha)(g - g_1 - g_2) = g_1 + g_2 = \\ &= g_1' + g_2' + RT \ln a_1 \cdot a_2. \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\bar{g}} \right\}$$

In beiden Fällen wird der Klammerausdruck auf Grund der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung [Gl. (5) und (6)] gleich 0. Das mittlere part. th. P. unseres Elektrolyten ist also dem part. th. P. des undiss. Anteils und zugleich dem des diss. Anteils gleich, da beide im Gleichgewicht einander gleich sind, und kann sowohl durch die Grundaffinität des vollständig undiss. Zustandes und die zugehörige Aktivität als auch durch die des vollständig diss. Zustandes und die Ionenaktivitäten ausgedrückt werden. Dies Ergebnis stimmt mit den obigen Gleichungen für die Dissoziationskonstanten überein. Da man für schwache Elektrolyte in mehr oder weniger roher Näherung meist die Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzen kann — für den undiss. Anteil wegen der geringen Kraftwirkungen, für den diss. wegen dessen kleiner Konzentration — lassen sich beide Formen der Darstellung leicht verwenden.

### VIII. Variable Temperatur. Wärmetönung.

Unsere bisherigen Ausführungen galten nur für konstante Temp. Sie gründeten sich ausschließlich auf Gl. (1a). Es ist nun zu untersuchen, wie sich die Affinität mit der Temp. ändert. Hierzu bedürfen wir des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik und einer erweiterten Fassung des 2. Hauptsatzes. Der erste Hauptsatz heißt

$$A = U_1 - U_2 + Q; \quad (29)$$

die gewonnene Arbeit ist gleich der Abnahme der Energie, Gesamtenergie oder inneren Energie  $U$  plus der dem System zugeführten Wärmemenge  $Q$ .  $A$  wird also umgekehrt wie  $Q$  gezählt. Die Abnahme der Gesamtenergie beim Übergang von Zustand 1 zu Zustand 2 ist unabhängig von der Art des Überganges,  $U$  ist eine Zustandsfunktion. Für isobare Vorgänge gilt, wenn nach Gl. (3d) die Nutzarbeit eingeführt wird,

$\mathfrak{A} = U_1 - U_2 - p(V_2 - V_1) + Q = (U_1 + pV_1) - (U_2 + pV_2) + Q$ . Nennen wir nun die Größe  $U + pV$  den Wärmehalt  $W$ , so gilt für konstanten Druck

$$\mathfrak{A} = W_1 - W_2 + Q. \quad (30)$$

Für einen isothermen irrev. Prozeß bei konstantem Volumen, etwa die Verbrennung einer Substanz in der Berthelotschen Bombe<sup>1)</sup>, liefert Gl. (29) wegen  $A = 0$  die Beziehung  $U_1 - U_2 = -Q$ . Die hierbei abgegebene Wärmemenge ist also gleich der Abnahme der Energie oder im Falle einer chemischen Rk. gleich der „Wärmetönung bei konstantem Volumen“. Für den Umsatz 1 erhält diese das Zeichen  $\mathfrak{U}$ . Bedeutet  $U$  künftig den Energieinhalt von 1 Mol eines Rk.-teilm., so gilt analog Gl. (5)

$$\mathfrak{U} = \sum \nu_i U_i. \quad (31)$$

Bei einem irrev. Prozeß bei konstantem Druck, wie er etwa in einer Gasflamme stattfindet, ist  $A = p(V_2 - V_1)$ , also nach Gl. (3d)  $\mathfrak{A} = 0$ , daher gilt  $W_1 - W_2 = -Q$ . Die hierbei abgegebene Wärme ist also gleich der Abnahme des Wärmehaltes oder im Falle einer chemischen Rk. mit dem Umsatz 1 gleich der „Wärmetönung bei konstantem Druck“  $\mathfrak{W}$ . Wenn  $W$  künftig den molaren Wärmehalt eines Stoffes bedeutet, so gilt analog Gl. (31):

$$\mathfrak{W} = \sum \nu_i W_i. \quad (32)$$

Aus der auf 1 Mol bezogenen Definitionsgleichung  $W = U + pV$  ist zu ersehen, daß für kondensierte Phasen der Unterschied von  $W$  und  $U$  und für Rkk. zwischen solchen der von  $\mathfrak{W}$  und  $\mathfrak{U}$  zu vernachlässigen ist. Ebenso wird hier ihre Druckabhängigkeit vernachlässigt. Der unmittelbaren Messung ist im allgemeinen bei Rkk. mit Kondensaten nur  $\mathfrak{W}$  zugänglich. Für ideale Gase ergibt unsere Definitionsgleichung

$$W = U + RT; \quad (33a)$$

für homogene Gasrkk. gilt wegen Gl. (31) und (32):

$$\mathfrak{W} = \mathfrak{U} + \sum \nu_i RT. \quad (33b)$$

<sup>1)</sup> „Isotherm“, weil Temp. von Anfangs- und Endzustand nahe gleich.

Für heterogene Gasrkk. gilt dieselbe Gl., wenn im Sinne unserer Ausführungen zu Gl. (24) bei der Bildung des Ausdrucks  $\sum \nu_i R T$  nur die Gase berücksichtigt werden. Da  $U$  für ideale Gase nur von der Temperatur, nicht aber von  $p$  und  $V$  abhängt, gilt dasselbe auch für  $W$ ,  $\bar{U}$  und  $\bar{W}$ . Eine Umrechnung der Energien auf den Grundzustand fällt also auch bei homogenen und heterogenen Gasrkk. weg. Der Wärmeinhalt  $W_M$  eines Gemisches oder einer Lsg. setzt sich aus den part. Wärmegehalten  $w_1, w_2, \dots$  seiner Bestandteile nach der Gl.

$$W_M = n_1 w_1 + n_2 w_2 \dots \quad (34)$$

zusammen [vgl. die Gl. (7) und (8)]. Dabei sind die  $w$ -Größen entsprechend  $g$  definiert als part. Differentialquotienten  $w_i = \delta W_M / \delta n_i$ , d. h.  $w_i$  ist gleich dem Zuwachs des Wärmeinhaltes einer unendlich großen Menge einer Lsg. infolge Zugabe von 1 Mol des Stoffes  $i$  bei konstanten Konzentrationen. Wir werden weiterhin part. Wärmeinhalte und Wärmetönungen nur für (reale oder hypothetische) „unendlich“ verdünnte Lsgg. heranziehen. In diesen sind die partiellen Wärmeinhalte des Lm. und der gel. St. ebenso wie die part. Volumina und die Grundwerte der part. th. P. von der Konzentration unabhängig. Sie stellen unmittelbar die Grundwerte der part. Wärmeinhalte dar. Der part. Wärmeinhalt des Lm.  $w_i$  ist mit dem molaren Wärmeinhalt  $W_i$  des reinen Lm. identisch (vgl. S. 216). Daher setzt sich beim weiteren Verdünnen einer verdünnten Lsg. der Wärmeinhalt der entstandenen Lsg. additiv aus dem der ursprünglichen und dem des reinen Lm. zusammen, d. h. die Verdünnungswärme ist gleich 0. Gl. (32) umfaßt die Lösungsreaktionen mit, wenn wir für den gel. St.  $w$  statt  $W$  einsetzen.

Tabelle 68 enthält die Standardbildungswärme  $\bar{W}^E$  der angegebenen Stoffe aus den Elementen. Der für ein Ion angegebene Standardwert gilt genau wie der der Affinität für einen gleichzeitigen Übergang eines H-Ions in  $1/2 H^2$  oder umgekehrt. Die Standardwärmetönung  $\bar{W}^0$  einer beliebigen Rk. berechnet sich aus den Standardbildungswärmen nach der zu Gl. (9) analogen Beziehung

$$\bar{W}^0 = \sum \nu_i W_i^0 = - \sum \nu_i \bar{W}^E.$$

So ergibt sich die Wärmetönung der in unendlich verdünnter Lsg. vor sich gehenden Rk.  $S^{--} + H^+ = SH^-$  zu  $\bar{W}^0 = \bar{W}^E(SH^-) - \bar{W}^E(S^{--}) = 3400 + 10000 = + 13400 \text{ cal.}$

### IXa. Die Entropie.

Für eine isotherme rev. Rk. bei konstantem Volumen gilt

$$A_r = F = \bar{U} + Q_r, \quad (35)$$

für eine Rk. bei konstantem Druck gilt

$$\mathcal{A}_r = \bar{G} = \bar{W} + Q_r. \quad (36)$$

Da in diesen Gleichungen  $A_r$  und  $\mathfrak{A}_r$  unabhängig vom Wege sind, ist es auch  $Q_r$ . Da  $\mathfrak{U}$  und  $\mathfrak{W}$  sogar bei rev. und irrev. Übergängen zwischen zwei festen Zuständen die gleichen bleiben, folgt durch Subtraktion der Gl. (29) von (35) und (30) von (36) unter Beachtung der Gl. (1a) und (3e)

$$A_r - A = Q_r - Q \geq 0 \quad (37a)$$

$$\mathfrak{A}_r - \mathfrak{A} = Q_r - Q \geq 0 \quad (37b)$$

(es sei erinnert, daß  $A$  und  $Q$  entgegengesetzte Vorzeichen haben). Der Inhalt unserer Grundgl. (1a) läßt sich demnach auch so aussprechen, daß die bei Isothermen und rev. Vorgängen zuzuführende Wärme maximal und unabhängig vom Wege ist.

Für einen Übergang zwischen zwei Zuständen verschiedener Temp. oder bei einer Temperaturänderung während des Überganges zwischen zwei Zuständen gleicher Temp. haben die Gl. (37) keine Geltung, da nicht mehr  $A_r = F_1 - F_2$  und  $\mathfrak{A}_r = G_1 - G_2$  ist. Vielmehr sind jetzt auch bei rev. Führung des Prozesses  $A_r$ ,  $\mathfrak{A}_r$  und  $Q_r$  abhängig vom Wege, nämlich von der Wahl der Zwischentemperaturen und von den Phasen des Prozesses, in denen die Temperaturänderungen vorgenommen werden. Dagegen ergibt sich beim rev. Übergang zwischen zwei festen Zuständen 1 und 2 unabhängig vom Wege stets der gleiche Wert, wenn man die zugeführten Wärmemengen je durch die Temperaturen, bei denen der Wärmeübergang stattfand, dividiert und diese Quotienten addiert. Die Summe dieser „reduzierten Wärmemengen“ schreibt sich  $\sum Q_r/T$  oder

allgemeiner  $\int_1^2 \frac{d Q_r}{T}$ . Entsprechend Gl. (37a) und (37b) ist diese

Summe gegenüber der bei irrev. Führung auftretenden Summe ein Maximum. Da sie für den rev. Fall nur von den Zuständen 1 und 2 abhängt, kann sie als Differenz der Werte aufgefaßt werden, die eine als „Stammgröße“ dienende Zustandsfunktion in diesen Zuständen besitzt. Diese Stammgröße heißt Entropie  $S$ . Damit ergibt sich als Fundamentalgleichung des 2. Hauptsatzes

$$\int_1^2 \frac{d Q_r}{T} = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{d Q}{T}; \quad (38a)$$

für einen unendlich kleinen rev. Prozeß gilt

$$d S = \frac{d Q_r}{T}. \quad (38b)$$

Auf die Ableitung dieser Gleichung und ihre Beziehung zum Carnotschen Kreisprozeß sei nicht eingegangen.

Ein Vorgang ist nur dann möglich, wenn er der Gl. (38a) genügt. Ist ein Wärmeaustausch mit der Umgebung ausgeschlossen, ist also  $\int \frac{d Q}{T} = 0$ , so nimmt Gl. (38a) die für adiabatische und völlig abgeschlossene Systeme gültige Form an  $S_2 - S_1 \geq 0$ , die

besagt, daß die Entropie nicht abnehmen kann. In einem abgeschlossenen System können entweder Vorgänge stattfinden, bei denen die Entropie zunimmt, oder die Entropie hat ihren Maximalwert bereits erreicht, so daß gar kein Vorgang mehr stattfinden kann und Gleichgewicht herrscht. Für konstante Temp. geht Gl. (38a) über in:  $Q_r = T(S_2 - S_1) \geq Q$ , wird also mit den Gl. (37a) bzw. (37b) identisch. Nennen wir die Abnahme der Entropie beim Umsatz 1 unter konstantem Druck  $S$ , in konstantem Volumen  $S_{(v)}$ , setzen wir also  $S_2 - S_1 = -S$  bzw.  $-S_{(v)}$ , so nehmen die Gl. (35) und (36) die für isotherme Prozesse gültige Form an

$$F = \bar{v} - T S_{(v)} \quad (39)$$

$$G = W - T S. \quad (40)$$

Bedeutet  $S$  von jetzt ab die Entropie von 1 Mol eines reinen Stoffes, so gilt

$$S = \sum \nu_i S_i. \quad (41)$$

Analog zu  $G_M$  und  $W_M$  ist auch die Entropie einer Mischung  $S_M$  aus den part. molaren Entropien  $s_i = \partial S_M / \partial n_i$  nach der Gl.

$$S_M = n_1 s_1 + n_2 s_2 \dots \quad (42)$$

zusammengesetzt.  $s_i$  ist natürlich wieder die Zunahme der Entropie einer unendlich großen Lösungsmenge bei Zufügung von 1 Mol des Stoffes  $i$  unter Konstanthaltung aller übrigen Bestimmungsgrößen;  $s_i$  kann in Gl. (41) an Stelle von  $S_i$  eintreten. Auch die Entropiewerte werden nur für Grundzustände benötigt (Zeichen  $S'$  und  $s'$ ). Zu den in Tabelle 68 enthaltenen Entropieabnahmen  $S^E$  bei Standardbildungsreaktionen verweisen wir auf das zur Erläuterung von  $G^E$  und  $W^E$  Gesagte, besonders auf Gl. (9).

Die Entropieänderung steht noch in einem anderen Zusammenhang mit der Affinität, sie bestimmt nämlich deren Temperaturabhängigkeit. Um das einzusehen, gehen wir von den für 1 Mol einer einzelnen reinen Phase oder eines einzelnen Mischungsbestandteiles geltenden Beziehungen  $F = U - T S$ ,  $G = W - T S$ ,  $g = w - T \cdot s$  aus, die den Gl. (39) und (40) zugrunde liegen. Wird 1 Mol eines Einzelstoffes rev. bei konstantem Volumen um  $dT$  erwärmt, so gilt  $dF_v = dU - d(TS) = dU - T dS - S dT$ . (Der Index  $v$  deutet die Konstanz des Volumens an.) Da  $V = \text{const.}$ , ist  $dA = 0$ , also gilt nach dem 1. Hauptsatz (Gl. 29) für eine unendlich kleine Energiezunahme  $dU = dQ$ ;  $dQ$  ist aber andererseits nach Gl. (38b) gleich  $T dS$ ; also ist  $dU = T dS$ , und es bleibt  $dF_v = -S dT$ . Für eine rev. Erwärmung bei konstantem Druck gilt entsprechend  $dG_p = dW - T dS - S dT = -S dT$ , denn es ist nach S. 226.  $d\mathcal{A} = 0$  und daher nach Gl. (30)  $dW = dQ$ , und nach Gl. (38b) ist wieder  $dQ = T dS$ . Also folgt

$$\partial F / \partial T_{(v)} = \partial G / \partial T_{(p)} = -S \quad (43a)$$

und für einen Mischungsbestandteil

$$\partial g / \partial T = -s. \quad (43b)$$

Für eine chemische Rk. gilt dann wegen Gl. (5) und (41):

$$\partial \mathfrak{F} / \partial T_{(v)} = -\mathfrak{S}_{(v)} \text{ und } \partial \mathfrak{G} / \partial T_{(p)} = -\mathfrak{S}. \quad (43c)$$

Durch Einsetzen von Gl. (43c) in die Gl. (39) und (40) erhält man die berühmten „Helmholtzschen Gleichungen“.

### IXb. Ermittlung der Entropieänderung.

Die Entropieänderung kann nach Gl. (40) gemessen werden als  $\mathfrak{S} = (\mathfrak{W} - \mathfrak{G})/T$ . Die Gl. läßt sich so anwenden, daß  $\mathfrak{G}$  aus der EMK eines rev. arbeitenden galvanischen Elementes oder aus der Lage eines Gleichgewichts ermittelt wird und  $\mathfrak{W}$  unabhängig davon durch kalorimetrische Untersuchung derselben Rk bei irrev. Führung. Um die hier allein benötigten Grundwerte  $\mathfrak{S}'$  zu ermitteln, muß Gl. (40) auf Grundrkk. angewandt werden. Formal einfacher wäre die Anwendung der Gl. (40) auf einen bei Gleichgewicht stattfindenden chemischen Vorgang oder Phasenübergang, also etwa Schmelzen im Schmelzpunkt, Modifikationsänderung im Umwandlungspunkt, Verdampfen beim Dampfdruck, Auflösung eines Stoffes in der fast gesättigten Lsg. Hier ist stets  $\mathfrak{A}_r = \mathfrak{G} = 0$ , also  $\mathfrak{S} = \mathfrak{W}/T$ , die Entropieänderung bei diesem Übergang ist also gleich der Umwandlungswärme, dividiert durch die betreffende Temperatur (für Verdampfung beim Siedepunkt gleich der „Troutonschen Konstanten“). Für Gase und gel. St. müßten jedoch die so gefundenen Entropiedaten auf Grundzustände ( $p = 1$ ,  $a = 1$ ) umgerechnet werden. Wir können die Vorführung dieser Umrechnung ersparen, wenn wir uns in solchen Fällen an das erstgenannte Verfahren halten. Wendet man z. B. Gl. (40) auf die Grundreaktion der Verdampfung an, so ergibt sich nach Gl. (15a) für den Übergang von Gas zu Kondensat:  $\mathfrak{G}' = -R T \ln p = \mathfrak{W} - T \mathfrak{S}'$  oder

$$\ln p = -\mathfrak{W}/R T + \mathfrak{S}'/R. \quad (44)$$

$\mathfrak{W}$  ist als Kondensationswärme stets positiv. Bei Auflösungs-vorgängen tritt an Stelle des Dampfdrucks die Sättigungsaktivität.  $\mathfrak{W}$  ist hier die Abscheidungswärme oder die mit entgegengesetztem Vorzeichen versehene Lösungswärme, die beim Auflösen von 1 Mol in einer sehr großen Menge des reinen Lm. auftritt. Für allgemeinere heterogene und homogene Gleichgewichte ist anstatt  $p$  in Gl. (44)  $K_p$  oder  $K_a$  einzusetzen. Für Reaktionen in Lsg. ist  $\mathfrak{W}$  in unendlich verdünnter Lsg. zu messen. Die andere Methode zur Bestimmung von  $\mathfrak{S}$  ist die Messung der Temperaturabhängigkeit der Nutzarbeit [Gl. (43c)]; man findet  $\mathfrak{S}$  direkt durch Messung einer EMK bei zwei benachbarten Temperaturen [s. Gl. (19)] nach der Gl.

$$\mathfrak{S} = -23060 \cdot n \cdot \delta E / \delta T. \quad (45)$$

### IXc. Benutzung der Entropiedaten.

Die wesentliche Bedeutung der Entropiefunktion liegt für uns darin, daß sie die Berechnung der Standardaffinität  $\mathfrak{G}^\circ$  aus Mes-

sungen der Grundaffinität  $\Theta^*$  bei anderen Temp. und die Umrechnung der Standardaffinität auf andere Temp. ermöglicht. Integration der Gl. (43c) ergibt

$$\Theta^* = \Theta^0 - \int_{298,1}^T \Theta^* dT. \quad (46)$$

Wir machen zur Auswertung der Gl. die Annahme, daß  $\Theta^*$  in erster Näherung temperaturunabhängig, also stets gleiche  $\Theta^0$  sei. Dann folgt

$$\Theta^* = \Theta^0 - (T - 298,1) \cdot \Theta^0. \quad (47)$$

Die Gl. liefert in dieser einfachen Form eine lineare Temperaturabhängigkeit von  $\Theta^*$ ; sie ist natürlich um so weniger genau, einen je größeren Temperaturbereich sie zu überbrücken hat; doch ist sie in gewissen Fällen (vgl. Ulich, Chemische Thermodynamik) mit gutem Erfolg zu Abschätzungen bis in die Gegend von 2000° abs. benutzt worden.

Zur exakten Erfassung des Temperaturganges der Affinität und ihres Unterschiedes von der Wärmetönung muß in Gl. (46) und (40) die Temperaturabhängigkeit der Entropie berücksichtigt werden. Auch sie braucht für unsere Zwecke nur für Grundzustände bekannt zu sein, denn die Umrechnung der Affinität auf andere Temperaturen braucht nur für Grundzustände vollzogen zu werden — zu den Affinitätswerten in den interessierenden Zuständen gelangt man dann, indem man bei konstanter Temp. diese selbst umrechnet.

Wird 1 Mol eines Stoffes rev. bei konst. Druck erwärmt, so ist, wie auf S. 231 gezeigt,  $dQ = dW_p$ , während andererseits  $dQ = C_p dT$  ist, weil die Molekularwärme bei konstantem Druck  $C_p$  so definiert ist. Also ist

$$\delta W/\delta T = C_p \quad (48a)$$

und folglich

$$\delta W/\delta T = \sum \nu_i C_{p,i}. \quad (48b)$$

Die entspr. Entropiezunahme eines Einzelstoffes ist  $dS = dQ_r/T = C_p dT/T$ , also ist

$$\delta S/\delta T = C_p/T \quad (49a)$$

und

$$\delta S/\delta T = \sum \nu_i C_{p,i}/T. \quad (49b)$$

Die Gll. sind auch in der Form  $\delta w/\delta T = c_p$  und  $\delta s/\delta T = c_p/T$  auf Lsgg. anwendbar, wenn  $c_p$  die part. Molekularwärme des Lösungsbestandteils bedeutet, die ganz entspr.  $g$ ,  $v$ ,  $w$  und  $s$  definiert ist. Durch Integration folgt

$$W = W^0 + \sum \nu_i \int_{298,1}^T C_{p,i} dT \quad (48c)$$

und

$$S^* = S^0 + \sum \nu_i \int_{298,1}^T \frac{C_{p,i}}{T} dT. \quad (49c)$$

Diese Werte sind in Gl. (40) und (46) einzusetzen. Wir gehen hierauf nicht näher ein.

Unsere Näherungsannahme, daß  $S$  temperaturunabhängig, also  $\delta S/\delta T = 0$  sei, bedeutet nach Gl. (49b), daß die Wärmekapazität des reagierenden Systems durch die Rk. nicht geändert wird. Nach Gl. (48b) bedeutet die Konstanz von  $S$  zugleich die von  $W$ . Gl. (44) ergibt mit konstanten  $W$ - und  $S$ -Werten die wichtige Näherungs-  
gleichung

$$\ln p = - W^{\circ}/R T + S^{\circ}/R \quad (50)$$

(für andere Fälle ist  $a$ ,  $K_p$  oder  $K_a$  anstatt  $p$  einzusetzen). Gl. (50) ist die einfachste Form der integrierten „Clausius-Clapeyron-schen Gl.“ bzw. der „Gl. der Reaktionsisochore von v a n't Hoff“; in ihr erscheint  $S^{\circ}$  dividiert durch  $R$  als Integrationskonstante. Gl. (50) ist nur eine besondere Form der Gl. (47), daher gilt für sie das dort Gesagte.

Die Entropieänderung ist nach Gl. (40) auch als Ursache des Unterschiedes von  $W$  und  $\Theta$  anzusehen. Da in Gl. (40) das Entropieglied den Faktor  $T$  hat, wird beim absoluten Nullpunkt  $\Theta = W$ . Im allgemeinen wird sich  $\Theta$  mit steigender Temperatur immer mehr von  $W$  unterscheiden. Das Berthelotsche Prinzip, wonach die Wärmetönung das Maß der Affinität ist, gilt also streng nur beim abs. Nullpunkt. Die Tabelle der Standarddaten zeigt, daß im Falle sehr großer Wärmetönungen ( $H^{\circ}O$ -Bildung,  $NaCl$ -Bildung)  $\Theta^E$  und  $W^E$  einigermaßen beisammen liegen. Das Glied  $T \cdot S$  stellt hier also nur eine nicht entscheidende Korrektur an der Berthelotschen Regel dar. Daher ist es für solche Rkk., wenn sie in einem galvanischen Element stattfinden, möglich, aus der Wärmetönung die EMK abzuschätzen (Thomsonsche Regel); und bei homogenen oder heterogenen Gas- und Lösungs- rkk. mit großer Wärmetönung überwiegt unter Standardbedingungen das erste Glied in Gl. (50) zahlenmäßig derart, daß auch eine grobe Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten aus der Wärmetönung möglich ist. Danach liegt das Gleichgewicht entsprechend unseren Ausführungen zu Gl. (21a) stark auf seiten der exotherm entstehenden Stoffe, wie es dem Berthelotschen Prinzip entspricht. Anders ist es im Gebiet der Standardtemp. bei Rkk. mit kleiner Wärmetönung. Hier kann sogar  $T \cdot S > W$  sein, also  $\Theta$  nach Gl. (40) ein anderes Vorzeichen als  $W$  haben, die Grundrk. in endothermer Richtung freiwillig verlaufen und im homogenen Gleichgewicht die Konzentration der endotherm entstehenden Stoffe überwiegen. Der Fall  $T S > W$  liegt stets oberhalb eines Umwandlungspunktes in kondensierter Phase (Schmelzpunktes) vor; denn es ist ja bereits bei der Umwandlungstemp.  $T S = W$ .

Geht man mit der Temp. unbegrenzt herauf, so verschwindet schließlich nach Gl. (50) der Einfluß der Wärmetönung. Ohne das Entropieglied würde die Gleichgewichtskonstante für unendlich hohe Temperatur gegen 1 konvergieren, entsprechend einer Gleichberechtigung aller Rk.-telln. einer homogenen Rk. Das wird durch das

Entropieglied modifiziert. Dieses Glied ist entspr. Gl. (41) besonders groß und grundsätzlich besonders wichtig, wenn bei einer homogenen Rk. sich die Molekülzahl der Rk.-teilm. ändert, oder wenn Stoffe aus reiner kondensierter Phase in den Gaszustand oder in Lsg. übergehen.

## X. Direkte Entropiebestimmung. Berechnung der Affinität aus der Wärmetönung.

Wir haben bisher die Affinität einer Rk. stets durch Messung der Nutzarbeit eines rev. Prozesses oder des Gleichgewichtes ermitteln müssen. Die Entropieänderung wurde bisher nur durch Vergleich von  $\mathcal{G}$  und  $\mathcal{W}$  oder aus der Temperaturabhängigkeit von  $\mathcal{G}$  bestimmt. Sie diente daher bisher auch nur zur Umrechnung der Affinität auf andere Temp. und zu qualitativen Betrachtungen. Würde es einen unabhängigen Weg zur Ermittlung der Entropieänderung geben, so wäre nach Gl. (40) eine Voraussage der Affinität möglich. Die erste, rein thermodynamische Lsg. dieser Aufgabe hat Nernst in dem 3. Wärmesatz gefunden. Dieser erlaubt die Entropie reiner krystallisierter Phasen aus ihrer spez. Wärme und so die Affinität einer Rk. zwischen solchen Phasen aus rein thermischen Daten, d. h. Wärmetönung und spez. Wärmen zu berechnen. Zur Berechnung der Entropien von Stoffen in anderen Zuständen und der Affinitäten von anderen Arten von Reaktionen benötigt er die Messung von Hilfgleichgewichten, nämlich von Schmelzpunkten, Dampfdrucken, Löslichkeiten oder Nutzarbeiten bei den entspr. rev. Übergängen. Seitdem hat die Quantenstatistik eine Deutung des Nernstschen Wärmesatzes gefunden und hat weiter gelehrt, unabhängig vom Nernstschen Wärmesatz die Entropie der Gase aus ihren Molekulareigenschaften zu berechnen, so daß heute auch die Affinität einer großen Zahl homogener und heterogener Gasrkk. ohne Messung irgendeiner Hilfsaffinität vorausberechnet werden kann.

## XI. Schlußbemerkungen zu Tabelle 67.

In Tabelle 67 sind, wenn möglich, für alle drei Größen  $\mathcal{W}$ ,  $\mathcal{G}$  und  $\mathcal{S}$  direkt gemessene oder berechnete Werte angegeben, für  $\mathcal{S}$  also statistisch berechnete oder mit Hilfe des Nernstschen Wärmesatzes aus spez. Wärmen, gegebenenfalls unter Heranziehung von Hilfgleichgewichten, ermittelte Zahlen. Theoretisch müßte für die 3 Zahlenwerte immer gelten:  $\mathcal{S} = (\mathcal{W} - \mathcal{G})/298,1$ , so daß es eine bloße Bequemlichkeit wäre, die Entropiedaten neben  $\mathcal{W}$  und  $\mathcal{G}$  überhaupt anzuführen. Sind alle drei Größen unabhängig ermittelt, ist diese Beziehung aber nur näherungsweise erfüllt, ohne daß sich immer sagen läßt, woran der Fehler liegt. Es wäre in diesem Falle eine unzulässige Willkür, die Werte anzugleichen; vielmehr ist bis zur experimentellen oder theoretischen Aufklärung der Verhältnisse jeder für seine besonderen Zwecke zu verwenden,  $\mathcal{S}$  also zur Um-

rechnung von  $\Theta$  auf andere Temp. Die Affinität ist vielfach nicht gemessen, sondern aus Wärmetönung und Entropieänderung errechnet. Dagegen ist die Berechnung von  $\mathfrak{S}$  aus  $\mathfrak{W}$  und  $\Theta$  nur mit Vorsicht angewandt worden, denn vielfach sind die  $\Theta$ - und  $\mathfrak{W}$ -Werte im Vergleich zu  $T \cdot \mathfrak{S}$  große Zahlen, so daß prozentische Fehler, die bei den ersteren Größen erträglich sind, den Entropiewert vollkommen fälschen würden. In allen Fällen sind die Standardbildungsgrößen für einen Stoff in verschiedenen Zuständen so abgeglichen, daß sich durch Differenzbildung gute Daten für den betreffenden Übergang (Umwandlung, Schmelzen, Verdampfen, Lösen) ergeben. Diese Differenzwerte sind daher oft viel genauer als die Einzelwerte.

Durch die indirekte Methode der Affinitätsbestimmung aus  $\mathfrak{W}$  und  $\mathfrak{S}$  ist eine Fülle von Rkk. der thermodynamischen Behandlung zugänglich geworden, die sich wegen ihres irrev. Ablaufs oder der extremen Lage ihres Gleichgewichtes einer direkten Messung entziehen. Das gilt besonders für die organische Chemie: org. Stoffe sind meist metastabil und würden bei Aufhebung der Reaktionshemmungen, denen sie ihr Dasein verdanken, in einfache Stoffe wie C,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  usw. zerfallen; bei org. Rkk. bieten sich meist zahlreiche Reaktionswege; daher kommen rev. Rkk. und Gleichgewichte hier nur ausnahmsweise vor. Gerade auf diesem Gebiet kann die Tabelle 68 nun besonders fruchtbar sein, denn sie gestattet, die Unzahl der denkbaren „Papierreaktionen“ zwischen den in ihr enthaltenen Stoffen zu scheiden in thermodynamisch unmögliche und in solche, nach denen zu suchen sinnvoll ist, und sie zeigt in Verbindung mit den Formeln des Textes die Bedingungen an, unter denen gute Ausbeuten zu erwarten sind. In jüngster Zeit ist die hier dargelegte thermodynamische Methode besonders auf dem Gebiet der Krack- und Hydrierungsreaktionen mit großem Erfolg angewandt worden.

(67) Affinität, Wärmetönung und Entropiebilanz  
der Bildung chemischer Stoffe in Standardzuständen  
aus den Elementen.

$W^E = -\Delta H^0 =$  Standardbildungswärme;  $G^E = -\Delta F^0 =$  Standardbildungsarbeit oder -affinität;  $S^E = -\Delta S^0 =$  Entropieabnahme bei der Standardbildungsreaktion. Gültig für 25° C, 1 Atm. und idealisierte Lösungen von 1 Mol/1000 g Wasser.  $W^E$  und  $G^E$  in kcal,  $S^E$  in cal., s = fest, l = flüssig, g = gasförmig, aq = wäßrige Standardlösung. Die Genauigkeit der Daten entspricht vielfach nicht der Zahl der angegebenen Dezimalstellen. Die Zahlenwerte sind ganz überwiegend den Werken Ulich, Chemische Thermodynamik, 1930, Parks und Huffman, The Free Energies of some Organic Compounds, 1932, und Landolt-Börnstein, II, und III. Ergänzungsband entnommen.  $S^E$  war aus den Entropien neu zu berechnen.

I. Anorganische Stoffe.

A. Kationen und Metallverbindungen.

Stoff	$W^E = -\Delta H^0$	$G^E = -\Delta F^0$	$S^E$	Stoff	$W^E = -\Delta H^0$	$G^E = -\Delta F^0$	$S^E$
H <sup>+</sup> , aq....	0	0	0	AgCN, s...	-31.5	-38.5	—
Li <sup>+</sup> , aq...	+66.48	+68.25	-6	Ag(CN) <sup>2-</sup> , aq	-60.60	-72.05	—
LiH, s....	+21.30	+16.05	+18	Be <sup>++</sup> , aq..	+84	+90.5	—
Na <sup>+</sup> , aq....	+57.53	+62.59	-16	Mg <sup>++</sup> , aq..	+110.2	+108.6	+7
NaF, s....	+136.6	+129.5	+24	MgO, s....	+144.7	+137.0	+26
NaCl, s....	+97.80	+91.79	+22	Ca <sup>++</sup> , aq..	+129.5	+133.7	-13
NaBr, s....	+85.80	+82.66	+11	CaF <sup>2</sup> , s....	+239.4	+276.8	+42
NaJ, s....	+69.10	+67.38	+6	CaO, s....	+152.8	+145.3	+25
NaNO <sub>3</sub> , s..	+111.2	+87.20	+83	Ca(OH) <sup>2</sup> , s.	+236.0	+214.6	+72
Na <sup>2</sup> SO <sub>4</sub> , s..	+330.1	+301.2	+95	CaCO <sub>3</sub> , C <sup>2</sup> )	+238.3	+270.4	+62
K <sup>+</sup> , aq....	+60.31	+67.43	-24	CaCO <sub>3</sub> , Ar <sup>2</sup> )	+238.9	+270.2	+63
KCl, s....	+105.6	+98.43	+22	Sr <sup>++</sup> , aq...	+131.0	+135.9	—
KBr, s....	+95.30	+91.99	+11	Ba <sup>++</sup> , aq..	+128.5	+136.6	—
KJ, s....	+80.10	+78.43	+6	Zn, g....	-31.35	-22.89	-28
KNO <sub>3</sub> , s...	+119.5	+94.90	+83	Zn <sup>++</sup> , aq..	+36.60	+34.98	+6
KClO <sub>3</sub> , s...	+94.80	+69.25	+86	ZnO, s....	+83.00	+75.93	+24
KClO <sub>4</sub> , s...	+113.5	+73.65	+134	ZnS, s....	+41.30	+39.99	+4
K <sup>2</sup> SO <sub>4</sub> , s..	+340.6	+314.3	+88	Cd, g....	-26.80	-18.62	-28
Rb <sup>+</sup> , aq....	+61.20	+67.47	-21	Cd <sup>++</sup> , aq..	+17.40	+18.35	-3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , aq..	+31.72	+18.93	—	CdCl <sub>2</sub> , s....	+93.24	+82.26	+35
Cu <sup>+</sup> , aq...	-17.7	-12.05	—	CdO, s....	+62.0	+54.2	+25
Cu <sup>++</sup> , aq...	-16.50	-15.91	-22	Hg <sup>2++</sup> , aq.	-40.20	-36.85	-11
CuCl, s....	+32.50	+28.51	+14	HgCl <sub>2</sub> , s....	+31.84	+25.14	+22
Cu <sup>2</sup> O, s....	+40.38	+34.70	+19	HgJ, s....	+14.47	+13.29	—
CuO, s....	+38.65	+30.80	+23	Hg <sup>2</sup> SO <sub>4</sub> , s..	+175.0	+147.8	+94
Cu <sub>2</sub> S, s....	+11.6	+12.4	-3	HgCl <sub>2</sub> , s....	+53.2	+40.7	+42
CuSO <sub>4</sub> , s..	+180.8	+156.0	+83	HgO, s....	+21.60	+13.81	+26
Ag <sup>+</sup> , aq...	-24.90	-18.45	-22	Al <sup>+++</sup> , aq..	+127.0	+116.9	+33
AgCl, s....	+30.1	+26.22	+14	Al <sup>2</sup> O <sub>3</sub> , s....	+393	+371.1	+68
AgBr, s...	+23.81	+22.91	+3	AlN, s....	+80.00	+71.41	—
AgJ, hex...	+15.00	+16.36	-2.5	Al <sup>4</sup> C <sub>3</sub> , s....	+62.80	+53.24	—
AgJ, gef. <sup>1)</sup>	+14.94	+15.80	-3	Tl <sup>+</sup> , aq....	-1.00	+7.760	-29
Ag <sup>2</sup> O, s....	+6.94	+2.400	+17.0	Sn <sup>++</sup> , aq..	+2.400	+6.276	-13
Ag <sup>2</sup> SO <sub>4</sub> , s..	+167.3	+146.0	+72	SnCl <sub>4</sub> , l....	+128.0	+110.2	+53

<sup>1)</sup> Gefällt.

<sup>2)</sup> Calcit.

<sup>3)</sup> Aragonit.

Stoff	$\overline{W}^E = -\Delta H^\circ$	$\overline{G}^E = -\Delta F^\circ$	$S^E$	Stoff	$\overline{W}^E = -\Delta H^\circ$	$\overline{G}^E = -\Delta F^\circ$	$S^E$
SnO, s ....	+ 70.0	+ 61.3	+ 23	Mn <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , s ...	+345	+320	+ 84
SnO <sup>2</sup> , s ....	+137.8	+123.5	+ 49	MnO <sup>2</sup> , s ...	+125.3	+112.6	+ 42
Pb <sup>2+</sup> , aq ..	+ 0.500	+ 5.551	- 17	Fe <sup>2+</sup> , aq ..	+ 20.80	+ 20.35	+ 2
PbCl <sup>2</sup> , s ...	+ 85.60	+ 75.04	+ 35	Fe <sup>3+</sup> , aq .	+ 9.60	+ 3.120	+ 22
PbO, rot ..	+ 52.36	+ 45.05	+ 25	FeO, s ....	+ 64.30	+ 58.94	+ 18
PbO, gelb ..	+ 51.96	+ 44.89	+ 24	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , H. 1)	+197.6	+178.5	+ 65
Pb <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , s ...	+172.4	+147.3	+ 84	Fe <sup>2</sup> O <sup>4</sup> , M. 2)	+205.7	+241.5	+ 83
PbO <sup>2</sup> , s ....	+ 65.96	+ 52.01	+ 47	Fe(OH) <sub>2</sub> , s.	+136.6	+115.3	—
PbSO <sup>4</sup> , s ...	+217.2	+192.6*	+ 82	FeS <sup>2</sup> P. 3)	+ 35.50	+ 32.78	+ 9
MnO, s ....	+ 96.5	+ 91.4	+ 17				

1) Hämatit. 2) Magnetit. 3) Pyrit.

**B. Anionen und Nichtmetallverbindungen.**

Stoff	$\overline{W}^E = -\Delta H^\circ$	$\overline{G}^E = -\Delta F^\circ$	$S^E$	Stoff	$\overline{W}^E = -\Delta H^\circ$	$\overline{G}^E = -\Delta F^\circ$	$S^E$
H <sup>2</sup> , g. ....	0	0	0	O, g. ....	- 59	- 55.0	- 13
H, g. ....	- 51.8	- 48.3	-11.8	O <sup>2</sup> , g. ....	- 34.0	- 38.9	+ 17
F <sup>2</sup> , g. ....	0	0	0	H <sup>2</sup> O, g. ....	+ 57.84	+ 54.51	+ 11
F, g. ....	- 33	- 29	- 13	H <sup>2</sup> O, l. ....	+ 68.33	+ 56.56	+ 39
HF, g. ....	+ 64.0	+ 64.5	- 2	H <sup>2</sup> O, s ....	+ 69.99	+ 56.42	—
F <sup>-</sup> , aq ....	+ 78.2	+ 65.6	+ 46	OH <sup>-</sup> , aq ...	+ 54.53	+ 37.46	+ 57
Cl <sup>2</sup> , g. ....	0	0	0	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , l. ....	+ 46.84	+ 23.23	—
Cl, g. ....	- 29.7	- 25.9	- 13	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , aq ...	+ 45.05	+ 31.47	—
Cl <sup>2</sup> , aq ....	+ 4.400	- 1.650	—	S rhomb ...	0	0	0
HCl, g ....	+ 22.00	+ 22.67	- 2	S mon. ....	- 0.082	- 0.018	- 0.3
Cl <sup>-</sup> , aq ....	+ 39.55	+ 31.35	+ 28	S <sup>2</sup> , g. ....	- 29.69	- 18.28	- 39
HClO (l) ...	+ 30.50	+ 19.02	—	H <sup>2</sup> S, g ....	+ 4.76	+ 7.84	-10,3
HClO <sup>-</sup> , aq ..	+ 25.80	+ 6.500	—	H <sup>2</sup> S, aq <sup>1)</sup> ..	+ 9.32	+ 6.49	—
ClO <sup>2-</sup> , aq ..	+ 19.1	- 3.70	+ 76	HS <sup>-</sup> , aq ...	+ 3.40	- 2.980	+ 21
ClO <sup>3-</sup> , aq ..	+ 39.20	+ 10.94	+ 96	S <sup>2-</sup> , aq ....	- 10.00	- 23.45	+ 50
Br <sup>2</sup> , l. ....	0	0	0	S <sup>2</sup> O <sup>2-</sup> , aq .	+141.0	+125.1	—
Br <sup>2</sup> , g. ....	- 7.590	- 0.755	- 23	SO <sup>2</sup> , g. ....	+ 69.30	+ 69.66	- 1
Br, g. ....	- 26.79	- 19.68	- 23	SO <sup>2</sup> , aq <sup>1)</sup> ..	+ 76.80	+ 69.77	—
Br <sup>2</sup> , aq ...	+ 1.200	- 0.977	—	H <sup>2</sup> SO <sup>3</sup> 2)	+145.1	+126.3	—
HBr, g. ....	+ 8.30	+ 12.54	- 14	HSO <sup>3-</sup> , aq .	+147.5	+123.9	+ 79
Br <sup>-</sup> , aq ...	+ 28.59	+ 24.60	+ 13	SO <sup>3-</sup> , aq ...	+146.9	+116.7	+110*
HBrO, aq <sup>3)</sup>	+ 25.60	+ 19.68	—	SO <sup>3</sup> , g ....	+ 91.60	+ 85.89	—
BrO <sup>-</sup> , aq .	+ 12.20	- 2.800	+ 60*	SO <sup>4-</sup> , aq ...	+215.8	+176.5	+134
J <sup>2</sup> , s. ....	0	0	0	N <sup>2</sup> , g. ....	0	0	0
J <sup>2</sup> , g. ....	- 15.10	- 4.63	- 34	N, g. ....	- 85.1	- 81.0	- 14
J, g. ....	- 25.55	- 16.7	- 29	NH <sup>3</sup> , g. ....	+ 10.98	+ 3.91	+ 24
J <sup>2</sup> , aq. ....	+ 5.500	+ 3.926	—	NH <sup>3</sup> , aq <sup>1)</sup> ..	+ 19.35	+ 6.30	—
HJ, g. ....	- 6.200	- 0.315	- 20	NH <sup>2</sup> OH u. 4)	+ 87.68	+ 62.86	—
J <sup>-</sup> , aq ....	+ 13.32	+ 12.36	+ 3	NH <sup>2</sup> OH d <sup>5)</sup>	+ 86.25	+ 56.36	—
HJO, aq <sup>3)</sup>	+ 22.70	+ 23.17	—	NO, g. ....	- 21.60	- 20.85	- 2.9
JO <sup>2-</sup> , aq ..	+ 54.20	+ 31.58	+ 76	NO <sup>2</sup> , g. ....	- 6.84	- 11.92	+ 19
O <sup>2</sup> , g. ....	0	0	0	N <sup>2</sup> O <sup>4</sup> , g. ....	- 0.100	- 22.640	—

1) aq. undiss. 2) undiss. 3) aq. undiss. = SO<sub>2</sub>, aq + H<sub>2</sub>O (l).

4) aq. undiss. = NH<sub>3</sub>, aq + H<sub>2</sub>O (l). 5) aq. diss.

Die mit einem \* versehenen Werte sind unsicher.

Stoff	$\mathbb{W}^E = -\Delta H^0$	$\mathbb{G}^E = -\Delta F^0$	$\mathbb{S}^E$	Stoff	$\mathbb{W}^E = -\Delta H^0$	$\mathbb{G}^E = -\Delta F^0$	$\mathbb{S}^E$
HNO <sup>3</sup> aq <sup>1</sup> ).	+ 30·80	+ 13·07	—	HCO <sup>2-</sup> , aq.	+164·6	+140·0	+ 82
NO <sup>2-</sup> , aq ..	+ 25·60	+ 8·500	+ 63	CO <sup>2-</sup> , aq ..	+161·1	+125·8	+119
NO <sup>3-</sup> , aq..	+ 49·79	+ 26·50	+ 75	COS, g....	+ 35·7	+ 39·8	- 15*
PH <sup>3</sup> , g ....	+ 5·660	+ 3·296	—	CS <sup>2</sup> , g....	- 26·01	- 17·60	- 23*
As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , s ...	+153·8	+137·3	+ 60*	HCN, l....	- 23·63	- 29·66	—
As <sup>2</sup> O <sup>5</sup> , s ...	+219·4	+185·4	+ 11	C <sup>2</sup> N <sup>2</sup> , g....	- 62·9	- 60·0	- 11
Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup> <sup>2</sup> ) ...	+166·5	+149·7	+ 64*	CN <sup>-</sup> , aq....	- 34·90	- 39·37	—
Sb <sup>2</sup> O <sup>5</sup> <sup>3</sup> ) ...	+165·4	+147·9	—	HCNO, aq <sup>1</sup> )	—	+ 28·98	—
Sb <sup>2</sup> O <sup>4</sup> , s ...	+208·9	+181·3	+ 92	CNO <sup>-</sup> , aq....	+ 34·70	+ 23·75	—
Sb <sup>2</sup> O <sup>5</sup> , s ...	+229·6	+198·3	+105	CCl <sup>4</sup> , l....	+ 33·1	+ 15·4	+ 59
C Graph....	0	0	0	COCl <sup>2</sup> , g....	+ 53·5	+ 48·96	—
C Diam....	- 0·204	- 0·390	+ 1	CJN, s....	- 42·30	- 42·79	—
CO, g .....	+ 26·15	+ 32·51	- 21	SiCl <sup>4</sup> , l....	+154·0	+135·6	+ 55
CO <sup>2</sup> , g....	+ 94·25	+ 94·26	- 0·9	SiO <sup>2</sup> Qu. <sup>4</sup> )	+208·3	+195·3	+ 44
CO <sup>2</sup> , aq <sup>1</sup> ) ..	+100·4	+ 92·25	—	SiO <sup>2</sup> , Kr. <sup>6</sup> )	+205·6	+192·8	+ 43
H <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> , <sup>1</sup> ) ..	+168·7	+148·8	—	SiC, s....	+ 31·00	+ 30·43	+ 2

<sup>1</sup>) undiss. <sup>2</sup>) Kubisch. <sup>3</sup>) rhombisch. <sup>4</sup>) aq. undiss. = CO<sub>2</sub> aq + H<sub>2</sub>O (l)  
<sup>5</sup>) Quarz. <sup>6</sup>) Krystobalit.

## II. Organische Stoffe.

In jeder Gruppe sind die Stoffe nach wachsender Kohlenstoffzahl geordnet.

Brutto-Formel	Name	$\mathbb{W}^E = -\Delta H^0$	$\mathbb{G}^E = -\Delta F^0$	$\mathbb{S}^E$
<b>Kohlenwasserstoffe.</b>				
CH <sup>4</sup> (g) ...	Methan .....	+ 18·1	+ 12·55	+ 19
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> (g)...	Acetylen .....	- 54·90	- 50·84	- 16
C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> (g)...	Äthylen .....	- 11·0	- 15·0	+ 13
C <sup>3</sup> H <sup>6</sup> (g)...	Äthan .....	+ 21·96	+ 10·1	+ 40
C <sup>3</sup> H <sup>6</sup> (g)...	Propylen .....	- 4·55	- 14·80	+ 34
C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> (g)...	n-Butan .....	+ 32·10	+ 6·20	+ 87
C <sup>5</sup> H <sup>12</sup> (g)...	n-Pentan .....	+ 47·96	+ 8·60	+132
C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> (g)...	Benzol .....	- 19·73	- 30·64	+ 37
C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> (l)...	Benzol .....	- 11·63	- 29·40	+ 59
C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> (l)...	Cyklohexan .....	+ 36·70	- 6·80	+146
C <sup>7</sup> H <sup>8</sup> (l) ...	Toluol .....	- 2·18	- 26·50	+ 82
C <sup>8</sup> H <sup>10</sup> (l)...	o-Xylol .....	+ 4·67	- 27·30	+107
C <sup>8</sup> H <sup>10</sup> (l)...	m-Xylol .....	+ 4·67	- 27·00	+106
C <sup>8</sup> H <sup>10</sup> (l)...	p-Xylol .....	+ 8·47	- 23·20	+106
C <sup>8</sup> H <sup>18</sup> (s) ..	Hexamethyläthan .	+ 67·41	- 1·20	+230
C <sup>10</sup> H <sup>8</sup> (s) ..	Naphthalin .....	- 15·96	- 45·20	+ 98
C <sup>12</sup> H <sup>10</sup> (s) ..	Diphenyl.....	- 20·87	- 57·40	+123
C <sup>12</sup> H <sup>18</sup> (s) ..	Hexamethylbenzol	+ 41·14	- 25·20	+223
C <sup>12</sup> H <sup>18</sup> (l) ..	Hexamethylbenzol	+ 35·10	- 26·90	+208
C <sup>14</sup> H <sup>10</sup> (s) ..	Anthracen .....	- 27·6	- 64·8	+125
C <sup>14</sup> H <sup>10</sup> (s) ..	Phenanthren .....	- 23·1	- 60·0	+124
C <sup>16</sup> H <sup>16</sup> (s) ..	Triphenylmethan..	- 41·76	-101·4	+200
C <sup>16</sup> H <sup>20</sup> (s) ..	Tetraphenylmethan	- 62·20	-137·7	+253

Die mit einem \* versehenen Werte sind unsicher.

Brutto-Formel	Name	$\overline{w}^E = -\Delta H^\circ$	$\overline{\epsilon}^E = -\Delta F^\circ$	$\overline{s}^E$
<b>Alkohole.</b>				
CH <sup>4</sup> O (l)...	Methylalkohol ....	+ 57·28	+ 39·96	+ 57
CH <sup>4</sup> O (g) ..	Methylalkohol ....	+ 48·40	+ 38·89	+ 31
C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> O (l) ..	Äthylalkohol .....	+ 67·14	+ 42·63	+ 82
C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> O (g) ..	Äthylalkohol .....	+ 56·95	+ 41·03	+ 54
C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup> (l) ..	Äthylenglykol ....	+111·6	+ 80·20	+105
C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> O (l) ..	n-Propylalkohol...	+ 72·86	+ 40·90	+107
C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> O (l) ..	i-Propylalkohol ...	+ 76·86	+ 44·00	+110
C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup> (l) ..	Glycerin .....	+159·2	+113·6	+153
C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> O (l) ..	n-Butylalkohol....	+ 79·61	+ 40·40	+131
C <sup>5</sup> H <sup>12</sup> O (l) ..	n-Amylalkohol....	+ 86·06	+ 39·10	+157
C <sup>6</sup> H <sup>14</sup> O (s) ..	Phenol .....	+ 38·37	+ 12·5	+ 87
C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> (s) ..	Brenzkatechin ....	+ 85·57	+ 51·40	+115
C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> (s) ..	Resorcin .....	+ 87·57	+ 53·20	+115
C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> (s) ..	Hydrochinon .....	+ 87·57	+ 52·70	+117
C <sup>6</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> (s) ..	Mannit .....	+316·5	+222·2	+316
C <sup>15</sup> H <sup>18</sup> O (s) ..	Triphenylcarbinol .	— 3·96	— 69·70	+220
<b>Aldehyde, Ketone, Äther, Ester.</b>				
CH <sup>2</sup> O (g) ..	Formaldehyd .....	+ 27·9	+ 26·1	+ 6
C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O (g) ..	Acetaldehyd .....	+ 44·0	+ 33·50	+ 35*
C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O (l) ..	Acetaldehyd .....	+ 50·6	+ 33·38	—
C <sup>3</sup> H <sup>6</sup> O (g) ..	Aceton .....	+ 49·60	+ 36·50	+ 50
C <sup>3</sup> H <sup>6</sup> O (l) ..	Aceton .....	+ 57·3	+ 37·22	+ 72
C <sup>4</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup> (l) ..	Äthylacetat .....	+111·8	+ 77·60	+118
C <sup>4</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup> (g) ..	Äthylacetat .....	+ 103·1	+ 76·36	—
C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> O (l) ..	Äthyläther .....	+ 66·1	+ 28·30	+125
C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> O (g) ..	Äthyläther .....	+ 59·70	+ 28·09	+103
C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> (s) ..	Chinon .....	+ 45·55	+ 21·80	+ 80
C <sup>15</sup> H <sup>18</sup> O <sup>2</sup> (s) ..	Chinhydron .....	+137·8	+ 77·2	+201
<b>Kohlehydrate.</b>				
C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>6</sup> (s) ..	Glucose .....	+ 303·0	+216·0	+292
C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>6</sup> (aq)	Glucose .....	+ 300·4	+217·0	—
C <sup>12</sup> H <sup>22</sup> O <sup>11</sup> (s) ..	Rohrzucker.....	+533·4	+371·6	+543
<b>Säuren.</b>				
CH <sup>2</sup> O <sup>2</sup> (g) ..	Ameisensäure ....	+ 88·65	+ 82·07	—
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> (CH <sup>2</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> (g) .....	Ameisensäure .....	+ 95·70	+ 83·79	—
CH <sup>2</sup> O <sup>2</sup> (l) ..	Ameisensäure .....	+ 99·9	+ 84·70	+ 51
CH <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , aq <sup>1)</sup>	Ameisensäure .....	+101·8	+ 88·58	—
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup> (s) ..	Oxalsäure .....	+196·7	+165·9	+103
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup> (g) ..	Essigsäure.....	+104·7*	+ 91·23	—
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> (C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> (g) .....	Essigsäure.....	—	+ 93·28	—
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup> (l) ..	Essigsäure.....	+117·2	+ 94·50	+ 76
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup> , aq <sup>1)</sup>	Essigsäure.....	+118·07	+ 96·21	—
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup> , aq diss. <sup>2)</sup> ...	Essigsäure.....	+117·95	+ 89·72	—

<sup>1)</sup> undiss.    <sup>2)</sup> = C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>4</sup>-, aq.

Die mit einem \* versehenen Werte sind unsicher.

Brutto-Formel	Name	$W^E = -\Delta H^0$	$G^E = -\Delta F^0$	$S^E$
Säuren.				
$C^3H^4O^2$ (l) .	Milchsäure .....	+ 161·7	+ 124·4	+ 125
$C^4H^4O^4$ (s) .	Fumarsäure .....	+ 194·3	+ 156·7	+ 126
$C^4H^4O^4$ (s) .	Maleinsäure .....	+ 187·5	+ 149·4	+ 128
$C^4H^6O^2$ (l) .	n-Buttersäure .....	+ 128·8	+ 91·5	+ 125
$C^7H^6O^2$ (s) .	Benzoessäure .....	+ 93·210	+ 60·10	+ 111
$C^7H^6O^2$ , aq <sup>1)</sup>	Benzoessäure .....	—	+ 57·95	—
$C^7H^6O^2$ , aq diss. <sup>2)</sup> ...	Benzoessäure .....	—	+ 52·25	—
$C^{16}H^{32}O^2$ (s)	Palmitinsäure .....	+ 215·8	+ 80·0	+ 456

<sup>1)</sup> undiss.    <sup>2)</sup> =  $C^7H^5O^{2-}$ , aq.

#### Halogen- und Schwefelverbindungen.

$C^2H^5Br$ (l) .	Äthylbromid .....	+ 22·3	+ 6·18	—
$C^6H^5Cl$ (l) .	Chlorbenzol .....	+ 1·5	— 27·80	—
$C^4H^4S$ (g) .	Thiophen .....	— 25	— 27·0	+ 10
$C^6H^6S$ (l) ..	Thiophen .....	— 17	— 26·3	+ 30

#### Stickstoffverbindungen.

$CH^4ON^2$ (s)	Harnstoff .....	+ 79·36	+ 47·12	+ 109
$CH^4ON^2$ , aq	Harnstoff .....	+ 75·91	+ 48·68	—
$C^3H^5O^2N$ (s)	Glykokoll .....	+ 125·5	+ 87·8	+ 127
$C^8H^5O^7N^2$ (s)	Pikrinsäure .....	+ 55·6	+ 10·0	—
$C^6H^4O^4N^2$ (s)	o-Dinitrobenzol ...	— 1·0	— 49·4	+ 162
$C^6H^4O^4N^2$ (s)	m-Dinitrobenzol ..	+ 5·2	— 42·9	+ 161
$C^5H^5O^2N$ (l)	Nitrobenzol .....	— 2·9	— 36·4	—
$C^6H^7N$ (l) ..	Anilin .....	— 7·34	— 35·40	+ 94
$C^{18}H^{15}N$ (s) .	Triphenylamin ...	— 58·7	— 120·5	+ 208

## 15. Chemisches Gleichgewicht.

(I. Koppel 1928.)

Am Ende des 18. Jahrhunderts (Bergmann 1775) hatte man die Vorstellung, der Ablauf einer Reaktion werde lediglich durch die Affinität (Wahlverwandtschaft) zwischen den reagierenden Stoffen bestimmt; zu Beginn des 19. Jahrhunderts vertrat Berthollet den Standpunkt, daß die Menge der entstehenden Produkte auch von dem Massenverhältnis der reagierenden Stoffe abhängig sei. Diesen Gedanken haben dann 1867 Guldberg und Waage im „Massenwirkungsgesetz“, von kinetischen Vorstellungen ausgehend, quantitativ formuliert; etwa 10 Jahre später konnten Horstmann, Gibbs und van't Hoff das MWG aus der Thermodynamik ableiten.

Aus der Vorstellung der Massenwirkung folgt unmittelbar, daß fast alle chemischen Reaktionen (mit den weiterhin erwähnten Aus-

nahmen) nicht vollständig zu Ende verlaufen, sondern zu einem Gleichgewichtszustand zwischen allen an der Reaktion beteiligten Stoffen führen; denn wenn die Reaktion  $A + B \rightarrow C + D$  abläuft, so verschwinden die Stoffe  $A + B$ , die Neubildung von  $C + D$  verlangsamt sich, während umgekehrt die Rückbildung von  $A + B$  (die Umkehrung der ersten Reaktion) mit Steigerung der Menge  $C + D$  sich verstärkt; es muß sich schließlich also ein Gleichgewichtszustand ausbilden, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er bei gleichbleibenden äußeren Bedingungen zeitlich unverändert bleibt, d. h. im Gleichgewicht ändern sich die Mengen der Reaktions Teilnehmer nicht. Thermodynamisch ist das Gleichgewicht dadurch bestimmt, daß gewisse thermodynamische Größen (Freie Energie oder thermodynamisches Potential) einen Minimalwert erreichen.

Aber nicht alle zeitlich unveränderlichen Systeme sind auch im Gleichgewicht; vielmehr kann eine äußerst geringe Reaktionsgeschwindigkeit (Reaktionsträgheit) ein System unveränderlich erscheinen lassen, das tatsächlich vom Gleichgewicht weit entfernt ist. Man spricht dann von einem falschen Gleichgewicht, als welches z. B. ein Gemisch von  $O^3 + H^2$  bekannt ist, das ohne Katalysator bei Zimmertemperatur in meßbaren Zeiträumen keine Veränderung erleidet, während doch auf anderen Wegen ermittelt worden ist, daß in diesem System bei Zimmertemperatur neben Wasserdampf nur verschwindende Mengen der Gase  $O^3$  und  $H^2$  im Gleichgewicht bestehen können. Echtes Gleichgewicht ist demnach nur dann vorhanden, wenn unter sonst gleichen Bedingungen übereinstimmende Zustände des Systems erreicht werden, einerlei ob man von den rechtsseitigen oder linksseitigen Stoffen der Reaktionsgleichung ausgeht. Die zeitliche Unveränderlichkeit eines Gleichgewichtes bedeutet nicht, daß alle Reaktionen zum Stillstand gekommen sind (statisches Gleichgewicht), sondern daß die Geschwindigkeiten von Bildung und Zerfall einer jeden Molekelart einander gleich sind (dynamisches Gleichgewicht; stationärer Zustand).

Aus mehreren Gründen, insbesondere wegen der verschiedenen theoretischen Behandlung unterscheidet man Gleichgewichte homogener Systeme von denen der heterogenen Systeme. Während die ersten in allen Teilen physikalisch und chemisch gleichartig sind, bestehen die letzten aus verschiedenen, durch Grenzflächen getrennten Teilen, die in sich wiederum gleichartig sind.

### Homogene Gleichgewichte <sup>1)</sup>.

Das Massenwirkungsgesetz (MWG), dessen Entwicklung bereits angedeutet wurde, kann als eine der am besten begründeten Lehren der Chemie gelten. In anschaulicher Weise ergibt es sich aus kinetischen Vorstellungen über den Ablauf chemischer Reaktionen (vgl. Reaktionskinetik, S. 186); es kann — für Gase und

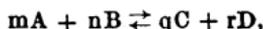
<sup>1)</sup> Vgl. die Lehrbücher der allgemeinen und phys. Chemie, z. B. Eggert, S. 256. Eucken, Chem. Phys. S. 259.

verdünnte Lösungen — aus der Thermodynamik streng mathematisch hergeleitet werden (S. 222) und schließlich stützt es sich auf zahlreiche, dauernd vermehrte Versuchsdaten, ist also ein wohlgegründeter Erfahrungssatz.

Das MWG besagt: In einem homogenen System, in dem die Reaktion  $A + B \rightleftharpoons C + D$  vor sich geht, ist im Gleichgewichtszustande bei konstanter Temperatur das Produkt der Konzentrationen (aktiven Massen) der Ausgangsstoffe geteilt durch das Produkt der Konzentrationen der Endstoffe eine Konstante, also wenn  $c_A, c_B, c_C$  und  $c_D$ , die Konzentrationen im Gleichgewicht bedeuten, so gilt

$$\left[ \frac{c_A \cdot c_B}{c_C \cdot c_D} \right]_{T = \text{Konst.}} = K_c$$

Als „Konzentration“ oder „aktive Masse“ einer Molekelart bezeichnet man die Anzahl Grammole der betreffenden Art in einem Liter (siehe weiter unten). (Über „Aktivität“ und „Aktivitätskoeffizient“ vgl. S. 474.) Hat die Reaktionsgleichung die allgemeine Gestalt:



mit den Konzentrationen (im Gleichgewicht)  $c_A, c_B, c_C, c_D$ , so lautet das Gesetz, das auch als Reaktionsisotherme bezeichnet wird:

$$\left[ \frac{c_A^m \cdot c_B^n}{c_C^q \cdot c_D^r} \right]_{T = \text{Konst.}} = K_c$$

Um das Massenwirkungsgesetz zu formulieren, ist es üblich, die Reaktionsgleichung so zu schreiben, daß die Energieänderung (Wärmetönung) auf der rechten Seite positiv auftritt, was einer Energieabgabe entspricht, so daß die Reaktion exotherm erscheint. Man schreibt also nicht  $J^1 \rightleftharpoons 2J - a \text{ cal}$ , sondern  $2J \rightleftharpoons J^1 + a \text{ cal}$ ; ferner ist es üblich, in den Zähler des Bruches die Molekelarten der linken Seiten der Reaktionsgleichungen zu schreiben. In jedem Falle aber ist es zweckmäßig, Reaktionsgleichung und Formulierung des MWG mit anzugeben.

Bei Gasreaktionen benutzt man vielfach mit Vorteil statt der Konzentrationen (Mole/l) die ihnen proportionalen Partialdrucke  $p$ , wodurch das MWG die Form annimmt

$$\left[ \frac{p_A^m \cdot p_B^n}{p_C^q \cdot p_D^r} \right]_{T = \text{Konst.}} = K_p;$$

schließlich kann man auch die Konzentrationen in Molenbrüchen (Mole A/Mole  $[A + B + C + \dots]$ ) angeben. Je nach der Art, wie man die Konzentrationen ausdrückt, haben die Konstanten verschiedene Zahlenwerte. Es besteht die Beziehung

$$K_p = K_c (RT)^{\Sigma \nu},$$

wo RT die bekannte Größe aus der Gasgleichung (S. 109),  $\Sigma \nu = m + n - (q + r)$ . Für den Fall  $\Sigma \nu = 0$ , wenn also bei der Reaktion keine Änderung der Molekelzahl stattfindet, wird  $K_p = K_c$ , und es ist dann das Gleichgewicht vom Druck des Systemes unabhängig. Ist dagegen  $\Sigma \nu \neq 0$ , so wird die Lage des Gleichgewichtes bei Änderung des Druckes verschoben.

Die Reaktionsisotherme ermöglicht die Berechnung der Mengen der Endprodukte einer Reaktion, wenn die Mengen der Ausgangsstoffe bekannt sind; es sei dies an dem Beispiel der Bildung von Jodwasserstoff aus den Elementen erläutert.

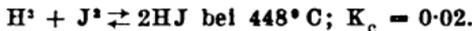
Die Reaktion  $H^2 + J^2 \rightleftharpoons 2HJ$  verläuft bei Zimmertemperatur unmeßbar langsam, bei 400° bis 500° aber so schnell, daß die Einstellung des Gleichgewichtes gut meßbar wird. Zur Ermittlung des Gleichgewichtes wird das auf bestimmte Temperatur längere Zeit erhitzte Reaktionsgemisch schnell abgekühlt (abgeschreckt, siehe unten) und dann der Gehalt an HJ bestimmt. Die Reaktion ist aus den soeben angegebenen Gründen vom Druck unabhängig. Geht man vom a Molen Wasserstoff und b Molen Jod in v l aus und sind nach Erreichung des Gleichgewichtes x Mole  $H^2$  und  $J^2$  in Reaktion getreten, so sind dann vorhanden (a - x) Mole  $H^2$ , (b - x) Mole  $J^2$  und 2 x Mole HJ in v l; demnach sind die Konzentrationen:

$$C_{H^2} = \frac{a-x}{v}, \quad C_{J^2} = \frac{b-x}{v}, \quad C_{HJ} = \frac{2x}{v},$$

und das MWG verlangt:

$$\frac{C_{H^2} \cdot C_{J^2}}{C_{HJ}^2} = K_c = \frac{\frac{a-x}{v} \cdot \frac{b-x}{v}}{\left(\frac{2x}{v}\right)^2} \text{ oder } \frac{(a-x)(b-x)}{(2x)^2} = K_c.$$

Wenn man nun in einem Versuch bei bekannten Mengen a und b x bestimmt hat, so läßt sich daraus  $K_c$  für die Versuchstemperatur berechnen und man hat nunmehr alle Daten, um bei beliebig gewählten Mengen a und b (für dieselbe Temperatur) die im Gleichgewicht vorhandenen Mengen HJ (2x) ohne weitere Versuche zu berechnen. Die folgende Tabelle läßt erkennen, daß die berechneten Werte mit den beobachteten übereinstimmen.



Mole $H^2$	Mole $J^2$	Mole HJ	
		gef.	ber.
20.57	5.22	10.22	10.19
20.53	25.43	34.72	34.96
20.41	52.80	39.68	38.01
19.99	100.98	39.62	39.22

Qualitativ läßt sich aus der Reaktionsisotherme ablesen, daß ein Überschuß an  $H^2$  oder  $J^2$  die Ausbeute an  $HJ$  steigern muß, denn wenn man  $c_{H^2}$  vergrößert, muß notwendigerweise auch  $c_{HJ}$  wachsen,

damit  $\frac{c_{H^2} \cdot c_{J^2}}{c_{HJ}}$  konstant bleibt. Eine Zusammenstellung wichtiger Gleichgewichtskonstanten findet man in Tabelle 68.

#### Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Temperatur (Reaktionsisochore).

Daß die Geschwindigkeit einer Reaktion in hohem Maße von der Temperatur abhängt, gehört zu den täglichen Erfahrungen des Chemikers; viel seltener wird er daran erinnert, daß auch die Lage des Gleichgewichtes bei den meisten Reaktionen — es gibt Ausnahmen — mehr oder weniger mit der Temperatur veränderlich ist. Für die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage einer Reaktion von der Temperatur, d. h. die Änderung von  $K_c$  mit der Temperatur<sup>1)</sup> hat zuerst van 't Hoff (1884) mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik eine ganz allgemeine Formel aufstellen können, die zeigt, daß die Temperaturverschiebung der Gleichgewichtslage einer Reaktion im wesentlichen abhängig ist von der Wärmetönung dieser Reaktion  $U$  (bei konstantem Druck). Die Formel, welche als Reaktionsisochore bezeichnet wird, lautet:

$$\left( \frac{d \ln K_c}{dT} \right)_v = \text{Konst.} = \frac{U}{RT^2},$$

wobei die oben angegebenen Regeln über die Schreibart der Reaktionen (alle Reaktionen exotherm; linke Seite der Gleichung im Zähler des MWG) zu beachten sind. Die Formel sagt aus, daß die Größe  $K_c$  bei exothermen Reaktionen mit Steigerung der Temperatur wächst, d. h. aber, daß die Mengen der auf der linken Seite der Reaktionsgleichung stehenden Stoffe mit der Temperatur zunehmen. Für die Reaktion  $3H^2 + N^2 \rightleftharpoons 2NH^3 + a$  cal wird demnach mit Steigerung der Temperatur der Zerfall von  $NH^3$  begünstigt, während umgekehrt bei  $2O^2 \rightleftharpoons 3O^3 + b$  cal die Bildung von Ozon unter denselben Verhältnissen gefördert wird. Es ist bemerkenswert, daß diese aus der quantitativen Reaktionsisochore entnommene qualitative Aussage bereits in dem älteren und auf alle physikalischen und chemischen Vorgänge anwendbaren „Prinzip von Le Chatelier-Braun“, das ebenfalls aus dem zweiten Hauptsatz hervorging, enthalten ist. Das genannte Prinzip, das man auch als „Satz von der Beseitigung des Zwanges“ bezeichnen kann, sagt: Wenn man ein System zu verändern sucht (erhitzt, abkühlt, drückt, ausdehnt usw.), so tritt eine innere Reaktion ein, die die volle Auswirkung der beabsichtigten Veränderung verhindert. Für den Fall des chemischen Gleichgewichtes wird also z. B. eine Ab-

<sup>1)</sup> Man verwendet bei dieser und den späteren Rechnungen allgemein die abs. Temp.  $T$ .

kühlung eine Gleichgewichtsverschiebung hervorrufen, die die entzogene Wärme verringert, also eine exotherme (von links nach rechts gehende) Reaktion, oder bei einer unter Änderung der Molekelzahl verlaufenden Reaktion (z. B.  $2J \rightleftharpoons J^2$ ), die also vom Druck abhängig ist, wird bei Druckerhöhung eine Reaktion eintreten, die an und für sich die Molekelzahl und damit den Druck vermindert, im angeführten Beispiel also die Vereinigung von Jodatomen zu Jodmolekeln.

Um die Reaktionsisochore zur Berechnung von chemischen Gleichgewichten verwerten zu können, muß sie integriert werden.

Es ergibt sich 
$$d \ln K_c = \frac{U dT}{RT^2}$$

$$\ln K_c = \int \frac{U dT}{RT^2} = -\frac{U}{RT} + I,$$

wo I die Integrationskonstante bedeutet. Bei dieser Rechnung ist aber die Voraussetzung gemacht, daß U von der Temperatur unabhängig ist. Das trifft nur in seltenen Fällen angenähert zu,

denn allgemein gilt  $\frac{dU}{dT} = c_a - c_c$  oder  $U = U_0 + \int_0^T (c_a - c_c) dT$ ,

wenn  $U_0$  die Wärmetönung bei  $0^\circ$  (abs.) und  $c_a, c_c$  die Molarwärmen der reagierenden Stoffe vor und nach der Reaktion bedeuten; wohl aber darf man annehmen, daß U für geringe Temperaturunterschiede sich nur wenig ändert, und dann kann man setzen

für  $T_1$ :  $\ln (K_c)_{T_1} = -\frac{U}{RT_1} + I$ ; für  $T_2$ :  $\ln (K_c)_{T_2} = -\frac{U}{RT_2} + I$

$$\ln (K_c)_{T_1} - \ln (K_c)_{T_2} = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Unter den angegebenen Voraussetzungen läßt sich also, wenn  $(K_c)_{T_1}$  bekannt ist, auch  $(K_c)_{T_2}$  berechnen. Andererseits ist diese Gleichung vielfach dazu benutzt worden, um aus Messungen von Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen die Temperaturabhängigkeit der Größe U festzustellen.

Die Reaktionsisochore, die für die Entwicklung technischer Gasreaktionen (Darstellung von  $SO^2$ ,  $NH^3$ , von  $H^2$  aus Wassergas; Luftverbrennung) von hervorragender Bedeutung gewesen ist, vermittelt eine vollständige Übersicht über den quantitativen Verlauf einer chemischen Reaktion bei beliebigen Mengenverhältnissen der reagierenden Stoffe und bei beliebigen Temperaturen. Ihr Verlauf läßt sich aber auch unter den günstigsten Umständen ( $U = \text{konstant}$ ) nur dann festlegen, wenn mindestens bei einer Temperatur  $K_c$  der betreffenden Reaktion experimentell bestimmt ist. Dies ist darin begründet, daß die integrierte Form der Isochore  $\ln(K_c) = -U/RT$  die Integrationskonstante I enthält, über deren Wert die klassische Thermodynamik keine Aussagen machen konnte. Erst vor etwas mehr als 30 Jahren ist es Nernst gelungen, auf Grund eines neuen Prinzips, das man jetzt als dritten Hauptsatz der Thermo-

dynamik bezeichnet, die Integrationskonstante aus den thermischen Daten der an der Reaktion beteiligten Stoffe zu berechnen, so daß man heute in vielen Fällen in der Lage ist, ohne experimentelle Bestimmung einer Gleichgewichtskonstanten die Gleichgewichte einer Reaktion — wenigstens angenähert — zu berechnen.

**Die chemische Affinität** (vgl. Thermodynamik S. 214).

Ein Maß für das Verbindungsvermögen von Elementen, Säuren, Basen usw. zu finden, war seit dem Bestehen einer wissenschaftlichen Chemie das Bestreben der chemischen Forschung. M. Berthelot und J. Thomsen sprachen den Satz aus: „Die chemischen Reaktionen verlaufen in dem Sinne, daß die größtmögliche Wärmeentwicklung stattfindet“. Um diesen Satz ist viel gekämpft worden; wir wissen heute, daß er einen wahren Kern enthält, aber keineswegs allgemein gültig ist, da ja vielfach freiwillig verlaufende endotherme Reaktionen stattfinden, so z. B. bei allen Gleichgewichten. van't Hoff (1883) erkannte als allgemein brauchbares Maß der Affinität die „Maximale Arbeit“, die ein chemischer Vorgang unter gegebenen Verhältnissen leisten kann. Die Affinität ist demnach eine Energiegröße, die keineswegs für jeden Stoff unveränderlich ist, sondern von der Temperatur und den anderen Reaktionsbedingungen (Druck, Konzentration) abhängt; maximale Arbeit ist ein aus der Thermodynamik stammender Begriff; sie läßt sich aus dem zweiten Hauptsatz berechnen, dessen Anwendung auf chemische Vorgänge zu der Formel führt

$$A - U = T \frac{dA}{dT},$$

wo A die maximale Arbeit,  $\frac{dA}{dT}$  ihr Temperaturkoeffizient ist. Die Integration ergibt

$$A = - T \int_0^T \frac{UdT}{T^2} + IT,$$

wo I wiederum eine Integrationskonstante ist. Aus der Messung von A bei einer Temperatur ergibt sich I, und wenn dann U als Funktion von T bekannt ist, so läßt sich A im ganzen Temperaturbereich bestimmen. (Nur für  $T = 0$  gilt stets  $A = U$ .) Es ist aber wegen der Unbestimmtheit von I nicht möglich, rein rechnerisch aus dieser Gleichung den Temperaturverlauf von A abzuleiten. Auch diese Aufgabe löst

### Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik. (Theorem von Nernst.)<sup>1)</sup>

Von der Erfahrung ausgehend, daß bei tiefen Temperaturen die Affinität einer Reaktion A mit ihrer Wärmetönung U vielfach

<sup>1)</sup> Nernst: Theoretische und experimentelle Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle 1918. — Pollitzer: Berechnung chemischer Affinitäten usw. Stuttgart 1912.

nahezu übereinstimmt, d. h. daß das Berthelot-Thomson'sche Prinzip bei niederen Temperaturen sehr häufig zutrifft, zog Nernst den Schluß, daß in der Nähe des absoluten Nullpunktes die A-Kurve in unmittelbarer Nähe der U-Kurve verläuft und daß bei  $T = 0$  die beiden Kurven eine gemeinsame Tangente haben. Die mathematische Formulierung hierfür lautet

$$\text{für } T = 0 \text{ ist } \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dU}{dT} = 0.$$

Dieser Ansatz, der zunächst nur für kondensierte Systeme (reine feste und flüssige Stoffe; nicht für Gasgemische und flüssige Lösungen) gilt, führt für diese zu dem Schluß, daß die Integrationskonstante I der Affinitätsgleichung = 0 wird. Und demnach ergibt sich dann

$$A = -T \int_0^T \frac{UdT}{T^2}.$$

Da der Verlauf von U durch die spez. Wärmen bestimmt wird (S. 246), so läßt sich aus  $U_0$  (Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt) und dem Temperaturgang der spez. Wärmen ohne weitere Daten die Affinität A für Reaktionen zwischen festen und flüssigen Stoffen ermitteln. Auf diese Weise können Umwandlungspunkte, Schmelzpunkte, EMKK usw. berechnet werden, da z. B. der Umwandlungspunkt diejenige Temperatur ist, wo für die Reaktion  $M^1(\text{fest}) \rightleftharpoons M^2(\text{fest})$   $A = 0$  wird.

Es ist auch gelungen, den dritten Hauptsatz auf die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten von Reaktionen zwischen Gasen zu übertragen. Ohne auf die hierfür erforderlichen ziemlich verwickelten Rechnungen einzugehen, soll nur das Hauptergebnis hervorgehoben werden. Es lautet dahin, daß die Integrationskonstante der Reaktionsisochore darstellbar ist als die algebraische Summe der „chemischen Konstanten“ aller an der betreffenden Reaktion beteiligten Stoffe. Die chemischen Konstanten i aber sind für jeden Stoff charakteristische individuelle Größen, die sich aus der Dampfdruckgleichung des betreffenden Stoffes ergeben. Für die Reaktion  $m_A + n_B \rightleftharpoons p_C + r_D$  ist also die Integrationskonstante der Reaktionsisochore

$$I = (m_i_A + n_i_B) - (p_i_C + r_i_D) = \sum v_i$$

und demnach ist die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur (unter Benutzung des dritten Hauptsatzes) aus den thermischen Konstanten der an der Reaktion beteiligten Stoffe berechenbar, wenn man für die betreffende Reaktion die Wärmetönung  $U_0$ , den Temperaturgang der spez. Wärmen aller vorkommenden Stoffe und ihre chemischen Konstanten (aus den Dampfdrucklinien) kennt. Da aber nur in seltenen Fällen all diese Größen verfügbar sind, so ist die praktische Anwendbarkeit der Formel zur Berechnung von K beschränkt, und aus diesem Grunde ist von Nernst eine einfachere zu handhabende und mit wenigen Konstanten belastete Näherungsformel aufgestellt worden, welche (bezogen auf Teildrucke p in Atm.) lautet:

$$\log K_p = - \frac{U}{4.57 T} + \Sigma \nu \cdot 1.75 \log T + \Sigma \nu j;$$

hier ist  $U$  die bei Zimmertemperatur gemessene Wärmetönung bei konstantem Druck, die bei Reaktionen mit flüssigen oder festen Stoffen für diese ohne Berücksichtigung der Verdampfungswärmen zu ermitteln ist.  $\Sigma \nu = (m + n) - (p + r)$ ; doch sind nur die Molekelzahlen der lediglich gasförmig vorkommenden Molekelarten zu berücksichtigen.  $\Sigma \nu j$  ist die algebraische Summe der „konventionellen chemischen Konstanten“, die aus Gleichgewichtsreaktionen, Dampfdrucknäherungsformeln oder gewissen empirischen Gesetzen berechnet sind und sich von den aus Dampfdruckmessungen ermittelten „chemischen Konstanten  $i$ “ auch durch einen Faktor unterscheiden.

Die wichtigsten konventionellen chemischen Konstanten.

H <sup>2</sup> 1.6	Br <sup>2</sup> 3.5	NO 3.5	CS <sup>2</sup> 3.1
CH <sup>4</sup> 2.5	J <sup>2</sup> 3.9	N <sup>2</sup> O 3.3	NH <sup>3</sup> 3.3
N <sup>2</sup> 2.6	HCl 3.0	H <sup>2</sup> S 3.0	H <sup>2</sup> O 3.6
O <sup>2</sup> 2.8	HBr 3.3	SO <sup>2</sup> 3.3	CCl <sup>4</sup> 3.1
Cl <sup>2</sup> 3.1	HJ 3.4	CO <sup>2</sup> 3.2	C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> 3.0
		CO 3.5	HCN 3.4

Für ein Atom  $X$  kann man setzen:  $j_x = \frac{1}{2} j_{x_2}$ . Für Stoffe, deren  $j$  nicht bekannt ist, gilt angenähert:  $j = 1.7 \log p_k$  ( $p_k =$  krit. Druck).

#### Dissoziation.

Den umkehrbaren Zerfall einer Molekel in Teilstücke bezeichnet man als Dissoziation, und zwar unterscheidet man thermische (durch Wärmeänderung bedingte) und elektrolytische Dissoziation. Wir haben es hier nur mit der ersten zu tun, während die zweite im Abschnitt Elektrochemie (Seite 406) behandelt wird. Bei der Dissoziation können sich neue einfache Molekeln bilden (z. B.  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$ ) oder auch Atome (z. B.  $\text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{J}$ ). Die meisten thermischen Dissoziationen sind endotherm, d. h. der Zerfall steigt mit der Temperatur. Als umkehrbare Reaktionen sind die Dissoziationen den Gesetzen der Massenwirkung unterworfen, wofür sich in den folgenden Tabellen zahlreiche Beispiele finden. Da mit der Dissoziation immer eine Vermehrung der Molekelzahl verbunden ist, so wird sie durch Druckminderung begünstigt, durch Druckerhöhung verkleinert. Auch Zusatz der Zerfallsprodukte vermindert die Dissoziation, wie unmittelbar aus dem MWG zu ersehen ist. Man hat zu unterscheiden die homogene Dissoziation, bei der ein Gas oder eine Flüssigkeit in Molekeln oder Atome der gleichen Formart zerfällt, und die heterogene thermische Dissoziation, bei der ein fester (seltener flüssiger) Stoff in einen zweiten festen Stoff und ein Gas zerfällt (z. B.  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ ). Der ziemlich häufig (z. B. bei vielen Ammoniumsalzen) auftretende Fall, daß ein fester Stoff einen stark dissoziierten Dampf liefert, ist

zu den homogenen Dissoziationen zu rechnen, da nur im Gase Zerfall stattfindet.

### Untersuchung von Gleichgewichten.

Die Geschwindigkeit, mit der Gleichgewichtszustände erreicht werden, kann außerordentlich verschieden sein; beginnend beim unmeßbar kleinen Reaktionsfortschritt der falschen Gleichgewichte (siehe S. 242) bis zu den in kleinsten Bruchteilen von Sekunden verlaufenden Umsetzungen. Abgesehen von den individuellen Eigenschaften des Systems spielen hierbei Temperatur und Katalysatoren (siehe Kinetik) eine wichtige Rolle. Dieser Umstand ist für die Untersuchung von Gleichgewichten, also für die Ermittlung der Gleichgewichtslage von großer Wichtigkeit, sobald man die Zusammensetzung des Gemisches durch chemische Analyse ermitteln will. Alle chemischen Eingriffe (Ausfällung, Behandlung mit Maßflüssigkeiten, Destillation usw.) verursachen nämlich eine Störung des Gleichgewichtes, und wenn unter den Bedingungen der Analyse die Reaktionsgeschwindigkeit noch merklich groß ist, so muß dabei eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes eintreten, die den ursprünglich vorhandenen Zustand völlig verändert. Wenn man etwa bei einer Reaktion in Lösung  $A + B \rightleftharpoons C + D$ , die den Gleichgewichtszustand erreicht hat, den Bestandteil C ausfällt, so wird bei hinreichend großer Reaktionsgeschwindigkeit noch während der Fällung eine Neubildung von C aus A und B stattfinden, so daß unter Umständen A und B völlig aufgezehrt werden können. Es ist daher notwendig, das Gleichgewichtssystem vor der chemischen Analyse in einen Zustand geringer Reaktionsgeschwindigkeit zu bringen; vielfach geschieht das durch schnelles Abkühlen (Abschrecken) oder auch durch Verdünnen, Neutrallisieren oder andere Maßnahmen, wobei es darauf ankommt, möglichst schnell aus dem Gebiet hoher Reaktionsgeschwindigkeit in ein Gebiet zeitlich geringen Umsatzes zu kommen. Das Festhalten eines Gleichgewichtszustandes durch Abschrecken bezeichnet man wohl als „Einfrieren des Gleichgewichtes“. Erfolgt das Abschrecken od. dgl. nicht hinreichend schnell, so finden, so lange noch erhebliche Reaktionsgeschwindigkeit vorhanden ist, bei dieser Operation Änderungen des Gleichgewichtszustandes statt. Diese grundsätzliche und nicht vermeidbare Schwierigkeit fällt fort, wenn es gelingt, das Gleichgewicht durch physikalische Verfahren zu analysieren, z. B. durch Druckmessungen, durch Bestimmung des Leitvermögens, des Absorptionsspektrums od. dgl., weil hierbei das Gleichgewicht keine Veränderungen erleidet. In der Tat benutzt man daher die chemische Analyse auch nur dann, wenn kein anderer Weg offen steht.

In der folgenden Tabelle 68 sind für einige wichtige Reaktionen die Gleichgewichtskonstanten mitgeteilt; die Tabelle 69 enthält berechnete oder experimentell bestimmte Dissoziationsgrade. Die Gleichgewichtskonstanten der elektrolytischen Dissoziation findet man S. 489.

**(68) Gleichgewichtskonstanten wichtiger Reaktionen.**

Reaktion	Gleichgewichtskonstante	
	Formulierung	Zahlenwert
$2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^2$	$K_p = \frac{p_{\text{H}}^2}{p_{\text{H}^2}}$	$\log K_p = -\frac{19700}{T} + 4.89$
$2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Cl}^2$	$K_p = \frac{p_{\text{Cl}}^2}{p_{\text{Cl}^2}}$	$\log K_p = -\frac{12600}{T} + 0.535 \log T + 4.090$
$2\text{Br} \rightleftharpoons \text{Br}^2$	$K_p = \frac{p_{\text{Br}}^2}{p_{\text{Br}^2}}$	$\log K_p = -\frac{10100}{T} + 1.75 \log T - 4.09 \times 10^{-4} T + 4.726 \times 10^{-6} T^2 - 0.054$
$2\text{J} \rightleftharpoons \text{J}^2$	$K_p = \frac{p_{\text{J}}^2}{p_{\text{J}^2}}$	$\log K_p = -\frac{7550}{T} + 1.75 \log T - 4.09 \times 10^{-4} T + 4.726 \times 10^{-6} T^2 - 0.440$
$\text{Cl}^2 + \text{H}^2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$	$K = \frac{[\text{H}^2][\text{Cl}^2]}{[\text{HCl}]^2}$	$\log K = -\frac{9586}{T} + 0.440 \log T - 2.16$ (unabhängig vom Druck)
$\text{Br}^2 + \text{H}^2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$	$K = \frac{[\text{H}^2][\text{Br}^2]}{[\text{HBr}]^2}$	$\log K = -\frac{5223}{T} + 0.553 \log T - 2.72$ „ „
$\text{J}^2 + \text{H}^2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$	$K = \frac{[\text{H}^2][\text{J}^2]}{[\text{HJ}]^2}$	$\log K = -\frac{540.4}{T} + 0.503 \log T - 2.35$ „ „
$2\text{Cl}^2 + 2\text{H}^2 \rightleftharpoons 4\text{HCl} + \text{O}^2$ )	$K_p = \frac{p_{\text{H}^2}^2 p_{\text{Cl}^2}}{p_{\text{O}^2} \cdot p_{\text{HCl}}^4}$	$\log K_p = -\frac{5750}{T} - 2.136 \log T - 8.57 \times 10^{-4} T + 6.83 \times 10^{-6} T^2 + 0.296$

) Chlorerzeugung nach Deacon. Nach Korveze (1931) gilt:  $\log K_p = 5230/T - 5.86$ .

Reaktion	Gleichgewichtskonstante	
	Formulierung	Zahlenwert
$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$	$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}}$	$\log K_p = \frac{-5020}{T} + 1.75 \log T + 1.158$
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	$K_c = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$	$\log K_c = \frac{-24900}{T} + 1.335 \log T - 9.65 \cdot 10^{-5} T + 1.37 \times 10^{-7} T^2 - 6.65 \times 10^{-11} T^3 + 1.907 \times 10^{-12} T^4 - 1.08$
$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$	$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{CO}]^2}$	$\log K_c = \frac{-29500}{T} + 1.75 \log T - 1.215 \times 10^{-3} T + 1.35 \times 10^{-7} T^2 + 3.29$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$	$\log K_p = \frac{-2203.24}{T} - 5.1588 \times 10^{-3} T - 2.5426 \times 10^{-7} T^2 + 7.4617 \times 10^{-11} T^3 + 2.8$ (Maurer, Bischof 1929)
$\text{S}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{S}$	$K_p = \frac{p_{\text{S}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{S}}^2}$	$\left\{ \begin{array}{l} t^\circ\text{C} = 750 \quad 830 \quad 945 \quad 1065 \quad 1132 \\ K_p \times 10^4 = 0.89 \quad 3.8 \quad 24.5 \quad 118 \quad 260 \end{array} \right.$
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$	$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2 [\text{O}_2]}{[\text{SO}_2]^2}$	$\left\{ \begin{array}{l} \log K = \frac{-10373}{T} - 2.222 \log T + 14.585 \\ t^\circ\text{C} = 528 \quad 627 \quad 727 \\ K \times 10^3 = 1.55 \times 10^{-3} \quad 3.16 \times 10^{-3} \quad 3.54 \times 10^{-3} \end{array} \right.$

<sup>1)</sup> Wassergasgleichgewicht. Für 300–1000° gilt:  $\log K = -2150/T - 1.8 \cdot 10^{-7} T^2 + 2.2$ .

<sup>2)</sup> Näherungsformel:  $\log K_p = \frac{-26099}{T} + 6.015$ .

<sup>3)</sup> :  $\log K_p = \frac{-29350}{T} + 9.32$  oder  $\frac{-28600}{T} + 8.46$ .

Reaktion	Formulierung	Gleichgewichtskonstante	Zahlenwert
$\text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^2\text{SO}^4$	$K_c = \frac{[\text{H}^2\text{O}][\text{SO}^2]}{[\text{H}^2\text{SO}^4]}$		$\log K_c = \frac{-5000}{T} + 0.75 \log T - 5.7 \times 10^{-4} T + 4.086$
$2\text{NO} + \text{O}^2 \rightleftharpoons 2\text{NO}^2$	$K_p = \frac{p^2_{\text{NO}} \cdot p_{\text{O}^2}}{p^2_{\text{NO}^2}}$		$\log K_p = \frac{-5749}{T} + 1.70 \log T - 5 \times 10^{-4} T + 2.839$
$2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}^2 + \text{O}^2$	$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}^2][\text{O}^2]}$		$\left\{ \begin{array}{l} \log \sqrt{K} = \log 0.0249 - 2.148 \frac{2200 - T}{T} \\ t^{\circ}\text{C} = 1227 \quad 1727 \quad 2227 \quad 2727 \\ 10^3/\sqrt{K_c} = 2.48 \quad 15.3 \quad 45.5 \quad 93.0 \end{array} \right.$
$2\text{NO}^2 \rightleftharpoons \text{N}^2\text{O}^4$	$K_p = \frac{p^2_{\text{NO}^2}}{p_{\text{N}^2\text{O}^4}}$		$\log K = \frac{-2692}{T} + 1.75 \log T - 4.83 \times 10^{-3} T + 7.144 \times 10^{-4} T^2 + 3.062$
$\text{N}^2 + 3\text{H}^2 \rightleftharpoons 2\text{NH}^3$	$K_p = \frac{p_{\text{NH}^3}}{p_{\text{N}^2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}^2}^{3/2}}$		$\log K_p = \frac{2098.2}{T} - 2.509 \log T - 1.006 \times 10^{-4} T + 1.859 \times 10^{-7} T^2 + 2.10$
$\text{OH}^2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}^2$	$K_p = \frac{p_{\text{CH}^4}}{p_{\text{H}^2}^2}$		$\left\{ \begin{array}{l} t^{\circ}\text{C} = 480 \quad 580 \quad 680 \quad 760 \quad 880 \\ \log K_p = 0.6905 \quad 0.9629 - 1 \quad 0.3922 - 1 \quad 0.0476 - 1 \quad 0.5751 - 2 \end{array} \right.$

**(69) Thermische Dissoziation im Gaszustand.**

(Formulierung der Gleichgewichtskonstanten s. vorstehende Tabelle.)

Stoff	P (Atm.)	Dissoziationsgrad $\alpha^1$ bei T°C (abs) unter p Atm.					
		500°	1000°	1500°	2000°	2500°	3000°
H <sup>2</sup> .....	1 Atm.	—	3.9 × 10 <sup>-4</sup>	7.5 × 10 <sup>-4</sup>	3.3 × 10 <sup>-3</sup>	3.2 × 10 <sup>-3</sup>	—
Cl <sup>2</sup> .....	1 Atm.	—	5.1 × 10 <sup>-4</sup>	5.8 × 10 <sup>-4</sup>	0.50	0.92	—
Br <sup>2</sup> .....	1 Atm.	—	2.33 × 10 <sup>-3</sup>	0.133	0.724	—	—
J <sup>2</sup> .....	1 Atm.	—	2.81 × 10 <sup>-3</sup>	0.522	0.895	—	—
HCl .....	unabhängig vom Druck	1.9 × 10 <sup>-10</sup>	1.34 × 10 <sup>-4</sup>	6.10 × 10 <sup>-4</sup>	4.1 × 10 <sup>-3</sup>	1.3 × 10 <sup>-3</sup>	—
HBr .....		2.9 × 10 <sup>-4</sup>	1.44 × 10 <sup>-3</sup>	1.19 × 10 <sup>-3</sup>	3.4 × 10 <sup>-3</sup>	—	—
HJ .....	0.155	0.280	—	—	—	—	
COCl <sup>2</sup> .....	1 Atm.	0.55	—	—	—	—	
H <sup>2</sup> O .....	1 Atm.	—	2.52 × 10 <sup>-7</sup>	1.98 × 10 <sup>-4</sup>	5.7 × 10 <sup>-3</sup>	4.1 × 10 <sup>-3</sup>	0.14
H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> .....	10 Atm.	—	1.39 × 10 <sup>-7</sup>	1.03 × 10 <sup>-4</sup>	2.7 × 10 <sup>-3</sup>	1.98 × 10 <sup>-3</sup>	—
H <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	1 Atm.	—	3.0 × 10 <sup>-7</sup>	2.2 × 10 <sup>-4</sup>	5.9 × 10 <sup>-3</sup>	3.98 × 10 <sup>-3</sup>	—
H <sup>2</sup> O <sup>4</sup> .....	0.1 Atm.	—	6.5 × 10 <sup>-7</sup>	4.8 × 10 <sup>-4</sup>	1.26 × 10 <sup>-3</sup>	8.2 × 10 <sup>-3</sup>	—
H <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	0.01 Atm.	—	1.4 × 10 <sup>-6</sup>	0.10 × 10 <sup>-3</sup>	2.7 × 10 <sup>-3</sup>	16.6 × 10 <sup>-3</sup>	—
CO <sup>2</sup> .....	1 Atm.	—	2.5 × 10 <sup>-7</sup>	4.8 × 10 <sup>-4</sup>	2.05 × 10 <sup>-3</sup>	0.176	—
CO <sup>3</sup> .....	10 Atm.	—	7.3 × 10 <sup>-8</sup>	1.9 × 10 <sup>-4</sup>	0.82 × 10 <sup>-3</sup>	7.1 × 10 <sup>-3</sup>	—
CO <sup>4</sup> .....	1 Atm.	—	1.6 × 10 <sup>-7</sup>	4.1 × 10 <sup>-4</sup>	1.8 × 10 <sup>-3</sup>	0.158	—
CO <sup>5</sup> .....	0.1 Atm.	—	3.4 × 10 <sup>-7</sup>	8.7 × 10 <sup>-4</sup>	3.7 × 10 <sup>-3</sup>	3.1 × 10 <sup>-3</sup>	—
CO <sup>6</sup> .....	0.01 Atm.	—	7.3 × 10 <sup>-7</sup>	0.19 × 10 <sup>-3</sup>	7.9 × 10 <sup>-3</sup>	0.53	—

<sup>1)</sup>  $\alpha$  ist der Bruchteil aller ursprünglich vorhandenen Molekeln, welcher zerfallen ist;  $\alpha^2$  ist die Dissoziation in Prozenten = 100  $\alpha$ .

<sup>2)</sup> Ältere Messungen.

(Fortsetzung von Tab. 69.)

Phosgen:  $\text{CO} + \text{Cl}^2 \rightleftharpoons \text{COCl}^2$ .

$t^\circ \text{C} = 300^\circ$	400°	500°
$x\% = 3.9$	19.8	55

Schwefelwasserstoff:  $\text{S}^2 + 2\text{H}^2 \rightleftharpoons 2\text{H}^2\text{S}$ .

$t^\circ \text{C} = 750$	830	945	1065	1132
$x\% = 5.5$	8.7	15.6	24.7	30.7

Schwefelsäure:  $\text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^2\text{SO}^4$ .

$t^\circ \text{C} = 350$	365	416
$x\% = 51$	59.7	100

Ammoniak:  $\text{N}^2 + 3\text{H}^2 \rightleftharpoons 2\text{NH}^3$  (berechnet für  $\text{N}^2 + 3\text{H}^2$ )

$t^\circ \text{C}$	=200	300	400	500	600	700	800	900	1000-
%NH <sup>3</sup> b. 1 At.	=15.3	2.18	0.44	0.13	0.05	0.022	0.012	0.007	0.004
%NH <sup>3</sup> b. 30 At.	=67.6	31.8	10.7	3.62	1.43	0.66	0.35	0.21	0.13
%NH <sup>3</sup> b. 100 At.	=80.6	52.1	25.1	10.4	4.47	2.14	1.15	0.68	0.44
%NH <sup>3</sup> b. 200 At.	=85.6	62.8	36.3	17.6	8.25	4.11	2.24	1.34	0.87

Stickoxyd:  $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}^2 + \text{O}^2$ .

$T^\circ \text{abs.} = 1500$	1700	1900	2100	2300	2500	2700	2900	3200
$x\% = 0.10$	0.23	0.46	0.79	1.23	1.79	2.44	3.18	4.39

Stickstofftetroxyd:  $2\text{NO}^2 \rightleftharpoons \text{N}^2\text{O}^4$ .

$t^\circ \text{C} = 27$	66	103	150	199
$x\% = 19$	59	89	98.5	99.8

Phosphorpentachlorid:  $\text{PCl}^5 + \text{Cl}^2 \rightleftharpoons \text{PCl}^7$

$t^\circ \text{C} = 182$	200	230	250	274	300
$x\% = 41.7$	48.5	67.4	80.0	87.5	97.3

Methan:  $\text{CH}^4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}^2$  (Schenck 1927)

$t^\circ \text{C} = 480$	580	680	760	880
% CH <sup>4</sup> = 63.9	36.7	17.0	9.2	3.5

## Heterogene Gleichgewichte <sup>1)</sup>.

**Phasen.** Es wurde bereits (S. 242) darauf hingewiesen, daß Systeme, die aus zwei oder mehreren verschiedenen, durch Grenzflächen getrennten Teilen bestehen, als heterogen bezeichnet werden. Die gegeneinander abgegrenzten Teile bezeichnet man als „Phasen“; sie sind in sich homogen, unterscheiden sich aber voneinander durch Formart (fest, flüssig, gasförmig), Zusammensetzung oder Energieinhalt. Getrennte Teile mit völlig übereinstimmenden Eigenschaften werden als eine Phase gerechnet (Pulver eines Kristalles, suspendierte Tröpfchen usw.). Wegen der vollkommenen

<sup>1)</sup> Bakhuis-Roozeboom: Die heterogenen Gleichgewichte. Braunschweig 1901/1918. — Tamman: Lehrbuch der heterogenen Gleichgewichte. Braunschweig 1924. — Findlay: Einführung in die Phasenlehre.

Mischbarkeit aller Gase kann jedes heterogene System nur eine Gasphase enthalten. Wenn zwischen zwei oder mehreren Phasen bei konstanten äußeren Bedingungen ein dauernd unveränderlicher Zustand eingetreten ist, in dem sich Menge, Zusammensetzung und Energieinhalt der Phasen nicht mehr ändert, so besteht in dem System heterogenes Gleichgewicht; die bei den homogenen Systemen erwähnten, durch Reaktionsträgheit bedingten falschen Gleichgewichte können auch hier auftreten und sind in derselben Weise zu erkennen wie dort. Von der Menge der Phasen ist das Gleichgewicht unabhängig.

**Bestandteile oder Komponenten.** Zur Kennzeichnung der heterogenen Systeme ist der Begriff „unabhängiger Bestandteil oder Komponente“ von großer Wichtigkeit; er wird hier in etwas anderem Sinne gebraucht als sonst üblich. Als unabhängige Bestandteile im Sinne der Phasenlehre bezeichnet man die kleinste Zahl von chemischen Elementen oder Verbindungen, die hinreichend (aber auch notwendig) sind, alle Phasen eines Systems in beliebigen Mengenverhältnissen herzustellen. Das System „Wasser (flüssig)“ besteht aus zwei Elementen, hat aber nur einen unabhängigen Bestandteil, weil zwischen  $H^2$  und  $O$  eine stöchiometrische Beziehung besteht. In einem Temperaturgebiet, wo merkliche Dissoziation eintritt, kann Wasserdampf gleichfalls als System einer Komponente betrachtet werden, sofern keines der Zerfallsprodukte zugesetzt wird; fügt man aber  $H^2$  oder  $O^2$  hinzu, so daß zwischen diesen eine stöchiometrische Beziehung nicht mehr besteht, so hat man es mit einem System aus zwei Komponenten zu tun. Es ergibt sich die mechanische Regel (Planck): Die Zahl der unabhängigen Bestandteile eines Systemes ist die Differenz zwischen sämtlichen vorhandenen Elementen und den stöchiometrisch bestimmten Elementen. So besteht z. B. das System  $C^2H^4 \cdot NO^2 \cdot Cl$  aus fünf Elementen, von denen aber vier stöchiometrisch bestimmt sind; es hat also einen unabhängigen Bestandteil. Ausdrücklich sei bemerkt, daß die unabhängigen Bestandteile oder Komponenten nicht den Molekelarten gleichgesetzt werden dürfen.

Unter „Freiheiten“ oder „Freiheitsgrad“ versteht man die Zahl von Bestimmungsstücken (Druck oder Volumen, Temperatur, Konzentrationen in den einzelnen Phasen), die man für ein gegebenes System angeben muß, um seinen Zustand in jeder Beziehung eindeutig festzulegen, mit anderen Worten jede Freiheit entspricht einer Veränderungsmöglichkeit des betreffenden Systems.

#### Die Phasenregel (Ph-R.)

gibt für ein im Gleichgewicht befindliches System eine einfache Beziehung zwischen der Zahl seiner unabhängigen Bestandteile ( $B$ ), der Zahl der Phasen ( $Ph$ ) und der Zahl der Freiheiten ( $F$ ); sie wurde von Willard Gibbs (1878) mathematisch-thermodynamisch abgeleitet, erwachte aber erst zu vollem Leben durch die darauf begründeten Experimentalarbeiten von Bakhuis-Roozeboom.

Die Ph-R. sagt: bei einem aus  $B$  Komponenten aufgebauten System können im Gleichgewicht höchstens  $B + 2$  Phasen neben-

einander bestehen, also  $Ph = B + 2$ ; in diesem Falle ist das System eindeutig bestimmt; es hat keine Freiheit und befindet sich an einem „invarianten Punkt“ seines Zustandsdiagrammes (siehe unten). Die Zahl 2 stammt von den beiden Zustandsvariablen Druck und Temperatur.

Wird nun an diesem Zustand irgendeine Änderung (Druck, Temp., Konz.) vorgenommen, so verschwindet eine Phase vollständig und dadurch erlangt das System eine Freiheit; d. h. in diesem System mit  $(B + 1)$  Phasen, das man als „vollständiges heterogenes Gleichgewicht“ bezeichnet, kann man in gewissen Grenzen eine der Zustandsvariablen willkürlich bestimmen, ohne daß Änderung der Phasenzahl eintritt. Für jede verschwindende Phase wird der Freiheitsgrad um 1 erhöht, so daß allgemein gilt

$$Ph + F = B + 2.$$

Es ist also entweder aus der Zahl der Phasen der Freiheitsgrad oder aus diesem die Zahl der möglichen Phasen zu ermitteln. Systeme mit einem Freiheitsgrad heißen univariant, mit zwei Freiheitsgraden divariant usw.

Man sieht aus dieser Betrachtungsweise, daß die Phasenlehre von den im System auftretenden Molekelarten, also von Assoziation, Dissoziation, Komplexbildung, Isomerie und ähnlichen Erscheinungen völlig abseht, und hierin liegt eine große Stärke, da ihre Aussagen auch bei mangelhafter Kenntnis der feineren Struktur eines Systems Geltung haben; andererseits zeigt dies aber auch eine gewisse Schwäche, da naturgemäß die Phasenlehre über Dinge, die sie nicht berühren, keine Aussagen machen kann. In einzelnen Fällen allerdings hat sich auch ein Zusammenhang zwischen Phasenlehre und Molekularstruktur des betrachteten Systems ergeben.

Die Anwendung der Ph-R. möge an einigen Beispielen erläutert werden. Hierbei macht man zweckmäßig von den Zustandsdiagrammen Gebrauch, worunter die zeichnerische Darstellung des Zusammenhanges von Druck, Temperatur und Konzentrationen in dem betrachteten System versteht. Nur bei Systemen aus einer Komponente läßt sich das Zustandsdiagramm in der Ebene vollkommen darstellen. In allen anderen Fällen kann das vollständige Zustandsdiagramm nur im drei- oder mehrdimensionalen Raume wiedergegeben werden und man benutzt dann Projektionen des „Raummodelles“ auf eine Ebene, um die gerade zu betrachtenden Zusammenhänge zu veranschaulichen.

System aus einer Komponente: Wasser. Die Fig. 1 stellt einen Teil des (im ganzen viel verwickelteren) Zustandsdiagrammes des Wassers dar. Das System hat eine Komponente;

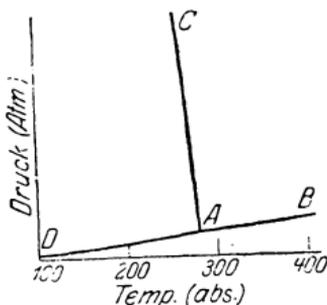


Fig. 1.

wenn also drei Phasen (Eis, Wasser, Dampf) im Gleichgewicht sind, so ist keine Freiheit mehr vorhanden; dies entspricht dem invarianten Punkte A mit  $t^{\circ} = 0.007^{\circ}$  und 4.6 mm Druck. Wird an diesem eine der Zustandsvariablen geändert, so muß eine der Phasen völlig verschwinden und man gelangt auf eine der drei Linien AC (Schmelzlinie von Eis), AD (Dampfdrucklinie von Eis) oder AB (Dampfdrucklinie von Wasser), die die Gleichgewichte je zweier Phasen (Eis  $\rightleftharpoons$  Wasser; Dampf  $\rightleftharpoons$  Eis; Dampf  $\rightleftharpoons$  Wasser) darstellen. Diese Gleichgewichte sind univariant, d. h. das System ist erst eindeutig bestimmt, wenn man entweder den Druck oder die Temperatur festgelegt hat. Zwischen den Linien der univarianten zweiphasigen Gleichgewichte liegen die Gebiete der einphasigen und demnach divarianten Gleichgewichte, und zwar entspricht die Fläche DAC dem Eis, CAB dem flüssigen Wasser und DAB dem Dampf. In diesen Gebieten ist der Zustand der Phasen erst bestimmt, wenn man Temperatur und Druck festgelegt hat, mit anderen Worten, jede dieser Phasen kann bei gewählter Temperatur noch bei verschiedenen Drucken bestehen, während auf den Grenzlinien (zwei Phasen) mit der Temperatur auch der Druck bestimmt ist und umgekehrt.

System aus zwei Komponenten. Fig. 7 (S. 572) stellt das Erstarrungsdiagramm einer Metallegierung dar, deren Komponenten A und B weder Mischkristalle noch Verbindungen miteinander bilden, sich aber im flüssigen Zustande völlig mischen.

Da in diesem Falle der Dampfdruck keine Rolle spielt, kann man aus den Betrachtungen die Dampfphase ganz fortlassen und die Ph.-R. lautet dann:  $Ph + F = B + 1 = 2 + 1 = 3$ . Die Abszisse der Fig. 7 stellt den Prozentgehalt der Legierung an B, die Ordinate die Temperatur dar. Das Gebiet oberhalb ACB ist das Feld der flüssigen Legierungen, wo das System zwei Freiheiten hat. A ist der Erstarrungspunkt von A, B derjenige von B. Die Linie AC (BC) stellt die Zusammensetzung der flüssigen Legierungen dar, die mit festem A (B) im Gleichgewicht sind; man kann AC (BC) auch als Löslichkeitslinien betrachten; sie entsprechen zweiphasigen, also univarianten Systemen. In C, dem Schnittpunkt beider Linien (eutektischer Punkt) besteht flüssige Legierung neben festem A und B. Es liegen also drei Phasen vor und der Punkt ist invariant. Unterhalb der durch C dargestellten Temperatur besteht links von CD ein Gemisch von A und dem in C kristallisierenden „Eutektikum“, rechts davon ein Gemisch von diesem mit festem B. (Weitere Zustandsdiagramme bei Metallographie, Teil III, S. 570.)

Ein anderes Beispiel für die Anwendung der Ph.-R. auf heterogene Gleichgewichte ist beim System  $Na_2SO_4 + H_2O$  in Teil II, S. 265 besprochen. Überhaupt gehören zahlreiche Erscheinungen zu den heterogenen Gleichgewichten, die man meist unter anderem Namen behandelt: so etwa Schmelzen, Sieden, polymorphe Umwandlungen, Dampfdrucke von einheitlichen Stoffen und Lösungen, Gefrierpunkte von Lösungen, alle Löslichkeitserscheinungen usw.

### Heterogene Gleichgewichte und MWG.

Die Anwendung des MWG auf ein heterogenes System als Ganzes ist aus leicht ersichtlichen Gründen nicht möglich, wohl aber kann jede Phase einzeln als homogenes Gleichgewicht behandelt werden. Sind an einem heterogenen Gleichgewicht mehrere Phasen veränderlicher Zusammensetzung beteiligt, so sind natürlich die in jeder Phase auftretenden inneren Gleichgewichte voneinander abhängig. Geregelt wird diese Abhängigkeit durch den Verteilungssatz, der besagt, daß unter gleichbleibenden äußeren Bedingungen das Konzentrationsverhältnis einer auf zwei Phasen sich verteilenden Molekelart konstant ist. Wenn also eine Reaktion sich gleichzeitig im Gasraum und in einem Lösungsmittel abspielt, so ist ihr Gleichgewicht in diesem unter Benutzung der Verteilungsquotienten aus dem Gleichgewicht im Gasraum berechenbar. (Näheres hierüber unter Löslichkeit, Verteilungssatz, S. 148.)

Die Anwendung des MWG auf heterogene Gleichgewichte möge an einigen Reaktionen zwischen festen Stoffen und Gasen erläutert werden. Bei höheren Temperaturen zerfällt  $\text{CaCO}_3$ :  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$ . Im Gasraum ist im wesentlichen  $\text{CO}_2$  enthalten, daneben aber, wenn auch nur in äußerst geringen Mengen  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaO}$ , und zwar werden die Teildrucke dieser Molekelarten durch den Dampfdruck der entsprechenden festen Stoffe bestimmt. Das

$$\text{MWG liefert } \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CaO}}}{p_{\text{CaCO}_3}} = K_p.$$

Bei bestimmter Temperatur ist  $p_{\text{CaO}}/p_{\text{CaCO}_3}$  als Quotient zweier Dampfdrucke konstant; es ergibt sich also, daß bei der Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  ein bestimmter „Zersetzungsdruck“ auftritt, der nur von der Temperatur abhängt. Zu demselben Ergebnis führt die Phasenregel: Ein System aus zwei Komponenten ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) reagiert in drei Phasen ( $\text{CaCO}_3 - \text{CaO} - \text{CO}_2$ ), besitzt demnach noch eine Freiheit; legt man die Temperatur fest, so ist gleichzeitig auch der Druck bestimmt.

Etwas verwickelter sind die Verhältnisse im System  $\text{Fe} - \text{O}^2 - \text{H}^2$  behandelt man Eisen bei erhöhter Temperatur mit Wasserdampf, so wird es oxydiert, behandelt man ein Eisenoxyd mit Wasserstoff, so liefert es Metall. Welches Oxyd entsteht, wird von der Temperatur abhängen; der Einfachheit wegen sei die Reaktion für  $\text{FeO}$  formuliert:  $\text{FeO} + \text{H}^2 \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{H}^2\text{O}$ . Das MWG liefert dann für die Gasphase  $\frac{p_{\text{FeO}} \cdot p_{\text{H}^2}}{p_{\text{Fe}} \cdot p_{\text{H}^2\text{O}}} = K_p$ . Wiederum ist der Quotient  $p_{\text{FeO}}/p_{\text{Fe}}$  aus denselben Gründen wie oben konstant und daher folgt, daß im Gleichgewicht das Verhältnis der Teildrucke von  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^2\text{O}$  konstant sein muß. Auch hier führt natürlich die Phasenregel zu demselben Schluß: Das System aus drei Komponenten ( $\text{Fe} - \text{O}^2 - \text{H}^2$ ) reagiert in drei Phasen ( $\text{Fe} - \text{FeO} - \text{Gas}$ ), hat also noch zwei Freiheiten. Verfügt man über diese durch Wahl der Temperatur und eines

bestimmten  $H^2$ -Teildruckes, so ist damit auch der  $H^2O$ -Teildruck gegeben.

Die zuletzt betrachteten Reaktionen lassen erkennen, daß im heterogenen System — im Gegensatz zu dem homogenen — wirklich vollständig verlaufende Reaktionen möglich sind. Wird  $CaCO^2$  in einem geschlossenen luftleeren Gefäß auf bestimmte Temperatur erhitzt, so gibt es  $CO^2$  ab, bis der Zersetzungsdruck erreicht ist. Entfernt man nun das Gas, ohne sonst etwas zu ändern, so tritt von neuem Zerfall bis zum Zersetzungsdruck ein und nach abermaliger Entfernung des Gases kann man das Spiel bis zur vollkommenen Beseitigung von  $CO^2$  fortsetzen. Ganz ähnlich ist es beim  $Fe - H^2O$  — Gleichgewicht, wo man durch fortwährende Erneuerung des  $H^2O$ -Dampfes eine vollständige Oxydation von  $Fe$ , durch stete Erneuerung von  $H^2$  aber eine völlige Reduktion von Eisenoxyd erreichen kann. In anderen Fällen läßt sich ein praktisch vollständiger Ablauf einer Gleichgewichtsreaktion dadurch erzwingen, daß man das Reaktionsprodukt durch Verdampfung oder in fester Form entfernt und dadurch seine Nachbildung bis zum völligen Verbrauch der Ausgangsstoffe bewirkt. So z. B. lassen sich bei der Bildung von Estern aus Alkohol und Säure die Ausbeuten wesentlich steigern, wenn man die Reaktionsprodukte Ester und Wasser durch Destillation aus dem Gleichgewicht:  $Säure + Alkohol \rightleftharpoons Ester + Wasser$  entfernt und dadurch ihre Nachbildung hervorruft.

### Systematik.

Die Phasenlehre erlaubt eine sehr übersichtliche Gruppierung aller Gleichgewichte. Als erstes Ordnungsprinzip gilt die Zahl der Komponenten eines Systems, als zweites die der auftretenden Phasen. Es ist üblich, die Gasphase als G, die flüssigen Phasen (Liquidus) als  $L^1, L^2, L^3$  usw., die festen (Solidus) als  $S^1, S^2, S^3$  usw. zu bezeichnen. Während stets nur eine Gasphase vorhanden sein kann, ist die Zahl der möglichen flüssigen Phasen höchstens so groß, wie die der Komponenten, während beliebig viel feste Phasen auftreten können. In der folgenden Übersicht sind die verschiedenen möglichen „Phasenkombinationen“ bei Systemen aus einer und zwei Komponenten zusammengestellt; es sind aber nur die voneinander verschiedenen Kombinationen aufgeführt, wobei ein „usw.“ bedeutet, daß die betreffende Kombination mehrfach auftreten kann, wenn mehrere Arten von S oder L vorhanden sind.

#### I. Systeme aus einer Komponente.

A. 1 Phase (homogen-divariant).	B. 2 Phasen (heterogen-univariant).
1. G.	1. G + L
2. L.	2. G + S usw.
3. S usw.	3. L + S usw.
	4. $S^1 + S^2$ usw.

**O. 3 Phasen**  
(heterogen-invariant).

1. G + L + S usw.
2. L + S<sup>1</sup> + S<sup>2</sup> usw.
3. S<sup>1</sup> + S<sup>2</sup> + S<sup>3</sup> usw.

**II. Systeme aus zwei Komponenten.**

**A. 1 Phase**  
(homogen-trivariant).

1. G
2. L usw.
3. S usw.

**B. 2 Phasen**  
(heterogen-divariant).

1. G + L usw.
2. G + S usw.
3. L<sup>1</sup> + L<sup>2</sup>
4. L + S usw.
5. S<sup>1</sup> + S<sup>2</sup> usw.

**C. 3 Phasen**  
(heterogen-univariant).

1. G + L + S usw.
2. G + L<sup>1</sup> + L<sup>2</sup> usw.
3. G + S<sup>1</sup> + S<sup>2</sup> usw.
4. L<sup>1</sup> + L<sup>2</sup> + S usw.
5. L + S<sup>1</sup> + S<sup>2</sup> usw.
6. S<sup>1</sup> + S<sup>2</sup> + S<sup>3</sup> usw.

**D. 4 Phasen**  
(heterogen-invariant).

1. G + L<sup>1</sup> + L<sup>2</sup> + S usw.
2. G + L + S<sup>1</sup> + S<sup>2</sup> usw.
3. G + S<sup>1</sup> + S<sup>2</sup> + S<sup>3</sup> usw.
4. L<sup>1</sup> + L<sup>2</sup> + S<sup>1</sup> + S<sup>2</sup> usw.
5. L + S<sup>1</sup> + S<sup>2</sup> + S<sup>3</sup> usw.
6. S<sup>1</sup> + S<sup>2</sup> + S<sup>3</sup> + S<sup>4</sup> usw.

Die Fortführung dieser Übersicht für Systeme aus drei Komponenten ist eine reine Aufgabe der Kombinatorik. Man sieht leicht, daß schon bei drei Komponenten die Zahl der möglichen Phasenkombinationen außerordentlich groß wird.

In den folgenden Tabellen sind Gleichgewichtsdrucke für Reaktionen zwischen festen Stoffen und Gasen mitgeteilt. Weitere Zahlenangaben über heterogene Gleichgewichte findet man bei Dampfdrucken (S. 156) und Löslichkeiten Teil II, S. 253 ff.

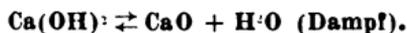
**(70) Wasserdampfdrucke (p) von Salzhydraten**  
**in mm Hg.**



t° C =	0	9	15	20	25	27	29·5	32·4 <sup>1)</sup>
p =	2·77	5·24	9·21	12·5	18·1	21·0	25·0	30·8



t° C =	30	50	70	90	100
p =	8·4	34·4	119·9	364·0	605·4



t° C =	301	320·7	330	340·6	349·7	390·7	421·3	444
p =	2·7	5·4	7·4	10·5	14·2	46·9	101·3	175·4

<sup>1)</sup> Uwp.

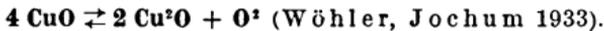


t° C		= 15	30	50	70	90	105
p für Gips → CaSO <sup>4</sup> (nat. Anhydrit)		= 8.4	24	143	—	—	—
p „ „ „ „ (künstl. Anhydrit)		= 7	19.4	108	185	—	—
p „ „ „ „ CaSO <sup>4</sup> · 1/2 H <sub>2</sub> O		= 4.2	12.7	91.4	161	446	888

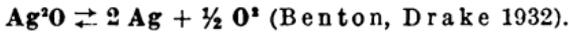
Der Dampfdruck eines Hydrates ist, wie das letzte Beispiel zeigt, nicht nur vom Ausgangsstoff, sondern auch von dem entstehenden Hydrat bedingt; dies gilt auch für die folgende Tabelle, deren erste Spalte die Formel des Salzes, deren zweite Spalte die mit Dampf im Gleichgewicht stehenden Hydrate enthält.

Salz	Hydrate	t° C	p mm Hg	Salz	Hydrate	t° C	p mm Hg
Na <sup>2</sup> HPO <sup>4</sup>	12aq ⇌ 7aq	25	18.0	MgSO <sup>4</sup>	7aq ⇌ 6aq	15	4.9
K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	1.5aq ⇌ 0aq	25	1.1	MgSO <sup>4</sup>	7aq ⇌ 6aq	31	18.7
CaO	1aq ⇌ 0aq	25	0.8	ZnSO <sup>4</sup>	7aq ⇌ 6aq	18	8.4
BaCl <sup>2</sup>	2aq ⇌ 1aq	25	5.3	ZnSO <sup>4</sup>	7aq ⇌ 6aq	30	21.4
CuSO <sup>4</sup>	5aq ⇌ 3aq	25	7.6	AlK(SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup>	12aq ⇌ ?aq	50	27.5
FeSO <sup>4</sup>	7aq ⇌ 6aq	30.7	21.8	AlK(SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup>	12aq ⇌ ?aq	98	558.0
FeSO <sup>4</sup>	7aq ⇌ 6aq	46.4	59.6	Al(NH <sup>4</sup> )(SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup>	12aq ⇌ ?aq	50	21.0

**(71) Sauerstoffdrucke (p) von Oxyden in mm Hg.**



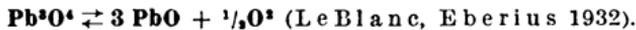
t° C = 900	920	940	960	980	1000
p = 18.2	28.6	43.3	65.2	94.0	135



t° C = 173	178	183.1	188.2	191.2
p = 422	509	605	715	790



t° C = 525	555	650	720	750	775	790
p = 20	25	65	210	340	510	690



t° C = 450	475	526	556	569	581	591
p = 9.0	24.3	110.9	279.5	423.2	545.7	663.0



Das bei Dissoziation von Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> entstehende Fe<sup>3</sup>O<sup>4</sup> gibt mit dem ersten Mischkristalle, die als Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> + FeO aufgefaßt werden können; ihr Sauerstoffdruck bei verschiedenem FeO-Gehalt ist in der folgenden Tabelle enthalten:

% FeO	= 0.90	2.71	9.1	18.4	23.1	31.0 (= Fe <sup>2</sup> O <sup>4</sup> )
p bei 1100°	= 0.37	0.17	0.10	0.085	0.069	< 0.005
p bei 1200°	= 5.0	3.0	2.15	1.55	1.27	< 0.04

**(72) Kohlendioxyddrucke (p) von Carbonaten in mm Hg.**



t° C =	400	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
p =	0.01	0.11	0.57	2.35	8.2	25.3	68	168	373	773	1490	2710

(Vgl. Tamaru u. a. Z. phys. Ch. A 157, 447.)



t° C =	915	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350
p =	0.4	0.9	2.7	4.8	17.7	42	92	192	382	735



t° C =	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450
p =	1.5	3.0	5.5	8.5	14.0	21.5	29.0	44.0	66.0	77.0



t° C		70	80	90	100	110	120	130	140	150
p (H <sup>2</sup> O + CO <sup>2</sup> ) =	7.3	13.9	25.7	46.0	79.8	135	222	356	358	



t° C		30	50	70	90	100	110
p (H <sup>2</sup> O + CO <sup>2</sup> ) =	6.2	30.0	120.4	414.3	731.1	1252.6	

<sup>1)</sup> Verhältnis H<sup>2</sup>O : CO<sup>2</sup> im Gasraum angenähert 1:1.

**(73) Schwefeldampfdrucke (p) von Sulfiden in mm Hg.**



t° C =	400	410	434	450	460	475	485	490
p =	1.5	2.7	11.2	31	55	170	393	510



t° C =	575	595	610	625	635	645	655	665	672	680
p =	0.75	3.5	13.5	36.3	61.0	106.5	168	251	343	518
t° C =	630	640	650	660	670	} Juza, Biltz, Z. anorg. Ch. 205, 273.				
p =	70	116	180	273	450					

S-drucke von zahlreichen Sulfiden findet man bei Britzke, Kapustinsky, Z. anorg. Ch. 194, 323; Jellinek, Zakowsky, Z. anorg. Ch. 142, 1; Jellinek, Deubel, Z. Elch. 35, 451,

<sup>1)</sup> Über die Molekelarten des Dampfes soll durch die Bezeichnung „S“ keine Aussage gemacht werden.

**(74) SO<sup>3</sup>-Drucke (p) von Sulfaten in mm Hg.**



t° C =	520	550	570	600	630	650	669	689	710	720
p =	2	6	10	26	60	107	180	316	578	736

<sup>1)</sup> Die angegebenen Werte schließen auch die Teildrucke der Dissoziationsprodukte von SO<sup>3</sup> ein.

### (75) Stickstoffdrucke in mm Hg der Rk. $\text{CaC}^2 + \text{N}^2 \rightleftharpoons \text{CaCN}^2 + \text{C}$ .

Bis 1146° ist feste Lösung von  $\text{CaCN}^2$  und  $\text{CaC}^2$  (20–95% N) Bodenkörper; oberhalb 1146° eine Schmelze.

$t^\circ \text{ C}$	= 950	1000	1050	1100	1130	1146
$p$	= 5	12	26	60	98	130
$t^\circ \text{ C}$	= 1150	1170	1200	1240		
$p$	= 135	154	183	220		

[Franck, Heimann, Zs. Elch. **33** (1927) 469; vgl. dazu Cochet, Z. angew. Ch. **44** (1931) 367.]

Das Gleichgewicht  $\text{CaO} + 2 \text{HCN} \rightleftharpoons \text{CaCN}^2 + \text{CO} + \text{H}^2$  ist untersucht worden von Franck, Heimann, Z. angew. Ch. **44** (1931) 374.

### (76) Halogendrucke

der Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide von zahlreichen Metallen sind angegeben von Jellinek und Mitarbeitern [Z. phys. Chem. **119** (1926) 161; Z. anorg. Chem. **151** (1926) 157; **175** (1929) 281]; die Daten sind meist berechnet aus den gemessenen Rkk.:



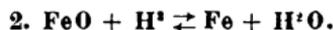
### (77) Isobaren der Gleichgewichte von Eisenoxyden mit Gemischen von $\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$ oder $\text{CO} + \text{CO}^2$ bei 1 Atm.

Angegeben sind die Zusammensetzung der Gasphase in %  $\text{H}^2$  und %  $\text{CO}$  sowie die Gleichgewichtskonstanten  $K_p = \frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{H}^2}$  und

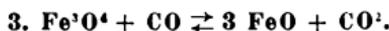
$$K_p = \frac{\text{CO}^2}{\text{CO}}.$$



$t^\circ$	= 700	800	900	1000
% $\text{H}^2$	= 40.8	25.1	15.4	9.85
$K_p$	= 1.45	2.98	5.50	9.12



$t^\circ$	= 700	800	900	1000
% $\text{H}^2$	= 62.0	57.4	53.5	50.3
$K_p$	= 0.586	0.706	0.822	0.937



$t^\circ$	= 600	700	800	900	1000	1100	1200
% $\text{CO}$	= 43.7	35.3	28.2	22.4	18.1	14.8	12.5
$K_p$	= 1.288	1.832	2.546	3.465	4.525	5.755	6.700



$t^\circ$	= 700	800	900	1000	1100	1300	
% $\text{CO}$	= 59.5	65.0	69.3	72.7	75.0	76.5	77.1
$K_p$	= 0.681	0.542	0.443	0.376	0.333	0.307	0.297

### (78) Isobaren der Rk. $2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}^2$ bei 1 und 100 Atm.

(Gichtgas-, Generatorgas-, Boudouard-Gleichgewicht.)

$t^\circ \text{ C}$	= 500	600	700	800	900	1000	1100
Vol.-% $\text{CO}$ (1 Atm.)	= 7.2	27.1	61.8	87.7	96.8	99.3	99.9
Vol.-% $\text{CO}$ (100 Atm.)	= 0	3.1	9.8	22.1	41.1	64.1	75.9

## 16. Radioaktivität<sup>1) 2)</sup>.

Von R. Swinne-Berlin-Siemensstadt.

1. Die radioaktiven Elemente. Die Eigenschaft, spontan Strahlungen (Korpuskularstrahlen:  $\alpha$ -Strahlen, positive oder negative Elektronen ( $\beta$ -Strahlen);  $\gamma$ -Strahlen) auszusenden, ist mit dem spontanen und unbeeinflussbaren Zerfall einer großen Zahl von Elementen verbunden, die sich im gesamten System der Elemente finden. Die allgemeinen Eigenschaften dieser Radioelemente wurden oben auf S. 14 behandelt, besonders in bezug auf ihren Kernaufbau und die bei dem Zerfall ausgesandten Strahlungen. Die dort gebrachte Tab. 3 (S. 17) zeigt den genetischen Zusammenhang der natürlichen Radioelemente am Ende des Systems der Elemente und ihre Gruppierung in drei Zerfallsreihen: die Uranradiumreihe, die Actiniumreihe und die Thoriumreihe. Ferner gibt die Tab. 5 (S. 29/31) einen Überblick über die künstlichen Radioelemente, die zur Zeit nur laboratoriumsmäßig hergestellt werden.

Der Abbau der natürlichen Radioelemente in diesen drei Zerfallsreihen zeigt einen gleichartigen Verlauf von den 3 Thorisotopen Io, Radioth und Radioac an. Es folgen hier in allen 3 Zerfallsreihen je 5 Radioelemente, welche einander in ihrer Stellung im System der Elemente und in der Art ihrer Strahlung völlig entsprechen, aber verschiedene Zerfallsgeschwindigkeiten aufweisen. So folgen auf die 3 sehr charakteristischen Edelgase, die Emanationen, die sog. aktiven Niederschläge, welche aus den entsprechenden A-, B- und C-Produkten bestehen. Bei den C-Produkten treten Verzweigungen in den Reihen ein, von denen allerdings nur die der Radiumreihe zu einer längeren Folge radioaktiver Produkte führt. Das Endprodukt ist überall ein Isotop des Bleis.

Von den radioaktiven Emanationen lassen sich nur von der Radiumemanation meßbare Mengen ansammeln. Thor- und Actiniumemanation sind dafür zu kurzlebig. Die maximale Menge (Gleichgewichtsbetrag) von Radon (RaEm), die sich in einem Gramm Radium ansammeln kann, beträgt 0.66 mm<sup>3</sup> (bei 0° C und 760 mm Hg). Die Kondensation tritt bei geringem Partialdruck bei -150° C, bei Atmosphärendruck bei -65° C ein. Von Körpern mit großer spezifischer Oberfläche, wie z. B. Holzkohle, und Flüssigkeiten werden die Emanationen stark absorbiert.

<sup>1)</sup> Unter Verwendung der älteren Bearbeitung von H. Geiger.

<sup>2)</sup> Schrifttum: E. Rutherford, J. Chadwick u. C. D. Ellis: Radiations from Radioactive Substances. Cambridge 1930. St. Meyer und E. Schweidler: Radioaktivität. Leipzig 1927. K. W. F. Kohlrausch: Radioaktivität in Handbuch der Experimentalphysik, 15. Leipzig 1928. G. v. Hevesy und F. Paneth: Lehrbuch der Radioaktivität. Leipzig 1931. Bericht der Internationalen Radium-Standard-Kommission: Phys. Zs. 32, S. 569, 1931. W. Bothe, St. Meyer, O. Hahn, G. Kirsch: Radioaktivität in Handbuch der Physik, 2. Aufl. 22, 1. Teil, 201/342. Berlin 1933.

Die festen Zerfallsprodukte der Emanationen setzen sich bei Gegenwart der Emanationen auf benachbarten Körpern ab und überziehen sie so mit einem aktiven Niederschlag. Die aus den Emanationen gebildeten Zerfallsprodukte tragen eine positive Ladung, so daß sie sich in elektrischen Feldern nach der Kathode hin bewegen. Dies ermöglicht so, die aktiven Niederschläge auf Drähten oder Blechen zu konzentrieren, die dann eine starke Aktivität aufweisen. Hiermit hängt die früher für erstere gebrauchte Bezeichnung „induzierte Aktivität“ zusammen.

2. Zerfallskonstante, Gleichgewicht. Die Zahl der in der Zeiteinheit zerfallenden Atome ist stets der Zahl der vorhandenen Atome proportional. Der Proportionalitätsfaktor, der für alle radioaktiven Elemente verschiedene Werte hat, gibt ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der der Zerfall vor sich geht, und wird als Zerfallskonstante bezeichnet. Ist also  $n$  die Zahl der in der Einheit der Zeit zerfallenden Atome und  $N_t$  die Zahl der zur Zeit  $t$  noch nicht umgewandelten Atome, so ist die Zerfallskonstante  $\lambda$  definiert durch die Gleichung

$$n = \frac{d N_t}{d t} = - \lambda N_t \dots \dots \dots (1)$$

Die Zerfallsgeschwindigkeit eines Elements kann auch durch die Halbwertszeit bestimmt werden, d. h. durch die Zeit, in welcher sich gerade die Hälfte der Atome umgewandelt hat, bzw. die Aktivität auf den halben ursprünglichen Wert gefallen ist. Halbwertszeit  $T$  und Zerfallskonstante  $\lambda$  sind durch die Gleichung:

$$\lambda T = \ln 2 = 0.693 \dots \dots \dots (2)$$

miteinander verbunden. Der Definitionsgleichung für die Zerfallskonstante  $\lambda$  entspricht das exponentielle Abfallsgesetz:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \dots \dots \dots (3)$$

falls  $N_0$  die Zahl der Atome zur Zeit  $t = 0$  ist.

Gleichung (3) besagt, daß sich die Zahl der Atome eines einheitlichen radioaktiven Elements und damit auch die Intensität seiner Strahlung in gleichen Zeiten stets um denselben Bruchteil verringert. Nimmt z. B. die Zahl der Atome oder die Strahlung eines Elements in einer Stunde auf die Hälfte ab, so fällt sie in der nächsten auf  $\frac{1}{4}$  in der dritten auf  $\frac{1}{8}$  des Anfangswertes usw. Bei dem relativ langlebigen Radium würden 1590 Jahre verstreichen, bis es zur Hälfte abgeklungen ist. Vgl. auch die Tab. 1 über den Abfall von Rn (Ra Em).

Zwei oder mehrere einander folgende radioaktive Elemente mit den Zerfallskonstanten  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$  befinden sich dann im radioaktiven Gleichgewicht, wenn von jedem Element dieselbe Anzahl von Atomen in der Zeiteinheit zerfällt. Im Gleichgewichtszustand ist also

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 = \dots \dots \dots (4)$$

wobei  $N_1, N_2, N_3, \dots$  die Zahlen der vorhandenen Atome bedeuten. Von jedem Element zerfallen also in der Sekunde ebenso viele Atome, wie ihm von dem vorhergehenden neu zugeführt werden. Typische

Tabelle 1. Abfall des Radons.  $\lambda = 0.1812$  (Tag)<sup>-1</sup>.

Zeit (Std.)	$e^{-\lambda t}$	Zeit (Std.)	$e^{-\lambda t}$	Zeit (Tage)	$e^{-\lambda t}$	Zeit (Tage)	$e^{-\lambda t}$
1	2	1	2	1	2	1	2
1	0.9925	13	0.9064	1	0.8343	13	0.0948
2	0.9850	14	0.8996	2	0.6960	14	0.0791
3	0.9776	15	0.8929	3	0.5806	15	0.0660
4	0.9703	16	0.8861	4	0.4844	16	0.0550
5	0.9629	17	0.8795	5	0.4041	17	0.0459
6	0.9557	18	0.8729	6	0.3371	18	0.0383
7	0.9485	19	0.8662	7	0.2812	19	0.0320
8	0.9413	20	0.8597	8	0.2346	20	0.0267
9	0.9343	21	0.8533	9	0.1957	21	0.0222
10	0.9272	22	0.8468	10	0.1633	22	0.0186
11	0.9203	23	0.8405	11	0.1362	23	0.0155
12	0.9134	24	0.8343	12	0.1136	24	0.0129

(Um den Abfall nach einer beliebigen Zeit, z. B. 5 Tagen und 3 Stunden zu finden, addiere man die Logarithmen der 5 Tagen und 3 Stunden entsprechenden Werte in Spalte 2 und delogarithmiere).

Beispiele von Gleichgewichtszuständen sind die radioaktiven Mineralien, z. B. Pechblende, in der sich das Radium mit all seinen Zerfallsprodukten im Gleichgewicht mit dem Uran befindet. Stört man das radioaktive Gleichgewicht, indem man etwa aus dem Mineral ein Element der Zerfallsreihe abtrennt, so stellt es sich allmählich von selbst wieder ein. Wie lange dies dauert, hängt von der Lebensdauer dieses und der folgenden Elemente ab. Die beim Gleichgewichtszustand vorhandenen Mengen der einzelnen radioaktiven Elemente verhalten sich umgekehrt wie die Zerfallskonstanten, was unmittelbar aus obiger Gleichung folgt. Pechblende z. B. enthält stets je Gramm Uran  $8.4 \times 10^{-7}$  g Radium als Gleichgewichtsbetrag.

8. Aktivitätskurven allgemeiner Form. Durch den Zerfall eines Elements B bilde sich ein zweites radioaktives Element C;  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  seien die Zerfallskonstanten, P und Q bzw.  $P_0$  und  $Q_0$  die Atomzahlen der beiden Elemente zur Zeit t bzw. zur Zeit  $t_0$ . Ist anfänglich, also zur Zeit  $t = 0$ , nur B, aber kein C vorhanden, so gilt:

$$P = P_0 e^{-\lambda_1 t} \text{ und } Q = \frac{\lambda_1 P_0}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \dots (5)$$

Ist andererseits zur Zeit  $t = 0$  C bereits im Gleichgewicht mit B, d. h. also  $\lambda_1 P_0 = \lambda_2 Q_0$ , so gilt:

$$P = P_0 e^{-\lambda_1 t} \text{ und } Q = \frac{\lambda_1 P_0}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} e^{-\lambda_2 t}) \dots (6)$$

Da die Aktivität stets der Zahl der Atome proportional ist, so geben obige Gleichungen die zeitliche Änderung der Strahlung wieder. Je nachdem man nur die Strahlen von B oder C oder die beiden zusammen im Meßinstrument zur Geltung kommen läßt, ist die zeitliche Änderung der Aktivität durch  $k_1 P$  bzw.  $k_2 Q$  bzw.  $k_1 P + k_2 Q$  gegeben. Die Faktoren  $k_1, k_2$  hängen von der Versuchs-

anordnung ab. Die beiden für Q geltenden Gleichungen sind in Fig. 1 veranschaulicht für den speziellen Fall des aktiven Niederschlags der Actiniumemanation, wenn nur die  $\alpha$ -Strahlen von Actinium C zur Messung gelangen. Kurve I entspricht dem Fall,

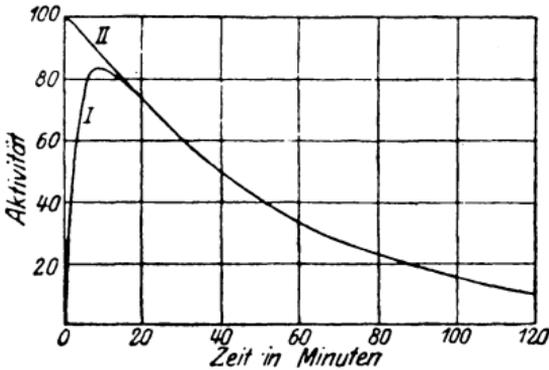


Fig. 1.

daß anfänglich nur Actinium B, aber kein C vorhanden ist (kurze Exposition), während bei Kurve II sich B und C schon zu Beginn im Gleichgewicht befinden (lange Exposition), vgl. Tab. 2.

Tabelle 2. Abfall der aktiven Niederschläge  
(nach langer Exposition in der betreffenden Emanation).

von Radon ( $\alpha$ -Str. v. RaC)		von Actinon ( $\alpha$ -Str. v. AcC)		von Thoron ( $\alpha$ -Str. v. ThC)	
Zeit (Minuten)	Aktivität	Zeit (Minuten)	Aktivität	Zeit (Stunden)	Aktivität
0	100	0	100	0	100
10	98.2	10	87.6	2	94.3
20	91.5	20	72.5	4	84.4
30	81.7	30	59.8	6	74.4
40	70.8	40	49.4	8	66.4
50	60.1	50	40.8	10	57.4
60	50.3	60	33.7	12	50.4
70	41.5	70	27.8	14	44.2
80	33.9	80	23.0	16	38.8
90	27.5	90	18.9	18	34.0
100	22.2	100	15.1	20	29.9
110	17.7	110	12.9	22	26.2
120	14.2	120	10.6	24	23.0
130	11.2	130	8.8	26	20.2
140	8.9	140	7.2	28	17.7
150	7.0	150	6.0	30	15.5
160	5.5	160	4.9	32	13.6
170	4.4	170	4.1	34	11.9
180	3.4	180	3.4	36	10.5

Gleichung (6) vereinfacht sich wesentlich, wenn das erste Element sehr langlebig gegen das zweite ist. Der Anstieg der Aktivität I des zweiten ist dann gegeben durch:

$$I = I_{\infty} (1 - e^{-\lambda t}) \dots \dots \dots (7)$$

$I_{\infty}$  ist die sog. Gleichgewichtsaktivität, der sich das zweite Element asymptotisch nähert. Nach dieser Gleichung erfolgt beispielsweise die Nachbildung von Rn aus emanationsfreiem Radium (Werte von  $e^{-\lambda t}$  für Rn vgl. Tab. 1, S. 267). Der zeitliche Verlauf dieses Anstiegs ist das Spiegelbild des Abfalls einer abgetrennten Menge Rn mit der Aktivität  $I_{\infty}$ .

4. Radioaktive ionometrische Meßmethoden<sup>1)</sup>. Von den verschiedenen Wirkungen der radioaktiven Elemente kommt für ihre quantitative Untersuchung am ersten die Bildung elektrischer Träger, Ionen, in Gasen, speziell Luft, in Frage. Denn die Anzahl der von den radioaktiven Strahlen gebildeten Ionen ist proportional der Menge des radioaktiven Strahlers (bei Berücksichtigung der Strahlenabsorption im Strahler). Bei einer solchen Ionisierungsmessung muß beachtet werden, daß sämtliche durch die Strahlung erzeugten Ionen gemessen werden („Sättigungsstrom“, erzielt durch genügend hohe Spannungen zum Transport aller Ionen.)

Zu solchen Ionisierungsmessungen werden gewöhnlich Elektroskope oder Elektrometer in Verbindung mit einer Ionisierungskammer verwendet. Über eine einfache Ausführungsform vgl. Chem.-Kal. 1934 III, S. 231, Fig. 2. Bringt man nun ein radioaktives Präparat in die Nähe, so wird das aufgeladene Elektrometer (oder Elektroskop) je nach der Stärke des Präparates langsamer oder schneller in seine Ruhelage gelangen. Um auch die leicht absorbierbaren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen messen zu können, wird in eine Wand der Ionisierungskammer, die den Strahlen des radioaktiven Präparats ausgesetzt wird, ein Fenster geschnitten, das mit dünnster Aluminiumfolie überzogen ist, so daß die Strahlen des Präparats hier eintreten können. Man mißt mit einer Stoppuhr die Zeit, die das Elektrometer (oder Elektroskop) braucht, um sich um einen bestimmten Betrag zu entladen. Auch bei Abwesenheit aller radioaktiven Präparate entlädt sich das Elektrometer langsam. Diese natürliche Zerstreung, welche durch den radioaktiven Gehalt der Luft und der Erdoberfläche, sowie durch die durchdringende Höhenstrahlung bedingt ist, ist stets zu berücksichtigen.

Bei allen Arbeiten mit radioaktiven Substanzen ist größte Vorsicht geboten, die Arbeitsräume nicht zu infizieren. Man lasse

<sup>1)</sup> Viele experimentelle Einzelheiten in den Seite 265 genannten Werken. Siehe ferner: H. Geiger und M. Makower: Meßmethoden auf dem Gebiet der Radioaktivität. Braunschweig 1920. St. Meyer: Die radioaktiven Substanzen. In Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Lief. 209. Berlin und Wien 1926. W. Bothe und F. Paneth: Messungen auf dem Gebiete der Radioaktivität. In Ostwald-Luther: Hand- und Hilfsbuch. Leipzig 1931.

niemals Radium- oder Mesothorpräparate offen im Zimmer stehen, sondern halte sie stets unter luftdichtem Verschuß. Auch führe man keine chemische Arbeiten mit radioaktiven Körpern in demselben Zimmer aus, in dem die Meßinstrumente stehen. Sind die Arbeitsräume einmal durch radioaktive Emanationen bzw. deren Zerfallsprodukte infiziert, so sind elektroskopische Messungen kaum mehr möglich, auch läßt sich schwer Abhilfe schaffen.

5. Radium-Normalen. Zur Gehaltsbestimmung größerer Präparate benötigt man Radium-Normalen, das sind mesothorfreie Präparate von genau bekanntem Radiumgehalt, deren Strahlung sich im Laufe der Zeit nicht mehr ändert, als dem Abfall des Radiums selbst entspricht ( $0.4\%$  je Jahr). Im Jahre 1912 wurden in Paris und unabhängig in Wien je eine Radiumnormale hergestellt, bei denen die Reinheit des mesothorfreien Salzes durch Atomgewichtsbestimmung gewährleistet war. Die Normale des deutschen Reiches ist an die Wiener und Pariser Normalen angeschlossen und wird von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg aufbewahrt. Der Gehalt dieser Normale beträgt  $19.5$  mg Radiumchlorid. Auf Antrag werden von der Reichsanstalt andere Präparate mit dieser Normale verglichen, so daß sie als sekundäre Normalen Verwendung finden können. Es ist nicht erforderlich, daß solche sekundäre Normalen ein völlig reines Radiumsalz enthalten, nur muß dasselbe frei von Mesothor sein; auch sollen die Dimensionen der Normale eine Länge von  $2$  cm und einen Durchmesser von  $0.5$  cm nicht überschreiten. Radiumnormalen, die etwa  $1-2$  mg Radium enthalten, sind für viele Zwecke bereits ausreichend.

Zur Messung schwacher Präparate, vor allem zur Bestimmung des Gehalts von Quellwasser, benötigt man meist Radiumnormallösungen von der Größenordnung  $10^{-6}$  mg Radium. Solche Lösungen stellt man sich in der Weise her, daß man ein Salz von genau bekanntem Radiumgehalt in Wasser löst und die Lösung entsprechend unterteilt. Normallösungen der obigen Größenordnung, welche in dieser Weise hergestellt sind, werden von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg ausgegeben. (Über einen anderen Weg vgl. 8.)

Zur Bestimmung der Aktivität von radioaktiven Salzen oder Mineralien benutzt man eine Uran-Normale, die aus einer flachen, mit schwarzem Uranoxyd gefüllten Schale besteht. Die Schichtdicke ist ohne erheblichen Einfluß und betrage etwa  $1$  mm. Man bezieht die  $\alpha$ -Aktivität der unbekannt Substanz entweder direkt auf die Flächeneinheit der Uran-Normale, oder man rechnet auf Stromeinheiten um, indem man den Ionisationsstrom von  $1$  cm<sup>2</sup> U<sup>3</sup>O<sup>8</sup> in dicker Schicht gleich  $5.79 \cdot 10^{-18}$  Ampere setzt.

6. Gehaltsbestimmung von Radiumpräparaten. Die Methode beruht auf dem Vergleich der  $\gamma$ -Strahlung des Präparats mit der einer Radium-Normalen (vgl. 5.) und ist anwendbar aus stark konzentrierte Präparate von mindestens  $\frac{1}{10}$  mg Radiumgehalt.

Hauptvorteil der Methode ist, daß die das Radiumsalz enthaltenden Röhrcn nicht geöffnet zu werden brauchen. Die Ionisierungskammer muß von einem mindestens 5 mm starken Bleiblech allseitig umgeben sein, damit nur  $\gamma$ -Strahlen eintreten können. Man bringt das zu messende Präparat in einen geeigneten Abstand von der Ionisierungskammer und bestimmt den Abfall des Elektroskops nach Ziffer 4; sodann verfährt man mit der Normalen in derselben Weise. Beträgt der Abfall bei dem Präparat  $D_1$  Teilstriche je Minute, der der Normalen  $D_2$ , und der ohne Präparat (nat. Zerstr.)  $D_3$  Teilstriche je Minute, so ist der Gehalt des Präparats gleich  $N \frac{D_1 - D_2}{D_2 - D_3}$ , wenn unter  $N$  der Radlumelementgehalt der Normalen verstanden wird. Da die  $\gamma$ -Strahlung nicht vom Radium selbst, sondern von Radium C ausgeht, muß dieses im Gleichgewichtsbetrag vorhanden sein, d. h. das Präparat muß mindestens 5 Wochen vor der Messung luftdicht eingeschlossen werden.

Zur Angabe der Menge eines beliebigen Radioelements dient als Einheit deren Gleichwert zur Gewichtseinheit von Ra, gemessen durch die Strahlungswirkungen oder durch die Zahl der in der Zeiteinheit zerfallenden Atome. Letztere beträgt bei 1 Curie Ra (ohne Zerfallsprodukte)  $3.7 \cdot 10^{10}$   $\alpha$ -Teilchen in der Sekunde.

7. Gehaltsbestimmung von Mesothorpräparaten. Die  $\gamma$ -Strahlung eines Mesothorpräparates rührt sowohl von Mesothor 2, wie von Thor C'' her; ihre  $\gamma$ -Strahlen besitzen andere Absorptionskoeffizienten, als die von Radium C. Frisch hergestellte Mesothorpräparate nehmen infolge der Bildung von Thor C'' zunächst für einige Jahre an Aktivität zu, fallen dann aber mit der Halbwertsperiode von 6,7 Jahren ab. Der genaue zeitliche Verlauf der Strahlung läßt sich nicht angeben, da technischen Mesothorpräparaten stets das im Ausgangsmaterial vorhandene Isotope Radium beigelegt ist, das die Aktivitätskurve stark beeinflusst. Daher versteht man also unter 1 mg Mesothor diejenige Menge, die bei Einschaltung einer 5 mm dicken Bleiplatte dieselbe  $\gamma$ -Strahlung aufweist wie 1 mg Radium im Gleichgewicht mit Ra C.

Der einfachste Weg, einen etwaigen Gehalt von Mesothor in Radium festzustellen, besteht darin, das Präparat mehrmals, etwa in jährlichen Intervallen, zu messen, und so die Konstanz der Strahlung zu prüfen. Die Anwesenheit von Mesothor würde sich durch Änderung der Strahlung bemerkbar machen.

8. Bestimmung des Emanationsgehalts von Quellwasser. Die Methode beruht auf dem Vergleich der  $\alpha$ -Strahlung des in dem Quellwasser enthaltenen Radons (Ra Emanation) mit der einer Radiumnormallösung (vgl. 5). Als Maßeinheit für Radonmengen dient das Curie, das als diejenige Radonmenge definiert ist, die sich mit einem Gramm Radium im Gleichgewicht befindet. Da bei der Messung von radioaktiven Quellwassern diese Einheit viel zu groß wäre, hat man in der Bäder-

praxis für  $10^{-10}$  Curie im Liter Wasser einen eigenen Namen nämlich Eman gewählt. Die früher viel gebrauchte Mache-Einheit ist eine durch die Ionisationsstromstärke definierte Größe und entspricht  $3.64$  Eman.

Die vielen für Radonmessungen konstruierten Elektroskope (Fontaktoskop, Fontaktometer, Emanometer) enthalten eine Ionisierungskammer von mindestens einem Liter Inhalt zur Aufnahme von Rn. Eine zentrale Elektrode führt isoliert und luftdicht durch das Gehäuse zum Elektroskop. Die Überführung von Rn in die Ionisierungskammer erfolgt entweder durch Kochen der Rn-haltigen Lösung oder einfacher dadurch, daß man einen Luftstrom durch sie perlen läßt, der Rn mitnimmt, gegebenenfalls nur durch mehrere Minuten langes kräftiges Schütteln der Lösung. Mit den Messungen beginnt man drei Stunden später, da sich erst dann zwischen Rn und seinen Zerfallsprodukten radioaktives Gleichgewicht eingestellt hat. Sofort nach Beendigung der Messung entfernt man alles Rn aus der Ionisierungskammer und führt dann das Rn einer Ra-Normallösung in eben derselben Weise ein. Die Normallösung muß mindestens 5 Wochen luftdicht verschlossen gestanden haben, damit sich Rn bis zum Gleichgewichtsbetrag hat ansammeln können. Ein anderer Meßweg: Man kocht die Lösung, um alles Rn auszutreiben, und schließt sie dann luftdicht ab. Auf Grund der bekannten Kurve für die Nachbildung von Rn kennt man die Rn-Menge, welche zu einer beliebigen Zeit nach dem Kochen in der Lösung vorhanden ist (vgl. 3, Gleichung 7 und Tabelle 1, S. 267). Die Berechnung des Gehalts erfolgt analog wie in Ziffer 6 angegeben; gegebenenfalls ist beim Gehalt N der Normallösung zu berücksichtigen, daß zur Zeit der Messung die Emanation sich noch nicht im Gleichgewicht mit dem Radium befand.

Das Radiumgehalt von Mineralien kann in derselben Weise bestimmt werden, sobald man das Mineral in Lösung gebracht hat. Pechblende von genau bekanntem Urangehalt kann man sogar zur Herstellung von Normallösungen verwenden, da in Pechblende je Gramm Uran  $3.4 \cdot 10^{-4}$  mg Radium enthalten sind.

9. Gehaltsbestimmung von Poloniumpräparaten. Po (RaF) ist (von einer schwachen  $\gamma$ -Strahlung abgesehen) wesentlich ein  $\alpha$ -Strahler. 1 Curie Po ist die mit 1 g Ra im radioaktiven Gleichgewicht stehende Menge Po, nämlich  $2.24 \cdot 10^{-4}$  g.

Reines Po ist nur begrenzt haltbar, da seine Halbwertszeit 140 Tage beträgt. Im Gleichgewicht mit seinen Mutterelementen Ra D und Ra F zerfällt es langsam mit der Halbwertszeit von Ra D (gleich 22 Jahren).

Bei starken Po-Präparaten macht die Erreichung des Sättigungsstromes Schwierigkeiten. Gewöhnlich wird Po auf einem Blech oder dgl. niedergeschlagen verwendet, so daß seine  $\alpha$ -Strahlung einseitig gerichtet ist. 1 E.S.E. des Sättigungsstromes aus einseitiger  $\alpha$ -Strahlung von Po entspricht  $1.68 \cdot 10^{-10}$  g Po oder  $0.75 \cdot 10^{-6}$  Curie Po.

10. **Radioaktive Indikatoren**<sup>1)</sup>. Die außerordentliche Empfindlichkeit der Bestimmung der Radioelemente durch die ausgesandten Strahlungen gestattet die Isotopie, welche diese Elemente mit einzelnen gewöhnlichen aufweisen, zu verwenden, um das Verhalten der letzteren in äußerst kleinen Mengen oder Konzentrationen durch die Beimischung eines radioaktiven Isotops als „Indikator“ zu untersuchen (G. v. Hevesy und F. Paneth, 1913). Als solche kommen bei Verwendung natürlicher Radioelemente praktisch in Frage bei Tl: AcC''; Pb: RaB, RaD, ThB, AcB; Bi: RaC, RaE, ThC, AcC; Th: UX<sup>1</sup>, RdAc. Durch die 1934 erfolgte Entdeckung der künstlichen, sich über das ganze System der Elemente erstreckenden Radioelemente dürfte in der Zukunft die Verwendung radioaktiver Indikatoren bedeutend zunehmen.

Als solche Indikatoren sind oft sehr kurzlebige Radioelemente wegen zu schneller Änderung ihrer Aktivität während der Versuchsdauer und langlebige wegen ihrer Kostspieligkeit nicht geeignet. Die passende Auswahl des radioaktiven Indikators wird durch den Anwendungszweck und die Versuchsdauer mit Rücksicht auf die bequeme Meßbarkeit der Aktivität bestimmt.

Man kann folgende Anwendungsgebiete der radioaktiven Indikatoren unterscheiden:

a) Untersuchung des Verhaltens eines Elements in äußerst geringen Konzentrationen durch Verwendung eines mit diesem Element isotypen radioaktiven. So konnten die Mitreiß-Erscheinungen bei analytischen Fällungsreaktionen an geringsten radioaktiven Stoffmengen untersucht werden, z. B. bei Pb und Bi; auch kann das Zurückhalten von Stoffspuren durch Filter, Pipetten usw. radioaktiv leicht genau geprüft werden. So konnten noch die spurenweise erfolgenden Abscheidungen von Metallen bei der Elektrolyse vor Erreichung der entsprechenden Zersetzungsspannung studiert werden. Auf diesem Wege konnte auch die Existenz flüchtiger Pb (ThB)-, Bi (ThC)- und Po (RaC)-Hydride nachgewiesen werden. Mit Hilfe des durch Neutronen erzeugten Radiogoldes als Indikator gelang der Nachweis, daß die Ausnutzung der verschiedenen Reduzierbarkeit von Au und Pt zu ihrer quantitativen Trennung nur unter besonderen Maßnahmen gelingt.

b) Zur quantitativen Bestimmung eines sehr kleinen Bruchteils wägbarer Mengen eines gewöhnlichen Elements wird diesem vorher eine geeignete Menge eines radioaktiven Isotops zugesetzt. Als Beispiel sei die Bestimmung der Löslichkeit von schwerlöslichen Salzen, wie PbCrO<sub>4</sub>, bei Zimmertemperatur mittels ThB, genannt. Bei physiologischen Untersuchungen konnte z. B. das Verhalten von Bi gegenüber verschiedenen tierischen Organen

<sup>1)</sup> F. Paneth und W. Bothe: Radioaktive Indikatoren. Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie 2. Bd. 2, 2. Hälfte, S. 1027/47. Berlin und Leipzig 1925. Kurze Zusammenstellung: F. Paneth: Zeitschr. f. angew. Chemie 42 (1929) 189.

an RaE studiert werden. Auch konnten die Abscheidungsarten kleinster Stoffmengen mit und an makroskopischen Niederschlägen näher untersucht werden zwecks Unterscheidung zwischen Einbau unter Bildung echter Mischkristalle und adsorptiver Anlagerung; Pb z. B. wird mischkristallähnlich in die Gitter von NaCl und KCl eingebaut.

Man kann übrigens das Indikatorverfahren auch auf Elemente ohne radioaktive Isotope anwenden, falls jene mit einem Radioelement schwer lösliche Verbindungen bilden (radiometrische Mikroanalyse, z. B. von N in organischen Geweben, nach R. Ehrenberg).

c) Zur Untersuchung des Platzwechsels zwischen chemisch gleichartigen Ionen können Radioelemente dienen, welche durch ihre Radioaktivität gegenüber ihren inaktiven Isotopen ausgezeichnet sind. So ergab sich ein intermolekularer Atomaustausch bei Vorhandensein einer elektrolytischen Dissoziation, z. B. von Pb-Chlorid und Pb-Nitrat, nicht aber bei undissozierbaren Verbindungen, wie z. B. bei Tetraphenylblei, mit Pb-Chlorid in Pyridin (Indikator: ThB). Es kann so auch die Größe der Oberfläche adsorbierender Pulver und die Änderung der Oberflächenentwicklung bestimmt werden, z. B. von  $\text{PbSO}_4$ -Pulver in einer gesättigten Lösung von  $\text{PbSO}_4$  (mit ThB). Des weiteren der Platzwechsel von  $\text{Pb}^{++}$  in  $\text{PbCl}_2^+$  fest), zwischen geschmolzenem Pb und geschmolzenem  $\text{PbCl}_2^+$ , PbO oder PbS und vieles mehr.

11. Radioaktive Verfahren in der Chemie usw.<sup>1)</sup> In den letzten Jahren hat die Anwendung radioaktiver chemischer Verfahren auf chemische, physikalisch-chemische und technische Fragen zugenommen. So wurde die Adsorption an Aktivkohlen mittels Rn (bis zu  $10^{-9}$  mg) untersucht (Oberflächenbestimmung, Porenbildung nach P. M. Wolf und Riehl). Die absolute und aktive Oberfläche von Metallen wurde so von O. Erbacher bestimmt, z. B. mit ThC. Die Korngrenzen und Schlackeneinschlüsse bei Metallen hat G. Tammann mit ThB sichtbar gemacht. Die Oberflächenänderung von Niederschlägen, die Stabilität verschiedenwertiger und auf verschiedene Weise hergestellter Metalloxydhydrogele (z. B. von Fe und von Th), sowie die Beschaffenheit von Gläsern verschiedener Zusammensetzung kann an dem Wechsel ihres Emaniervermögens verfolgt werden (O. Hahn). Die Oberfläche von Glasgrießen kann mit dem Emanierverfahren bestimmt werden, dgl. die Glasoberfläche bei Glasauslaugversuchen. Dieses Verfahren ist auch von der Metallkunde anwendbar.

<sup>1)</sup> H. Käding und N. Riehl, *Angew. Chemie* 47 (1934) 263.

## 17. Kolloidchemie.

Von Dr. D. Deutsch† und Dr. G. Lindau, Dresden.

Kolloidchemie ist der Teil der physikalischen Chemie, der sich mit dem Kolloidzustand befaßt <sup>1)</sup> (*κόλλα* = der Leim s. weiter unten).

### I. Der kolloide Zustand.

Kolloid ist ein Verteilungszustand der Materie, in dem der Durchmesser der Einzelteilchen von der Größenordnung  $1\text{ m}\mu - 500\text{ m}\mu$  ist ( $\text{m}\mu = 10^{-6}\text{ mm}$ ).

Im Gegensatz zu echten Lösungen sind die kolloiden Systeme als zweiphasig anzusehen. Man bezeichnet die kolloide Phase als die disperse, die zweite Phase, in der sie verteilt ist, als Dispersionsmittel. Je nach dem Aggregatzustand der beiden Phasen erhält man verschiedene Typen von Systemen, die alle bekannt, jedoch in verschiedenem Grade untersucht sind.

Eine besondere Klasse kolloider Gebilde stellen die Gele dar, die aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase bestehen, die in einer halbfesten oder festen Phase verteilt ist, doch so, daß jene

<sup>1)</sup> Zu eingehendem Studium sind folgende Werke zu empfehlen: R. Zsigmondy, Kolloidchemie. Leipzig: Spamer 1925. 500 S. — H. Freundlich, Kapillarchemie. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft, 2 Bände, I. 1930. 566 S.; II. 1932. 955 S.; — H. Freundlich, Grundzüge der Kolloidlehre. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1924. 157 S. — The Svedberg, Kolloidchemie. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1925. 261 S. — Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimension. Dresden: Steinkopff 1927. 325 S. — Wo. Ostwald, Kolloidchemie I. Dresden: Steinkopff 1923. 329 S. — Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden. I. Dresden: Steinkopff 1924. 556 S. — A. v. Buzágh, Kolloidik. Dresden: Steinkopff 1936. 323 S. — R. E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie. Dresden: Steinkopff 1932. 1085 S. — H. Bechhold, Die Kolloide in Biologie und Medizin. Dresden: Steinkopff 1929. 586 S. — Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch. Akad. Verlagsges. Leipzig 1935. — R. Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. Leipzig: Engelmann 1926. 955 S. — P. Ehrenberg, Die Bodenkolloide. Dresden: Steinkopff 1922. 717 S. — G. Wiegner, Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung. Dresden: Steinkopff 1931. 98 S. — L. Michaelis und P. Rona, Praktikum der physikalischen Chemie, insbesondere der Kolloidchemie. Berlin: Julius Springer 1930. 253 S. — F. v. Hahn, Dispersoidanalyse. Dresden: Steinkopff 1928. 553 S. — L. Lichtwitz, R. E. Liesegang, K. Spiro, Medizinische Kolloidlehre. Dresden: Steinkopff 1935. — Meyer und Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1930. — Hess, Die Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter, Leipzig 1928. — Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Zellulose. Berlin: Julius Springer 1932. — A. Lumière, Krankheit, Leben und Tod als Kolloiderscheinungen. Stuttgart: Francksche Verlagsanstalt.

Tabelle 79.

Disperse Phase	Dispersionsmittel	Typ des kolloiden Systems
gasförmig	gasförmig	—
	flüssig	Gassol, Schaum
	fest	festes Gassol, fester Schaum
flüssig	gasförmig	Nebel
	flüssig	Emulsion, Emulsoid
	fest	feste Emulsion
fest	gasförmig	Rauch
	flüssig	Sol, Suspensoid
	fest	festes Sol

das System in Form kapillarer Fäden oder wabiger Strukturen durchsetzt (Gelatinegel, wässriges Silikagel, Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>-Gallerten). Handelt es sich im besonderen um eine gasförmige „disperse Phase“ in einem festen Dispersionsmittel, so spricht man von Xerogelen, z. B. Silikagel, Aktivkohle. Zu unterscheiden von den eigentlichen Gelen sind die Koagele (s. S. 277).

Die Abgrenzung des kolloiden Zustandes ist nicht frei von einer gewissen Willkür, daher ist es zuweilen schwierig, ihn von den Grenzgebieten molekular-disperser Systeme einerseits und Suspensionen andererseits zu trennen.

Viele Naturstoffe (Eiweißstoffe, Zellulose, Kautschuk) und synthetische Produkte (Farbstoffe, synthetische Kautschukkohlenwasserstoffe) bestehen aus *Molekülen* kolloider Dimensionen und wären daher in Lösung als echte Lösungen anzusehen. Wegen ihrer typischen Ähnlichkeit mit wirklichen Kolloiden hat man das Recht, sie unter die echten Kolloide zu rechnen. Von diesen Molekülkolloiden durchläuft man das ganze Gebiet abnehmender Molekülgrößen bis herab zu den kleinmolekularen Systemen. In das Übergangsgebiet fallen die *Eukolloide* (Staudinger) und die *Semikolloide*. Nach der anderen Seite zunehmender Teilchengrößen schließen sich die groben *Suspensionen* und *Emulsionen* an, die ebenfalls so viele Gemeinsamkeit mit den echten Kolloiden aufweisen, daß man sie häufig als makroskopische Modellsysteme für echte Kolloide verwendet hat. Es gibt auch eindimensionale Kolloide mit Teilchen, die nur in einer Dimension in das kolloide Gebiet fallen, z. B. den zu den Tonen gehörigen Bentonit mit Teilchen von mikroskopischer Länge und submikronischer Dicke. Erwähnt seien endlich solche Systeme, bei denen ein echt gelöster kleinmolekularer Anteil in einem Lösungsgleichgewicht mit kolloiden Teilchen steht. Ein derartiges Gleichgewicht liegt z. B. im Vanadinpentoxydsol vor. Durch Verdünnen oder kontinuierliches Entfernen des echtgelösten Anteils lassen sich derartige Sole in echte Lösungen überführen (Semikolloide).

## 2. Eigenschaften der Kolloide.

Die Eigenschaften der Kolloide sind bedingt durch die Beschaffenheit der Einzelteilchen und der Teilchengrenzflächen.

### a) Eigenschaften der Teilchen.

Die Teilchen können entweder Einzelmoleküle kolloider Dimensionen sein oder Aggregate aus vielen kleineren Molekeln. Letztere bestehen nur selten in ihrer Gesamtheit aus einer und derselben Molekelart. Meist bedingt die Art der Entstehung der Systeme, daß die Oberfläche der Teilchen in ihrer Zusammensetzung von der Masse der Teilchen abweicht. So enthalten Au- und Pt-Sole in geringer Menge oxydische oder andere komplexe Verbindungen, die die kolloiden Eigenschaften der Systeme wesentlich bedingen. Das Einzelteilchen, das ohne innere Diskontinuität aus der Materie der kolloiden Phase besteht, heißt *Primärteilchen*. Treten mehrere solcher Teilchen zu Aggregaten zusammen, so entstehen zunächst *Sekundärteilchen*, geht die Aggregierung bis zur Bildung makroskopischer Flocken weiter, die sich aus dem Dispersionsmittel ausscheiden, so entsteht ein *Koagel*.

Formart der Teilchen: Die am besten untersuchten Systeme sind die Suspensoide und die Emulsoide, in denen die disperse Phase fest bzw. flüssig, das Dispersionsmittel flüssig ist.

Graham, der (1861) diejenigen Stoffe als leimähnliche Stoffe) Kolloide, bezeichnete, die ähnlich wie Leim (griechisch *κόλλα*, in Lösung gehen und durch Pergament nicht hindurchwandern (s. a. S. 293), sah den amorphen Zustand als eine allgemeine Eigenschaft dieser Stoffe an. Er bezeichnete deshalb die echtlöslichen Stoffe im Gegensatz zu den Kolloiden als Krystalloide. Auch nach unserem heutigen Wissen sind viele Kolloidteilchen amorph, so in erster Reihe die flüssigen und gasförmigen, aber auch unter den festen gibt es amorphe Teilchen. Jedoch kann man den amorphen Zustand nicht mehr als allgemeines Charakteristikum des Kolloidzustandes ansehen, da das Debye-Scherrersche Röntgenverfahren in vielen Fällen eine Krystallstruktur der Kolloidteilchen aufgedeckt hat, so z. B. bei Gold-, gealterten Eisenoxysolen, bei Zellulose und Kollagen. In manchen Fällen, wie bei einigen Seifen, Lecithin sind die Moleküle in den Teilchen ähnlich geordnet wie in den flüssigen Krystallen. Bei kolloidchemischen Vorgängen kommt auch eine Änderung des Aggregatzustandes vor, so geht Kautschuk bei der Dehnung aus dem amorphen in den kristallinen Zustand über, beim „Schmelzen“ der Gelatinegallerten verschwindet die Struktur.

Bei Molekülkolloiden kann von einer Formart der Teilchen sinngemäß nicht gesprochen werden.

Größe der Teilchen: Eine Übersicht über die Teilchengrößen kolloider und angrenzender Systeme und die damit zusammenhängenden Eigenschaften gibt Tabelle 80.

Tabelle 80. (Nach Freundlich.)

0,1 $m\mu$	1 $m\mu$	10 $m\mu$	100 $m\mu$	1 $\mu$	10 $\mu$	100 $\mu$	1 mm
Amikronen, ultra- mikr. nicht sichtbar				Submikronen, ultra- mikr. sichtbar			
				Mikronen (mikroskopisches Gebiet)			
Teilchen zeigen Brownsche Bewegung						Keine sichtbare Brownsche Bewegung	
Teilchen passieren feinste Ultrafilter		Teilchen passieren ein gewöhnliches Papierfilter		Teilchen werden durch gewöhnliches Papier- filter zurückgehalten			
Wahre Lösungen		Kolloide Lösungen		Emulsionen und Suspen- sionen			

Kolloide mit einheitlicher Teilchengröße nennt man *homodispers* (monodispers) im Gegensatz zu den *heterodispersen* (polydispersen), die verschieden große Teilchen enthalten. Teilchen von der Größenordnung unterhalb der der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes (etwa 1  $m\mu$ —200  $m\mu$ ) haben die Eigenschaft, Licht seitlich abzu-  
beugen und zu polarisieren. Es entsteht so der bekannte Faraday-Tyndall-Lichtkegel, wie man ihn beobachten kann, wenn Licht durch einen Spalt in einen dunklen Raum fällt, dessen Luft Staubteilchen enthält. Schickt man ein kräftiges Lichtbündel durch ein Sol, so erscheint es bei seitlicher Betrachtung als leuchtender Kegel im Sol, während kolloidfreie Flüssigkeiten optisch „leer“ erscheinen. Bei Teilchen ohne ausgesprochene Eigenabsorption ist das Tyndall-Licht im allgemeinen bläulich (Beugung der kurzwelligen Strahlen), das durchgehende Licht entsprechend rötlich. Die Intensität des abgelenkten Lichtes hängt von der Zahl und Größe der vorhandenen Teilchen in berechenbarer Weise ab. Bei homodispersen Solen läßt sich die Solkonzentration aus der Messung des Tyndall-Lichtes berechnen (Nephelometer nach Kleinmann). Bei Solen mit stark absorbierenden Teilchen (Au-, Ag-Sole) spielt die Absorption und Reflexion eine wesentliche Rolle. Die Farben solcher Sole sind daher in ausgeprägter Weise von der Teilchengröße abhängig, wie Tabelle 81 zeigt.

Tabelle 81. Farbe von Silbersolen.

Teilchen- durchmesser in $m\mu$	Durchsichts- farbe	Aufsichtsfarbe
10— 20	gelb	blau
25— 35	rot	dunkelgrün
35— 45	rotviolett	grün
50— 60	blauviolett	olivgelb
70— 80	blau	bräunlichrot
120—130	grün	grüngelb, milchig, hellgetrübt

In derartigen Fällen hat man die Farbe der Sole mit Erfolg zur Bestimmung der Teilchengröße heranziehen können.

Das abgebeugte Licht jedes Einzelteilchens ist mikroskopisch zu erkennen, wenn man durch eine geeignete Beleuchtungsanordnung alles durchfallende Licht fernhält und die Teilchen nur seitlich beleuchtet. In der ältesten derartigen Anordnung (Fig. 1) fallen parallele Lichtstrahlen auf eine Linse L, in deren Brennpunkt sich die Küvette mit der zu untersuchenden kolloiden Lösung befindet. Das seitlich abgebeugte Licht gelangt in das Mikroskop, durch das die abbeugenden Teilchen beobachtet werden können. Die Teilchen erscheinen in allen ultramikroskopischen Systemen hell auf dunklem Grund, ihre Form ist nur in besonderen Fällen erkennbar (s. weiter unten). — Eine apparative Verbesserung ist das Spaltultramikroskop

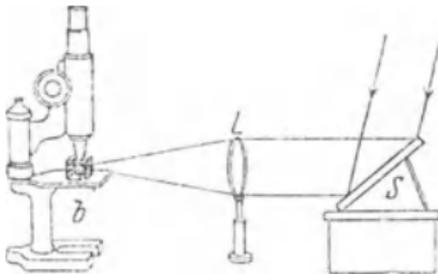


Fig. 1.

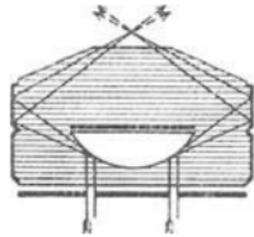


Fig. 2.

von Siedentopf und Zsigmondy, hier tritt das Licht durch einen Spalt in das Innere einer Küvette, die die zu untersuchende Lösung enthält. Die Verbindung dieser Anordnung mit einem Immersionssystem ist das vollkommenste dieser Dunkelfeldmikroskope. Daneben seien noch die Beleuchtungsanordnungen erwähnt, bei denen aus dem von unten in das Mikroskop eintretende Licht durch einen unter dem Objekt angebrachten Kondensator annähernd horizontale Lichtbündel allseitig auf die Kolloidteilchen gerichtet werden. Als Beispiel sei der Kardiodkondensator von Siedentopf angeführt, der in der Mitte lichtundurchlässig ist, so daß durch Reflexion das seitliche Licht unterhalb der Ebene des Mikroskopobjektivs in einem flachen Winkel austritt und sich in der zu untersuchenden Lösung in einem Punkt kreuzt (s. Fig. 2).

Im durchfallenden Licht betrachtet sind die Kolloidteilchen mikroskopisch unsichtbar, die im Dunkelfeld sichtbar zu machen heißen *Submikronen*, die auch im Dunkelfeld nicht sichtbaren *Amikronen*. Die Sichtbarkeit ist nicht nur von der Teilchengröße, sondern auch vom Unterschied der Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten des Teilchens und des Dispersionsmittels abhängig, so fällt ein Goldteilchen vielleicht in das Gebiet der Submikronen, wenn man ein gleich großes Eiweißteilchen schon als Amikron bezeichnen muß. Die Teilchen zeigen im Dunkelfeld unter dem Mikroskop eine Brownsche Bewegung, ein unaufhörliches Wimmeln, verursacht durch die Stöße der Molekeln des

Dispersionsmittels an die Teilchen infolge ihrer Wärmebewegung. Die Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung ist von der Teilchengröße abhängig, folglich auch der Diffusionskoeffizient, der dem Teilchenradius umgekehrt proportional ist. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten hat man häufig zur Ermittlung der Teilchengröße von Kolloiden herangezogen. Neuere Untersuchungen (Bruins) haben jedoch gezeigt, daß die Diffusionsgeschwindigkeit eines Kolloids außer von der Teilchengröße auch von der Ladung der Teilchen charakteristisch abhängt. Viele (besonders lyophile) Sole verhalten sich bei Diffusionsmessungen wie ein quellendes Gel, d. h., die Grenzschicht gegen die Überschichtungsflüssigkeit verschiebt sich im Ganzen infolge einer Aufnahme dieser Flüssigkeit durch das Sol (Herzog).

Mit der Teilchengröße eng verbunden ist auch die Sedimentation in einem Kraftfelde. Man kann aus der Sedimentation im Schwerfeld die Teilchengröße bestimmen (Perrin), viel genauer läßt sie sich aber aus der Konzentrationsverteilung der Teilchen im Kraftfelde der Ultrazentrifuge von Svedberg (vom ungefähr  $10^5$ — $10^6$ fachen der Erdanziehung) berechnen.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Größe von Amikronen hat Zsigmondy gegeben; er zeigte, daß man kleine Goldteilchen wachsen lassen kann, indem man sie als Keime für die Ausfällung einer anderen Goldlösung benutzt. Wenn sie so genügend groß geworden sind, kann man sie im Dunkelfeldmikroskop sehen und zählen. Wenn man die Masse der dispersen Phase des ursprünglichen Sols kennt, kann man die Durchschnittsgröße der ursprünglich vorhandenen Teilchen berechnen. Die Teilchen eines Rauches oder Nebels lassen sich sichtbar machen, indem man sie ähnlich wie bei der Wilson-Kammer als Kondensationskerne für übersättigten Dampf verwendet.

Sole passieren die verhältnismäßig weiten Poren eines gewöhnlichen Papierfilters, nicht aber feinporige Steine oder die als Ultrafilter bekannten sehr engporigen Gallerten. Solche sind kolloidumgetränkte Filterscheiben (Bechhold) oder die aus Zellulosederivaten hergestellten sogenannten „Membranfilter“. Man kann polydisperse Sole durch Filtration durch Ultrafilter verschiedener Porenweite fraktionieren oder auch die Sole konzentrieren bzw. die disperse Phase vom Dispersionsmittel vollständig trennen. Bei der Ultrafiltration spielt die Adsorption der Mizellen an den Porenwänden und ihre Ladung eine wichtige Rolle, so daß man aus der Porenweite des Ultrafilters allein keinen Schluß auf die Teilchengröße ziehen darf.

#### Maximale Porenweite von Ultrafiltern im Vergleich mit Sieben und Filtern.

Haarsiebe . . . . .	33 $\mu$
Jenaer Glasfiltergeräte und Filtersteine . . . . .	100 $\mu$ — 5 $\mu$
Filterpapiere von Schleicher u. Schüll Nr. 1450 . . . . .	4·8 $\mu$
„ „ „ „ „ extra hart . . . . .	1·5 $\mu$
Chamberlandkerzen . . . . .	0·4 $\mu$ — 0·2 $\mu$
Kolloidiumultrafilter und Membranfilter . . . . .	3 $\mu$ — 1 m $\mu$

(82) Teilchengröße einiger Kolloide (nach Svedberg).

Stoff	Molargewicht	Molekülradius
Ovalbumin . . . . .	34 500	2,2 m $\mu$
Eiweiß von Bence-Jones . . . . .	35 000	2,2 „
Baumwollzellulose in Schweizers Reagens . . . . .	55 000	—
Hämoglobin . . . . .	68 000	nichtkugelig
Serumalbumin . . . . .	67 500	nichtkugelig
Serumglobulin . . . . .	104 000	nichtkugelig
Edestin . . . . .	208 000	3-95 m $\mu$
Phykocyan . . . . .	208 000	3-95 „
H-Hämocyanin . . . . .	5 000 000	12-00 „
K-Laurat . . . . .	—	7-5 „

Einige Farbstoffe (nach Nistler):

Wasserblau . . . . .	—	1,18 m $\mu$
Kongorot . . . . .	—	1,8 „
Berlinerblau, wasserlöslich . . . . .	—	11,4 „

Gestalt der Teilchen. Man unterscheidet *formisotrope* Sole (kugelförmige oder angenähert kugelige Teilchen) und *formanisotrope* Sole (mit blättchen-, stäbchen-, fadenförmigen Teilchen). Isotrop sind viele Eiweißlösungen, Mastix, Au (Oktaeder), Ag (Tetraeder), frische Eisenoxydsol u. a. Blättchenförmige Teilchen hat das Cholesterinsol, gealtertes Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>-Sol, Wolframsäuresol, stäbchenförmig sind V<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, viele Farbstoffsole, fadenförmig sind endlich die Teilchen vieler synthetischer Kautschukkohlenwasserstoffe (Staudinger), Seifen, Muskelglobulin. Beim Strömen anisotroper Sole ordnen sich die Teilchen in der Strömungsrichtung, die Strömungslinien werden dem bloßen Auge als Schlieren sichtbar. Derartige optische Anisotropieen erhält man auch, wenn die Solteilchen unter der Wirkung anderer Kräfte (magnetischer oder elektrischer) orientiert werden. Unter dem Ultramikroskop erscheinen stäbchenförmige Teilchen bei einseitiger Beleuchtung (Azimutblende) nur dann hell, wenn sie mit ihrer Längsachse senkrecht zur Beleuchtungsrichtung liegen, liegen sie in der Beleuchtungsrichtung, so beugen sie wegen ihrer amikronischen Dicke kein Licht ab. Derartige Sole zeigen im Dunkelfeld bei einseitiger Beleuchtung ein ausgeprägtes Funkeln. *Doppelbrechung* und *Dichroismus* sind weitere charakteristische Erscheinungen, die bei Teilchenorientierung in anisotropen Solen auftreten.

Sole mit anisotropen Teilchen zeigen häufig freiwillige Struktur- bildungen. Es können sich spindelförmige, kolloidreiche „Phasen“ bilden, innerhalb derer die Teilchen eine Parallelordnung aufweisen. Man nennt solche Sole *Taktosole*, Sole, die nur unter dem Einfluß orientierender, äußerer Kräfte anisotrop werden, *Ataktosole*. Die strukturierten Phasen in Taktosolen werden *Taktoide* genannt (V<sup>2</sup>O<sup>5</sup>-Sol). In alten Eisenoxydsolen bilden sich häufig Schichten orientierter Teilchen, die voneinander regelmäßige, gleichmäßige

Abstände haben (0,2—0,4  $\mu$ ). Das an diesen Schichten reflektierte Licht zeigt Interferenzen, so daß je nach dem Schichtabstand sehr reine, glänzende Interferenzfarben entstehen (*Schillerschichten*).

### b) Eigenschaften der Grenzfläche: Teilchen-Dispersionsmittel.

**Grenzflächenspannung und Adsorption:** Die Phasengrenzfläche ist der Sitz der Grenzflächenspannung (s. S. 123). Ist diese groß, so erschwert sie die Entwicklung einer ausgedehnten Grenzfläche, also die Bildung beständiger Dispersionen, ist sie klein, wie z. B. in Seifenlösungen gegen Luft, so bilden sich leicht sehr entwickelte Grenzflächen, Seifenschaum. Das Produkt aus Grenzflächenspannung und Oberflächengröße ist die freie Grenzflächenenergie. Bei der außerordentlich großen Oberflächenentwicklung in dispersen Systemen erreicht diese Oberflächenenergie hohe Werte. Es erscheint daher verständlich, daß alle kolloiden Systeme eine Neigung zur Vergrößerung und Flockung zeigen, daß also ihre Haltbarkeit begrenzt ist. Kolloide Lösungen sind nicht als echte Gleichgewichtssysteme zu betrachten.

Wie jede Grenzfläche, so hat auch die Grenzfläche des Kolloidteilchens die Eigenschaft, daß Stoffe, die die Grenzflächenspannung erniedrigen, an ihr angereichert werden (Gibbs - Thomson). Diese Anreicherung nennen wir *Adsorption*. Bei den Kolloiden ist die Gesamtgrenzfläche naturgemäß sehr groß, daher hat die Adsorption hier eine besondere Bedeutung. Von Adsorptionsvorgängen macht man bei der *Flotation* ausgedehnten Gebrauch. Das möglichst fein vermahlene Erz mit Gangart wird in Wasser suspendiert und mit Öl und Luft innig durchmischt. Die Gangart wird von Wasser besser benetzt, während das Öl an den metallischen Teilchen bevorzugt adsorbiert wird. Dadurch wird deren Benetzbarkeit gegenüber Wasser stark erniedrigt. Die so hydrophob (s. weiter unten) gemachten Teilchen steigen mit der aufsteigenden Luft an die Oberfläche und werden dort im entstehenden Schaum angereichert, während die Gangart zu Boden sinkt. Durch Zusätze können die Unterschiede in der Benetzbarkeit von Erz und Gangart noch erhöht werden.

Die Adsorption erfolgt unter Wärmeabgabe. Stoffe, die die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen, nennt man *kapillaraktiv*; da in erster Annäherung diese Stoffe auch die Grenzflächenspannung des Wassers gegenüber vielen Stoffen erniedrigen, werden sie auch allgemein gut adsorbieret. Homologe organische Verbindungen werden mit zunehmender Zahl der Alkylgruppen immer mehr und mehr kapillaraktiv (I. Traube), ihre Adsorbierbarkeit aus wässrigen Lösungen steigt in der entsprechenden Reihenfolge (s. Fig. 3). Dies bezieht sich jedoch nicht auf die Adsorbierbarkeit aus nichtwässrigen Lösungsmitteln. Bei der Adsorption aus einem apolaren Lösungsmittel an einem polaren Körper kehrt sich diese Reihenfolge um. Bei der Adsorption lagern sich die Moleküle oft mit ihrer Längsachse der Grenzfläche parallel oder stehen senkrecht aufgerichtet, so, daß die

lyophile Gruppe der Lösungsphase zugekehrt ist (Langmuir, Harkins). Die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der in der Lösungsphase im Gleichgewicht vorliegenden Konzentration wird meist in guter Annäherung von der empirisch gewonnenen Adsorptionsisotherme beschrieben. Nach ihr ist:

$$a = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

$\alpha$  und  $n$  sind Konstanten,  $a$  die adsorbierte Menge,  $c$  die Gleichgewichtskonzentration. Derartige Adsorptionskurven sind in Fig. 3 dargestellt. Oft muß auch die gleichzeitige Adsorption des Lösungsmittels mitberücksichtigt werden. Eine aus kinetischen Überlegungen unter der Annahme einer maximalen Dicke der Adsorptionsschicht von einer Molekellage abgeleitete Gleichung, die sich besonders bei der Gasadsorption gut bewährt, ist die Gleichung von Langmuir:

$$a = \alpha \beta p / (1 + \beta p).$$

$a$  ist die adsorbierte Menge,  $p$  der Gasdruck im Gleichgewicht  $\alpha$ ,  $\beta$  Konstanten.

Stark adsorbierbare Stoffe verdrängen schwächer adsorbierbare von der Oberfläche und können zur „Vergiftung“ der adsorbierenden Oberfläche, gegebenenfalls zur Vergiftung einer katalytisch wirksamen Oberfläche führen (Narkotica verdrängen das Tetanustoxin von den adsorbierenden Grenzflächen der Nervenzellen und üben so eine günstige Wirkung auf den Verlauf der Starrkrampfkrankheit aus). Eine besondere Art von Adsorption ist die aktivierte Adsorption (Taylor). Sie beruht auf chemischen Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Absorptiv, nicht auf den van der

Waalschen Kräften, die die gewöhnliche Adsorption bedingen. Letztere hat einen negativen Temperaturkoeffizienten, während die aktivierte Adsorption mit steigender Temperatur zunimmt.

An Grenzflächen herrscht ein anderes chemisches Gleichgewicht als in der Lösung, die elektrolytische Dissoziation ist an der Grenzfläche zurückgedrängt (Indikatoren zeigen im Schaum eine andere Farbe). Man muß daher in der Biologie mit einer Chemie der Grenzschichten rechnen, die von der Chemie der Lösungen verschieden ist. Die Grenzfläche beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Umsetzungen bzw. ermöglicht die

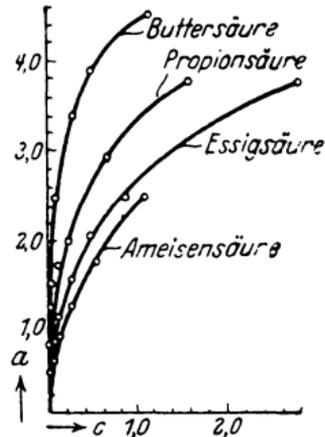


Fig. 3. Adsorptionsisothermen der niederen Fettsäuren an Kohle nach Freundlich, zugleich Veranschaulichung der Traubeschen Regel über zunehmende Adsorbierbarkeit in homologen Reihen mit zunehmenden Alkylgruppen.

$c$  = Konz. in Lsg. in  $\frac{\text{Mol.}}{\text{Liter}}$ ,  
 $a$  = adsorbierte Menge in  $\frac{\text{Millimol}}{\text{g Kohle}}$ .

**katalytische Wirksamkeit mancher Stoffe, z. B. der Schwermetalle (Warburg). (Habersche Ammoniaksynthese, Schwefelsäure-Kontaktverfahren. Platinmohr-Katalyse, Bredigs „anorganische Fermente“.)** Bei den Katalysatoren spielt die aktivierte Adsorption die entscheidende Rolle.

#### Stabilitätsbedingungen kolloider Systeme.

**Hydratation:** Einen wesentlichen Einfluß auf die Stabilität besonders der Sole hat die Affinität der Grenzfläche zum Dispersionsmittel. Ist die disperse Phase stark hydratisiert, so zeigen die Sole eine erhebliche Beständigkeit gegen alle koagulierenden Einflüsse. Solche Sole nennt man *hydrophil* (viele Eiweißlösungen, Stärke, Gummi arabicum, Agar). Sind die Teilchen nicht hydratisiert, ist ihre Affinität zum Dispersionsmittel also gering, so sind die Sole empfindlich gegen koagulierende Einflüsse (s. weiter unten). Man nennt solche Sole *hydrophob* (bei nichtwässrigen Dispersionsmitteln lyophob). Hydrophob sind Au-, Ag-, As<sup>3+</sup>S<sup>3-</sup>-Sole wie auch viele Farbstoffsole. Zwischen den beiden Extremen gibt es zahlreiche Übergänge (z. B. das Grahamsche Eisenoxydsol). Der Aggregatzustand der dispersen Phase ist dabei ohne entscheidenden Einfluß, es gibt hydrophobe wie hydrophile Emulsoide wie Suspensioide.

**Ladung:** Der wichtigste Stabilitätsfaktor kolloider Systeme ist die elektrische Ladung der Kolloidteilchen. Sie kann dadurch entstehen, daß das Teilchen an seiner Oberfläche dissoziierbare Gruppen trägt, die im Dispersionsmittel mehr oder weniger stark ionisiert sind (echte Kolloidelektrolyte, wie z. B. die Eiweißstoffe) oder daß das Teilchen aus dem Dispersionsmittel Elektrolyte adsorbiert, deren eine Ionart (aufladendes Ion) an der Grenzfläche fest gebunden ist, während die andere eine äußere, locker gebundene Ionenhülle bildet (Gegenionen). Schließlich enthalten viele Sole von ihrer Entstehung her an der Oberfläche ionisierbare Komplexe, die ebenfalls dissoziabel sind (Au-, Ag-, CuO-Sole). Man nennt das elektrisch geladene Kolloidteilchen samt den dazu gehörigen Ionen, die es neutralisieren, „die Mizelle“<sup>1)</sup>. Eine kolloide Lösung als Ganzes zeigt nach außen keine elektrische Ladung, im elektrischen Feld wandern die Teilchen jedoch zu einem Pol. Durch die Feldkräfte wird die äußere Ionenhülle vom Teilchen entfernt, dadurch entsteht zwischen dem Teilchen und der von ihm mitgeführten inneren Ionenbelegung und dem Dispersionsmittel eine Potentialdifferenz, wie Fig. 4 schematisch zeigt.

Diese bei dem bewegten Teilchen auftretende Potentialdifferenz zwischen der vom Teilchen mitgeführten Schicht und dem äußeren Dispersionsmittel wird elektrokinetisches oder  $\zeta$ -Potential (Freundlich) genannt. Demgegenüber nennt man das von der physikalischen Teilchengrenze bis zum Innern des Dispersionsmittels reichende ganze Potentialgefälle thermodynamisches oder  $\epsilon$ -Potential. Dies läßt sich bei Kolloiden unmittelbar nicht bestimmen, das elektrokinetische Potential läßt sich aus der Wande-

<sup>1)</sup> Nicht zu verwechseln mit dem Mizell Naegelis.

Weise bei den verschiedenen Kolloiden. Das Dispersionsmittel ist bei den fast allein untersuchten Systemen eine verdünnte wässrige Elektrolytlösung.

Das  $\zeta$ -Potential wird ferner von der Anzahl, Ladung und Verteilung der Kationen und Anionen in der Ionenatmosphäre des Teilchens bestimmt. Die Anzahl der Kationen und Anionen in verschiedenen Entfernungen vom Teilchen ist nicht gleich. Die Größe des Überschusses der einen Ionenart und deren Ladungssinn bestimmt die Dichte des Ladungsüberschusses und damit Größe und Vorzeichen des  $\zeta$ -Potentials an der betreffenden Stelle der Doppelschicht. Die Verteilung der Ionen hängt von ihrer Affinität zum Dispersionsmittel und zum Teilchen ab, sie wird aber außerdem noch durch das schon vorhandene elektrische Feld beeinflusst. Die Wirksamkeit der Ionen auf das elektrokinetische Potential steigt mit zunehmender Wertigkeit, bei gleicher Wertigkeit ist sie von ihrer Affinität zum Lösungsmittel, ihrer *Lyotropie*, abhängig. Die Lyotropie der einwertigen Ionen für Wasser steigt in folgender Reihe (Hofmeister) für die Kationen: organische Kationen,  $H^+ < Cs^+ < Rb^+ < K^+ < Na^+ < NH_4^+ < Li^+$ ; für die Anionen: organische Anionen,  $OH^- < SCN^- < J^- < NO_3^- < Br^- < Cl^- < F^-$ . In entgegengesetzter Richtung steigt ihre Kapillaraktivität. Außer der Lyotropie ist noch die Affinität der gelösten Stoffe zum Teilchen von Bedeutung, indem sie die obige, nur die Affinität zum Dispersionsmittel berücksichtigende Reihenfolge der Ionen je nach dem Aufbau der dispersen Phase verschieden verändern kann. Auch nicht-ionisierte Stoffe können elektrisch aufladend wirken, falls sie Dipole mit einer hydrophilen und einer hydrophoben bzw. der dispersen Phase affinen Gruppe sind, indem sie, an Grenzflächen polar adsorbiert, elektrische Potentialdifferenzen hervorrufen (Frumkin).

Bei Zugabe eines Elektrolyten zu einem Sol treten die beiden Ionenarten in konkurrierender Weise in Erscheinung. Das Ion mit der der Ladung des Kolloids entgegengesetzten Ladung wird bevorzugt in der Doppelschicht angereichert und setzt so das Potential herab. Das gleichgeladene Ion tritt in seiner Wirkung daneben zurück. Ist aber seine Ladung groß oder hat es eine spezifische Affinität zur Grenzschicht, so kann seine Wirkung zuweilen überwiegen und eine Erhöhung der Teilchenladung bewirken. In der Regel nimmt das Potential bei steigendem Elektrolytzusatz ab und wird schließlich Null. Bei hydrophoben Solen tritt schon vor Erreichung dieses Punktes meist Flockung ein (s. Abschnitt „Flockung“). Bei Zusatz einer größeren Elektrolytmenge als zur Flockung erforderlich ist, führt die Wirkung des entgegengesetzt geladenen Ions häufig zur Entstehung wieder stabiler Sole, deren Teilchen nun umgekehrt geladen sind. Besonders ausgeprägt sind solche Umladungen bei hydrophilen Molekülkolloiden, die die Eigenschaften amphoterer Elektrolyte besitzen. Der Punkt völliger Entladung, hier isoelektrischer Punkt genannt (Michaelis), läßt sich leicht durch Änderung der  $H^+$ -Ionenkonzentration erreichen, und ist durch ein bestimmtes, charakteristisches  $p_{H^+}$  gegeben. Wird dies in gleicher Richtung weiter verändert, so kehrt sich die Teilchenladung um.

rungsgeschwindigkeit aller Solteilchen gegen eine Übersichtungsflüssigkeit oder des Einzelteilchens bei Anlegen eines elektrischen Feldes bestimmen (Elektrophorese oder Kataphorese).

Zur Bestimmung der Größe des Potentials dienen die makroskopische Methode der wandernden Grenzschicht (Burton), oder mikroskopische Methoden. Man kann auch die Kolloide auf mikroskopisch sichtbaren Trägern adsorbieren (Proteine an Quarzteilen)

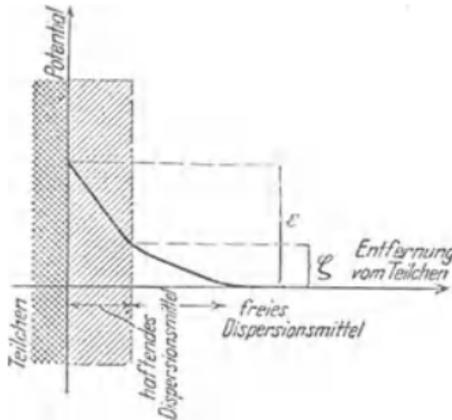


Fig. 4. Schema des elektrischen Potentialabfalls in verschiedenen Entfernungen von der Teilchengrenze.

und deren Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld messen. Die Kolloide wandern jeweils zum entgegengesetzt geladenen Pol, so wandern manche Sole von Eiweiß,  $As^*S^*$ , Gold zum + Pol, sie haben ein negatives elektrokinetisches Potential, Ferrioxyd und andere Eiweißsole wandern zum - Pol, sie sind positiv geladen. Der Ladungssinn hängt nur von den aufladenden Ionen ab. Man kann ihn einfach bestimmen, indem man einen Tropfen einer Kolloidlösung auf ein feuchtes Pergamentpapier setzt, das zwischen zwei Metallelektroden horizontal ausgespannt ist, und eine Spannung anlegt; dann sieht man die Kolloidteilchen zu dem einen oder anderen Rand des Tropfens wandern, Fig 5 (Ettisch und Deutsch). (Die Kataphorese findet in der Ledergerbung, Holzimprägnierung, in der Zuckerreinigung, sowie in der Konzentrierung der Immunsere und beim Überziehen von Gegenständen mit Kautschuk u. a. wichtige Anwendung.)



Fig. 5. Wanderung entgegengesetzt geladener Kolloidteilchen im Tropfen im el. Felde.

Da das elektrokinetische Potential die Potentialdifferenz zwischen der am Teilchen festhaftenden Flüssigkeitsschicht und dem Inneren der Flüssigkeit ist, erscheint es verständlich, daß seine Größe von den Eigenschaften des Dispersionsmittels, besonders seiner Dielektrizitätskonstante stark abhängt, und zwar in analoger

Hochwertige Ionen bewirken oft eine deutliche Verschiebung der isoelektrischen Reaktion. Beim isoelektrischen Punkt muß das thermodynamische Potential nicht ebenfalls auch verschwinden, so daß man z. B. aus der zur Erreichung des isoelektrischen Punktes einer Eiweißlösung notwendigen Ionenkonzentration nicht unmittelbar auf die Entladung der Eiweißteilchen schließen darf.

Tab. 83. Isoelektrische Punkte einiger Kolloide.

Stoff	PH	Stoff	PH
Hämoglobin red. ....	6·8	Eieralbumin .....	4·8
Oxyhämoglobin .....	6·7	Serumalbumin .....	4·7
Fibrin .....	6·8—6·0	Gelatine .....	4·7
Serumglobulin .....	5·4	Kasein .....	4·7
Kollagen .....	5·1	Lecithin .....	1·7—2·7
Fibrinogen .....	4·9	Nucleinsäure ...	etwa 0·7

Auch Nichtelektrolyte können das elektrische Verhalten der Solteilchen beeinflussen. Ihre Wirkung besteht überwiegend in Änderungen der Dielektrizitätskonstante der Doppelschicht oder spezifischen Oberflächenreaktionen (s. auch Abschnitt „Koagulation“).

### 3. Das kolloide Gleichgewicht.

Der Gleichgewichtszustand eines kolloiden Systems ergibt sich aus den erwähnten Eigenschaften der Kolloide. Bei einer gegebenen Konzentration und einem gegebenen Konzentrationsverhältnis von Teilchen bestimmter Größe und Form wird das Gleichgewicht dieser Verteilung durch folgende Vorgänge bestimmt: Die Brownsche Bewegung (eine Funktion der Temperatur und des Reibungswiderstandes der Teilchen) schleudert die Teilchen von- und zueinander. Bei dieser Bewegung stoßen sie sich ab infolge des elektrokinetischen Potentials, das an der bei dieser Bewegung mitgeführten Dispersionsmittelhülle auftritt. Die Dispersionsmittelhüllen haben aber auch das Bestreben zusammenzuzießen. Die eben erwähnten Kräfte sind auf Entfernungen von der Größenordnung der Teilchen wirksam. In ganz kurzer Reichweite wirken Kräfte, die wahrscheinlich in ihrem Wesen gleich den krystallbildenden Kräften sind, die das Mizell zusammenhalten, solche Molekularkräfte ziehen einerseits die Teilchen zueinander, andererseits die Teilchen zu dem Dispersionsmittel, und ihnen begegnet man vermutlicherweise auch bei der Adsorption. Das Gleichgewicht aller dieser Faktoren bedingt die Stabilität eines in sich geschlossenen Systems, auf das von außen keine Kräfte einwirken. Ein äußeres Kraftfeld ist aber immer zu berücksichtigen, das der Gravitation, welches sich an der Sedimentation bemerkbar macht. Bei Rauchen oder Nebeln kommen die elektrischen Abstoßungskräfte nicht zur Geltung. Derartige Systeme bestehen aus Teilchen verschiedenen Ladungssinnes und verschiedener Ladungsgröße, sind also elektrisch heterogen. Sie sind daher nur ganz kurze Zeit stabil, da praktisch jeder Zusammenstoß von Teilchen zu Aggregation führt.

Sole.

Bei den lyophoben Solen sind es im wesentlichen die elektrischen Abstoßungskräfte, die das Zusammentreten der Teilchen verhindern, man nennt diese Sole deshalb auch *elektrokratische* Sole. Da die Affinität der lyophoben Kolloide zum Dispersionsmittel gering ist, beeinflussen die Kolloidteilchen die Eigenschaften des Dispersionsmittels nur in dem Verhältnis, in dem ihr Volumen zu dem des Dispersionsmittels steht. So weicht die Viskosität eines lyophoben Sols kaum von der des Dispersionsmittels ab (aus der Viskosität läßt sich die Teilchengröße berechnen), eine geringe Beeinflussung durch das elektrokinetische Potential der Teilchen ist aber doch vorhanden. Da die Teilchenzahl in Solen im Vergleich zu echten Lösungen sehr gering ist, ist auch der osmotische Druck, den sie infolge ihrer Wärmebewegung ausüben, verschwindend klein und wird meist überlagert von dem verunreinigender Elektrolyte; auch Donnansche Gleichgewichte spielen beim osmotischen Druck eine Rolle (s. S. 289).

Die lyophilen Sole haben Eigenschaften, die in vieler Hinsicht von denen des Dispersionsmittels abweichen. Da lyophile Kolloide eine merkliche Affinität zum Dispersionsmittel haben, genügt oft diese Kraft allein zur Stabilisierung des Sols, so daß die elektrischen Kräfte von sekundärer Bedeutung sind. Diese Kolloide haben die Eigenschaft, das Dispersionsmittel an ihrer Oberfläche zu binden bzw. seine Eigenschaften so zu beeinflussen, als ob es nicht frei wäre. Diese Eigenschaft, auch Solvation bzw. Hydratation genannt, hängt auch von den lyotropen Eigenschaften der gelösten Elektrolyte sowie auch der Nichtelektrolyte ab; im allgemeinen fördern polare Stoffe mit stark hydrophilen und hydrophoben Gruppen die Hydratation. Die stark erhöhte Viskosität und vielfach verminderte Oberflächenspannung der lyophilen Sole hängt auch mit ihrer Solvation zusammen. (Die Ladungsabhängigkeit der Viskosität hydrophiler Kolloide ist als elektroviskoser Effekt bekannt und besonders von Kruyt und Mitarbeitern untersucht worden.) Die verminderte Oberflächenspannung ist aber auch eine Folge der großen Teilchenzahl (höheren erreichbaren Konzentration) im Vergleich zu den lyophoben, bei denen die oberflächenspannungserniedrigende Wirkung der Teilchen wegen ihrer geringen Gesamtzahl kaum zur Wirkung kommt.

Bei einer Anzahl lyophiler Sole zeigt die Viskosität ein anomales Verhalten, indem man je nach dem herrschenden Geschwindigkeitsgefälle verschiedene Werte für die nach der Newtonschen Annahme (s. S. 128) berechnete Viskosität bekommt, und zwar in dem Sinne, daß mit abnehmendem Geschwindigkeitsgefälle die Viskosität zunimmt (*Strukturviskosität*). Dieser Anomalie begegnet man vielfach bei Solen mit nichtkugelligen Teilchen. Bei manchen Solen mit nichtkugelligen Teilchen kommen freiwillige Strukturbildungen (Zocher) vor (s. S. 281). Sole mit nichtkugelligen Teilchen zeigen oft auch elastische Eigenschaften. Die Elastizität von Kolloidlösungen läßt sich auffallend nachweisen, wenn man z. B. zu einer Seifenlösung unter dem Mikroskop ein

kleines Nickelteilchen setzt, und ihm einen Magneten nähert. Das Nickelteilchen wird angezogen, springt aber nach Entfernung des Magneten in seine ursprüngliche Lage zurück.

Trennt man eine Lösung, die neben echtgelösten Elektrolyten Ionen von kolloider Größe enthält, durch eine Dialysiermembran von der kolloidfren Lösung, so wird die Verteilung jener Ionen, für die die Membran durchlässig ist, beeinflusst. Da das Kolloidion sich nicht auf beide Seiten der Membran verteilt, und die Elektroneutralität der Lösung gewahrt bleibt, wird in solchen Fällen die Konzentration der echtgelösten Ionen an beiden Seiten der Membran ungleich, sodaß, wenn die Kolloidionenkonzentration im Verhältnis zum echtgelösten Anteil groß ist, die echtgelösten Ionen zum großen Teil auf die kolloidfren Seite der Membran gedrängt werden: es stellen sich sog. Donnansche Gleichgewichte ein. Aus denselben Ursachen kommen auch elektrische Potentialdifferenzen, sog. Membranpotentiale und Verschiebungen des hydrolytischen Gleichgewichtes von Kolloidelektrolyten bei Anwesenheit von Dialysiermembranen zustande.

#### Gele (s. S. 275).

Man kann die Gele mit einer flüssigen Phase (Lyogele) zweckmäßig einteilen in quellbare und nichtquellbare Gele. Beim Eintrocknen nimmt das Volumen jener ständig ab, bis schließlich ein hornartiger Rückstand bleibt, der beim Befeuchten reversibel in den ursprünglichen Quellungszustand zurückkehrt. Nichtquellbare Gele bilden beim Eintrocknen ein Xerogel, dessen Innenräume mit Luft erfüllt sind und dessen Volumen nicht wesentlich geringer ist als das des ursprünglichen Gels. Fast alle Gele sind durch einen hohen Grad von Elastizität ausgezeichnet. Verfolgt man den Flüssigkeitsgehalt eines Gels in Abhängigkeit von deren Dampfdruck, so zeigt sich eine Abhängigkeit, die sich weitgehend durch eine Adsorptionsisotherme wiedergeben läßt. Nur in der Nähe der Sättigung steigt die aufgenommene Flüssigkeitsmenge bei sehr geringer Zunahme des Dampfdruckes sehr stark an, so daß eine exakte Bestimmung des Quellungsmaximums kaum möglich ist. Charakteristisch für die quellbaren Gele ist ferner, daß ihre Quellfähigkeit spezifisch an bestimmte Flüssigkeiten gebunden ist. So quillt Gelatine in Wasser, nicht in organischen Lösungsmitteln. Gelöste Stoffe können ihre Quellfähigkeit gegenüber der in Wasser erhöhen (SCN', Thioharnstoff, Chloralhydrat) oder erniedrigen (Chromat, Sulfat, Fluoride, Azetonitril). Kautschuk quillt stark in Benzol, nicht in Wasser oder z. B. Alkohol. Die Quellfähigkeit steigt im allgemeinen mit zunehmender Temperatur stark an. Man kann durch geeignete Anwendung äußeren Druckes die aufgenommene Flüssigkeit aus dem Geleabpressen und die noch gebundene Flüssigkeitsmenge in Abhängigkeit von diesem Druck bestimmen. Dieser Druck ist jeweils gleich dem vom Gel bei gleichem Flüssigkeitsgehalt ausgeübten Quellungsdruck. Die Quellung erfolgt unter Wärmeabgabe. Beim Altern sondern manche dieser Gele Flüssigkeit ab: *Synärese*. Nicht quellbare Gele sind als Systeme feinsten kapillarer Hohlräume

anzusehen. Die Dampfdruckisotherme derartiger Gele zeigt daher charakteristische Besonderheiten. Im Gebiet kleiner Dampfdrucke gilt ebenfalls die Adsorptionsisotherme, bei höheren Dampfdrücken steigt die aufgenommene Flüssigkeitsmenge stark an. Es findet eine Kapillarkondensation statt. Aus diesem Kurventeil läßt sich der durchschnittliche Radius der Kapillaren bestimmen. Im Gebiet der Kapillarkondensation zeigen derartige Gele ausgesprochene Hysteresiserscheinungen, die Kurven für Flüssigkeitsaufnahme und -abgabe sind nicht identisch (Zsigmondy, Bachmann). Die errechneten Kapillarradien aus den Isothermen verschiedener Flüssigkeiten sind angenähert gleich, die maximal aufgenommenen Mengen sind für verschiedene Flüssigkeiten zum Unterschied zu den quellbaren Gelen dieselben.

Gele sind in der Natur außerordentlich verbreitet. Außer den bekanntesten Gelen der Gelatine und der Kieselsäure zeigt auch z. B. das Protoplasma Geleigenschaften. Die Alterungserscheinungen lebender Organismen dürften vielfach auf Dehydrationsvorgänge an den Zellkolloiden zurückzuführen sein (Lumière).

Viele Xerogele haben wegen ihrer enormen inneren Oberflächen als Adsorbentien größte Bedeutung erlangt (Kohle, Silikagel).

Eine besondere Klasse von Lyogelen sind die sogenannten *thixotropen* Gele. Sie sind bei ruhigem Stehen typische Gele. Setzt man sie mechanischer Beanspruchung aus (Schütteln, Wirkung der Ultraschallstrahlung), so verflüssigen sie sich, um nach Aufhören der Beanspruchung mehr oder weniger rasch wieder zu erstarrten (konzentrierte  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ -Gallerten,  $\text{Al}^3\text{O}^3$ -Gele, Bentonitgele). Thixotropie ist die reversible Sol-Gel-Umwandlung.

### Flockung (Koagulation).

Als Koagulation bezeichnet man die Vereinigung der Primärteilchen eines Sols zu Aggregaten, die schließlich zufolge ihrer Größe in Form von Flocken sedimentieren (Koagele). Zu einer solchen Flockenbildung kommt es stets dann, wenn die die Stabilität bedingenden Faktoren, also die Teilchenladung und ihre Hydratation unter eine kritische Grenze erniedrigt werden. Bei den hydrophoben Solen ist es fast allein die Ladung, deren Veränderung zur Flockung führt. Verschwindet diese vollständig, so treten die Primärteilchen, zwischen denen keine abstoßenden Kräfte mehr bestehen, zusammen, sobald sie infolge ihrer Brownschen Bewegung so weit einander genähert werden, daß sich die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen auswirken können. In diesem Gebiet der raschen Koagulation nach Smoluchowsky ist jeder Stoß der Teilchen gegeneinander wirksam. Ist die Ladung nur unter eine kritische Grenze (die bei allen Solen bei etwa  $\pm 30$  mV liegt) erniedrigt, so führen nur die besonders energiereichen Zusammenstöße, die die noch vorhandenen Abstoßungskräfte überwinden können, zu einer Bildung von Sekundärteilchen (langsame Koagulation). Im Sinne einer solchen Herabsetzung des  $\zeta$ -Potentials wirken Zusätze von Elektrolyten. Der Koagulationswert ( $\gamma$ ) eines Sols kann einmal als Maß für dessen Stabilität, bei verschiedenen Elektrolyten als Maß für

deren Wirksamkeit angesehen werden. Man definiert ihn meist durch diejenige im Sol-Elektrolytgemisch herrschende Salzkonzentration, die nach 2 Stunden eine vollständige Flockung bewirkt. Die Größe des Koagulationswertes hängt von der Wertigkeit des Ions mit der der Teilchenladung entgegengesetzten Ladung ab. Je höher dessen Wertigkeit ist, desto kleiner sind die  $\gamma$ -Werte. Bei kapillaraktiven Gegenionen geht die koagulierende Wirkung ihrer Adsorbierbarkeit symbat (Gelten der Traubeschen Regel). Bei Ionen gleicher Wertigkeit ist ihre Stellung in der lyotropen Reihe maßgebend. Ein Beispiel für negative Sole gibt Tabelle 84.

Tabelle 84.

Flockungswerte ( $\gamma$ ) einiger negativer hydrophober Sole in  $\frac{\text{Millimol}}{\text{Liter}}$  nach Freundlich.

Elektrolyt	$\gamma$ von $\text{As}^2\text{S}^3$ -Sol	$\gamma$ von Au-Sol
NaCl . . . . .	51	24
KCl . . . . .	49,5	—
$\text{KNO}^3$ . . . . .	50	25
HCl . . . . .	31	5,5
Morphinchlorid . . . . .	0,42	0,54
$\text{CaCl}^2$ . . . . .	0,65	0,41
$\text{AlCl}^3$ . . . . .	0,093	—

In der qualitativen Analyse bekommt man beim Nachweis von  $\text{As}^3\text{O}^3$  durch  $\text{H}^2\text{S}$  einen Niederschlag nur in Gegenwart von Salzen oder Salzsäure, die das sonst kolloid gelöste  $\text{As}^2\text{S}^3$  ausflocken. Die fällende Wirkung von  $(\text{NH}^4)\text{CNS}$  auf  $\text{ZnS}$ , die ebenfalls in der Analyse gebraucht wird, ist auch eine Kolloidflockung durch einen Elektrolyten, der gemäß seiner Stellung in der Hofmeisterschen Ionenreihe stark wirksam ist.

Bei Gegenionen hoher Wertigkeit kann in hohen Elektrolytkonzentrationen eine zweite Stabilitätszone auftreten, in der das Sol umgeladen ist. Man spricht in derartigen Fällen von unregelmäßigen Reihen.

In Konzentrationen, in denen die Elektrolyte das elektrokinetische Potential vergrößern, heben sie die Flockung auf, sie peptisieren. Die Elektrolytwirkung ist aber nicht allein auf Grund ihrer elektrisch auf- bzw. entladenden Wirkung zu verstehen, sondern auch durch ihren Einfluß auf die Solvatation, entsprechend ihren lyotropen Eigenschaften.

Die Elektrolytkoagulation kann durch bestimmte Konzentrationen zugesetzter Stoffe beschleunigt (*Sensibilisierung*), durch andere vermindert oder aufgehoben werden. Eine solche Wirkung haben viele oberflächenaktive Nichtleiter, Elektrolyte ( $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+$  Antagonismus) und andere Kolloide (Eiweiß, Tannin). Dasselbe Kolloid kann bei bestimmtem Elektrolytgehalt in einem Dispersionsmittel (z. B. wässrigen Lösung), bei anderem Elektrolytgehalt in einem anderen Dispersionsmittel stabil sein. Die Änderung des Elektrolytgehalts kann auch zur Umkehrung eines Systems führen, d. h. daß aus der dispersen Phase Dispersionsmittel, aus dem

Dispersionsmittel disperse Phase wird (Öl in Wasser in Gegenwart von  $K^+$ , Wasser in Öl bei  $Ca^{++}$ -Zugabe). Wird die Koagulation durch Zugabe eines anderen Kolloids in bestimmter Konzentration verhindert, so spricht man von „Schutzwirkung“, schützend wirken besonders Stoffe, die sich an der Grenze der Teilchen anlagern und ihre Grenzflächenspannung erniedrigen, m. a. W. Stoffe, die sowohl zu den zu schützenden Teilchen wie zum Dispersionsmittel die gleichzeitig mögliche höchste Affinität haben (Eiweißabbauprodukte, Gummi arabicum als Schutzkolloide bei Herstellung an sich labiler Sole); hydrophile Kolloide sind wirksame Schutzkolloide, weil sie infolge von Adsorption an den Teilchen des hydrophoben Sols diesem die Eigenschaften eines hydrophilen Kolloids erteilen. Die Goldsolreaktion von Zsigmondy gibt die Schutzwirkung der Kolloide auf Goldsol gegenüber Elektrolytflockung an und eignet sich zur Charakterisierung vieler Kolloide. Die Goldzahl gibt diejenige Anzahl Milligramme Schutzkolloid an, die eben nicht mehr ausreicht, den Farbumschlag von 10 ccm hochroter Goldlösung (hergestellt durch Reduktion mit Formol) gegen Violett zu verhindern, welcher ohne Kolloidzusatz durch 1 ccm 10%iger NaCl-Lösung hervorgerufen wird.

Tabelle 85. Goldzahlen. Nach Zsigmondy.

Kolloide	Goldzahl
Gelatine und andere Leimsorten . . . . .	0.005—0.01
Hausenblase . . . . .	0.01—0.02
Kasein . . . . .	0.01
Gummi arabicum . . . . .	0.15—0.25—0.5
Oleinsaures Natrium . . . . .	0.4—1
Tragant . . . . .	etwa 2
Kartoffelstärke . . . . .	etwa 25
Kolloide Kieselsäure . . . . .	∞
Schleim der Quittenkerne . . . . .	∞

Die Verminderung der Konzentration der stabilisierenden Stoffe (Schutzkolloide, Elektrolyte) kann auch zur Flockung führen, so koagulieren z. B. Globulinlösungen bei Verminderung des Salzgehalts durch Verdünnen mit destilliertem Wasser, oder durch Dialyse der Elektrolyte (zu diesem Zwecke dienen Elektrodialyseapparate, wo die Dialyse mit Elektrolyse und elektroosmotischer Wasserüberführung verbunden ist). Die gegenseitige Flockung von Kolloiden beruht oft, jedoch nicht immer, auf gegenseitiger Entladung entgegengesetzt geladener Teilchen, z. B.  $As^+S^-$  und Ferrioxyd. Durch Erwärmen koagulieren manche Sole (Eiweißkörper). Andere Solen koagulieren beim Rühren oder Schütteln (mechanische Koagulation von CuO-Solen). Auf Veränderung welcher Faktoren die Koagulation beruht, kann man im Einzelfalle oft schwer entscheiden. Auch kann man selten mit Bestimmtheit eine chemische Wechselwirkung zwischen Fällungsmittel und Kolloid ausschließen. Bei der Flockung kann der Kolloidzustand bestehen bleiben (reversible Flockung) oder er wird aufgehoben (irreversible Flockung).

Bei den hydrophilen Solen bestimmt neben der Ladung auch die Hydratation der Mizellen maßgebend die Stabilität. Vielfach koagulieren solche Sole auch dann nicht, wenn sie entladen sind, wenn nicht gleichzeitig durch Zusatz dehydratisierender Mittel ihre Affinität zum Dispersionsmittel herabgesetzt wird (Kruyt, Bungenberg de Jong). Der Zusatz großer Elektrolytmengen führt hier vielfach zu einer Entmischungserscheinung. Dabei entstehen zwei flüssige Phasen, eine kolloidreiche und eine kolloidarme. Man nennt diese Erscheinung Koazervation.

#### Herstellung und Reinigung von Kolloiden.

Die Kenntnis der Stabilitätsbedingungen zeigt auch die Wege zur Herstellung kolloider Lösungen. Man unterscheidet vielfach „Dispersions“- und „Kondensations“-Methoden, doch läßt sich diese Einteilung praktisch nicht immer durchführen. Manche Stoffe lösen sich von selbst kolloid, besonders die Molekülkolloide (Eiweiß, Stärke, Kongorot, Nachtblau). Solche Stoffe nennt man Eukolloide. Andere müssen zuerst zerkleinert werden. Die Zerkleinerung kann mechanisch geschehen (Kolloidmühlen). Ferner kann man die Stoffe so entstehen lassen, daß sie kolloid in Lösung gehen; bei diesen Verfahren ist es wesentlich, daß die Stoffe die stabilisierenden Elektrolyte in der Lösung vorfinden und ihre Wachstumsgeschwindigkeit optimal ist für das Zustandekommen von Teilchen kolloider Größe. Auf diese Art bekommt man kolloide Lösungen von Stoffen, die gewöhnlich in Niederschlagsform bekannt sind ( $As^3S^3$  bei Einwirkung von  $H^3S$  auf  $As^3O^3$ ,  $BaSO^4$ , Kieselsäure; Au-Sole durch Reduktion von Goldchlorid). Metallsole kann man auch durch elektrische Zerstäubung erzeugen, in diesem Falle entsteht im elektrischen Lichtbogen zwischen zwei Metalldrähten Metaldampf, der sich zu festen Teilchen kolloider Größe kondensiert. Viele hydrophobe Sole stellt man auch durch Stabilisierung mit Schutzkolloiden her (protalbumin-saures Ag).

Zur Gewinnung möglichst reiner Sole, die ein Minimum von echt gelösten Beimengungen enthalten, bedient man sich allgemein der Dialyse. Man bringt das Sol durch eine für Kolloide undurchlässige Membran in Berührung mit dem reinen Dispersionsmittel. Dem Diffusionsgefälle folgend treten die gelösten Stoffe durch die Membran und werden mit der wiederholten oder kontinuierlichen Erneuerung der Außenflüssigkeit entfernt. Es ist aber zu beachten, daß durch die bei der Dialyse entstehende Gleichgewichtsstörung die Zusammensetzung der Mizelle sich ändert und damit die Stabilität der Sole herabgesetzt wird.

Abgesehen von den bekannten Pergament- und Kollodiumhüllen und Schläuchen verwendet man die schneller wirkenden Apparate von Zsigmondy-Heyer, den Heißdialysator nach Neidle, sowie den Dialysator mit Rührer von Gutbier. Bei der Elektrodialyse beschleunigt die Anlegung eines elektrischen Feldes an die im reinen Lösungsmittel befindlichen Elektroden die Wanderung der Elektrolyte durch die Membran.

---

## 18. Wärmelehre.

### Übersicht über die thermischen Daten.

Spezifische Wärme . . . S. 302	Bildg.wärm. anorg. Verb. S. 346
Wärmeleitfähigkeit . . . S. 326	Umwandlungswärme . . . S. 363
Schmelzwärme . . . . S. 334	Neutralisationswärme . . S. 365
Verdampfungswärme . . . S. 335	Hydratationswärme . . . S. 367
Lösungswärme . . . . S. 338	Bildg.wärm. organ. Verb. S. 369
Verdünnungswärme . . . S. 343	Verbrennungswärme . . . S. 371

### (86) Thermische Meßmethoden (Kalorimeter).

#### a) Einheiten.

Als Wärmeinheit ist diejenige Wärmemenge definiert, welche ein Gramm Wasser um einen Grad Celsius erwärmt. Da die spezifische Wärme des Wassers mit der Temperatur nicht unerheblich wechselt, genügt die obige Definition ohne genauere Temperaturangabe nicht. Während früher mehrere Wärmeinheiten nebeneinander in Gebrauch waren, hat man sich in Deutschland auf die sogenannte 15°-Kalorie geeinigt, d. h. diejenige Wärmemenge, welche ein Gramm Wasser von 14·5 auf 15·5° erwärmt. Früher war die sogenannte Nullpunktskalorie, die Kalorie bei Zimmertemperatur und die „mittlere Kalorie“ nebeneinander in Gebrauch. Die mittlere Kalorie, d. h.  $\frac{1}{100}$  derjenigen Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 g Wasser von 0° auf 100° zu erwärmen, ist von der 15°-Kalorie nicht merklich verschieden. Sie wurde namentlich zur Eichung von Eiskalorimetern benutzt und ist, da sie nur die beiden Fixpunkte der Thermometrie benutzt, von der Temperaturskala (Wasserstoff-, Luft-, Stickstoff-Thermometer) unabhängig. Da sich die spezifische Wärme des Wassers zwischen 15 und 25° nur um 1·7 Promille ändert, kann man die bei „Zimmertemperatur“ gemessenen Wärmetönungen, wenn es nicht auf die äußerste Genauigkeit ankommt, ohne weiteres benutzen; das gilt namentlich von den meist sehr exakten Werten von Julius Thomsen-Kopenhagen, den Verbrennungswärmen von Stohmann-Leipzig und den in seinem Laboratorium von Mitarbeitern gemessenen Zahlen (Arbeitstemperatur etwa 18°).

Anders steht es mit der „Nullpunktskalorie“, die aber verhältnismäßig selten benutzt worden ist. Mit der Annäherung an Null Grad steigt die spezifische Wärme des Wassers merklich an, sie ist bei 0° etwa 0·5% größer als bei 15°, doch ist die Änderung nicht sehr genau bekannt.

Aus den neuesten Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt haben sich folgende Zahlen ergeben (s. Tab. S. 295), von denen diejenigen unter 5° extrapoliert sind.

Das „Wärmeäquivalent“ gibt an, wieviel Wattsekunden oder Joules nötig sind, um 1 g Wasser der betreffenden Temperatur um 1° Celsius zu erwärmen.

Bei etwa 34° geht die spezifische Wärme des Wassers durch ein flaches Maximum. Amerikanische Forscher pflegen aus praktischen Gründen mit der 20°-Kalorie zu rechnen, weil diese Temperatur der „Zimmertemperatur“ näher liegt als 15° und sich die spezifische Wärme des Wassers bei jener Temperatur weniger stark ändert als bei in der Nähe von 15°. Eine 20°-Kalorie ist um genau 1 Promille kleiner als die üblichere 15°-Kalorie.

Handelt es sich um große Wärmemengen, z. B. wenn man die Versuchsdaten auf ein Grammolekül (Mol) umrechnet, so pflegt man statt der g-Kalorie (cal) den tausendfachen Wert, die kg-Kalorie (kcal) zu benutzen.

Temp.	Spez. Wärme	Wärme-äquivalent	Temp.	Spez. Wärme	Wärme-äquivalent
0°	(1.005)	(4.205)	15°	1.0000	4.1842 <sup>1)</sup>
1°	(1.0045)	(4.203)	16°	0.9998	4.1833
2°	(1.004)	(4.201)	17°	0.9996	4.1824
3°	(1.004)	(4.200)	18°	0.9994	4.1815
4°	(1.003)	(4.198)	19°	0.9992	4.1807
5°	1.0030	4.1966	20°	0.9990	4.1800
6°	1.0026	4.1951	21°	0.9988	4.1793
7°	1.0023	4.1937	22°	0.9987	4.1787
8°	1.0019	4.1923	23°	0.9985	4.1781
9°	1.0016	4.1910	24°	0.9984	4.1776
10°	1.0013	4.1897	25°	0.9983	4.1771
11°	1.0010	4.1885	26°	0.9982	4.1767
12°	1.0008	4.1874	27°	0.9981	4.1763
13°	1.0005	4.1863	28°	0.9980	4.1760
14°	1.0002	4.1852	29°	0.9980	4.1757

### b) Wasserwert und Eichung.

Eine kalorimetrisch bestimmte Wärmemenge setzt sich, wenn man nicht mit dem Eiskalorimeter (s. S. 301), also bei konstanter Temperatur, arbeitet, stets aus zwei Größen zusammen: dem Intensitätsfaktor, der Temperaturänderung, und dem Kapazitätsfaktor, dem sogenannten „Wasserwert“. Beide Faktoren sind, da sie erst miteinander multipliziert Kalorien ergeben, gleichwertig und müssen mit der gleichen Genauigkeit bestimmt werden, was nicht immer beachtet wurde.

Der Wasserwert gibt an, wieviel Gramm Wasser das an der Erwärmung oder Abkühlung teilnehmende kalorimetrische System entspricht. Arbeitet man also mit einem Wasserkalorimeter, so muß man das gesamte „Zubehör“, Kalorimetergefäß, Rührer und sonstiges Beiwerk, soweit es vom Wasser benetzt wird, in Gramm Wasser umrechnen. Das geschieht am bequemsten durch Multiplikation der Massen  $m$  mit der spezifischen Wärme der betreffenden Substanz  $c$ .

$$\text{Wasserwert} = \sum m \cdot c.$$

<sup>1)</sup> Bis vor kurzem rechnete man mit dem zu großen Wert 4.189.

Denn die spezifische Wärme gibt an, welche Wärmemenge notwendig ist, um 1 g der betreffenden Substanz um 1° C zu erwärmen, d. h. wieviel Gramm Wasser 1 g der Substanz entspricht, da ja alle Wärmemengen auf Wasser bezogen sind.

Bei Metallkalorimetern und Rührern kann man stets das gesamte Gewicht in Rechnung setzen, bei Glas nur das Gewicht der vom Wasser oder der sonstigen Kalorimeterflüssigkeit benetzten Teile. Dies Gewicht kann man meist ziemlich sicher durch Schätzung erhalten. Nur bei den sonst für kalorimetrische Messungen besonders geeigneten Weinholdbechern („Dewargefäßen“), doppelwandigen Glasgefäßen mit innen versilbertem, luftleer gepumptem Mantel, versagt die Schätzung, da nur ein recht kleiner und schwankender Teil, etwa 25—35% des Gewichts, an der Temperaturänderung teilnimmt.

Anders bei den Thermometern. Bei manchen Instrumenten gibt der Fabrikant das Gewicht der Quecksilberfüllung und des unteren Glastelles an. Wo das aber nicht der Fall ist, hilft man sich damit, daß man mittels eines kleinen Meßzylinders das eintauchende Volumen mißt. Das ist für Stabthermometer ganz exakt, für Einschlußthermometer erhält man einen etwas zu großen Wert wegen des Luftvolumens; man zieht einen ungefähr geschätzten Betrag ab. Zufällig hat ein cm<sup>3</sup> Glas und ein cm<sup>3</sup> Quecksilber etwa die gleiche Wärmekapazität, 0,46 g Wasser entsprechend.

Zur additiven Berechnung des Wasserwertes diene folgende Zusammenstellung von spezifischen Wärmen bei Zimmertemperatur:

Silber . . . . .	0·0554	Quecksilber pro g . . .	0·0333
Kupfer. . . . .	0·0915	„ „ cm <sup>3</sup> . . .	0·45
Nickel. . . . .	0·106	Messing pro g . . . .	0·091
Platin . . . . .	0·032	Paraffin, fest . . . .	0·50
Glas pro g . . . . .	0·189	Paraffinum liquidum .	0·51
„ „ cm <sup>3</sup> . . . . .	0·47	Konstantan . . . . .	0·098
Thermometer pro cm <sup>3</sup> .	0·46	Glimmer . . . . .	0·207

Bei verdünnten Lösungen ist der Wasserwert ziemlich genau gleich demjenigen des in der Lösung enthaltenen Wassers.

Wo eine additive Berechnung des Wasserwertes unsicher ist, z. B. bei der Benutzung von Weinhold-Bechern oder bei komplizierten kalorimetrischen Systemen wie dem Verbrennungskalorimeter + Bombe, hilft man sich entweder damit, daß man in dem Kalorimeter eine Reaktion mit genau bekannter Wärmetönung vornimmt oder mit einer elektrischen Eichung.

Als Eichreaktionen empfehlen sich die Neutralisation starker Säuren und Basen oder die Auflösung von Kaliumnitrat, Glaubersalz oder Thiosulfat, bei Verbrennungskalorimetern die Verbrennung von Benzoesäure, Rohrzucker und Naphthalin. Eine Eichung empfiehlt sich auch, falls der Gradwert des Thermometers (s. Abschnitt c) nicht genau bekannt ist.

Zu den elektrischen Eichungen ist folgendes zu bemerken: Die zugeführten Wattsekunden oder Joules kann man messen als:

Volt  $\times$  Amper  $\times$  Sekunden oder als  
 Volt  $\times$  Coulombs oder als  
 Amper<sup>2</sup>  $\times$  Sekunden  $\times$  Widerstand

Im ersten Fall braucht man außer einer genauen Stoppuhr ein Ampermeter im Hauptstromkreis und ein Voltmeter im Nebenschluß.

Im zweiten Fall benötigt man ein genaues Voltmeter im Nebenschluß über dem Heizwiderstand und ein genaues Coulometer, am besten ein Silbercoulometer, im Hauptstromkreis.

Kennt man den wirksamen Widerstand genau und bleibt er auch bei Stromdurchgang ganz konstant, so ist es am bequemsten man mißt nur die Stromstärke und die Zeit des Stromschlusses. Die Stromstärke muß dann aber sehr genau gemessen werden, da jeder Fehler doppelt in die Rechnung eingeht.

Arbeitet man mit einem Voltmeter im Nebenschluß, so ist folgendes zu beachten: 1. Die Zuleitungen zu dem eingetauchten Heizwiderstand müssen von den Punkten an, wo der Voltmeterstromkreis abzweigt, möglichst widerstandsfrei sein, da der Spannungsabfall und damit auch die Wärmeentwicklung dem Widerstande proportional ist. 2. Für den durch das Voltmeter fließenden Stromanteil ist eine Korrektur anzubringen. Sei  $I$  der vom Ampermeter im Hauptstromkreis angezeigte Gesamtstrom,  $i$  der durch den Heizwiderstand,  $i'$  der durch das Voltmeter gehende, ferner  $w$  der Heizwiderstand,  $W$  der Widerstand des Voltmeters, so gelten die Gleichungen  $I = i + i'$ ;  $i : i' = W : w$ ; also  $i' = i \cdot w/W$ ;  $I = i (1 + w/W)$ , also  $i = I \cdot W/(W + w)$ .

Bleibt der Heizwiderstand ein für allemal im Kalorimeter, so ist der durch den elektrischen Heizversuch gefundene Wasserwert bei den weiteren Rechnungen direkt zu benutzen. Anderenfalls ist von dem elektrisch bestimmten Wasserwert derjenige des Heizkörpers anzuziehen, er ist meist additiv zu berechnen, wenn man den Aufbau des Heizwiderstandes genau kennt.

Hat die Kalorimeterflüssigkeit auch nur das geringste Leitvermögen, so muß für sehr gute Isolation des Heizwiderstandes gesorgt werden; die von den Fabriken gelieferte Umspinnung der Drähte genügt nicht immer. In vielen Fällen empfehlen sich trotz des größeren Temperaturkoeffizienten Quecksilberwiderstände, z. B. in der von Roth angegebenen Form; spiralgewundene Thermometerkapillare mit Quecksilberfüllung und zwei angeschmolzenen Erweiterungen (mit eingeschmolzenen Platindrähtchen) zwecks Einführung von Kupferdrähten mit Quecksilberkontakt zur Stromzu- und -abfuhr<sup>1)</sup>. Da der Widerstand aus Glas und Quecksilber besteht, kann der Wasserwert durch eine einfache Volumbestimmung (mittels der hydrostatischen Methode) gefunden werden, doch ist die Form so kompendiös, daß man den Quecksilberwiderstand fast stets im Kalorimeter belassen kann (Thermometerkugel im Inneren der Spirale, Rührer außen).

<sup>1)</sup> Zu beziehen von E. Gundelach-Gehlberg i. Thür.

Eicht man elektrisch und gibt den Wasserwert nicht in Joules, sondern in cal pro Grad an, so hat man stets den Umrechnungsfaktor (vgl. S. 295) mitzuteilen.

### c) Thermometer.

Der zweite Faktor, der in die kalorimetrischen Rechnungen eingeht, die Temperaturänderung, wird man im gewöhnlichen Laboratoriums- und Fabrikbetriebe wohl stets mit einem Quecksilberthermometer messen, obwohl die elektrischen Meßmethoden (Platinwiderstandsthermometer und Thermolemente) bei guter Eichung und Benutzung geeigneter Meßanordnungen den Quecksilberthermometern überlegen sind, da den elektrischen Apparaten manche Fehler der Quecksilberthermometer (große Trägheit, Nachwirkungserscheinungen u. dgl.) nicht anhaften. Hier seien nur noch die üblichen Quecksilberthermometer behandelt.

Es ist unter allen Umständen praktischer, eine kleine Temperaturänderung, am besten 1—2 Grad, genau zu messen, als mit größeren Temperaturänderungen zu arbeiten und ein ungenaueres Thermometer zu benutzen; denn der Wärmeaustausch mit der Umgebung (s. Abschnitt d) läßt sich bei großen Temperaturänderungen sehr schwer berechnen. Man wird daher in den meisten Fällen mit einem Beckmann-Thermometer arbeiten, das nur wenige Grade umfaßt, aber in  $\frac{1}{100}^{\circ}$  oder besser in  $\frac{1}{1000}^{\circ}$  geteilt ist. Bei einem guten Instrument lassen sich also mit einer Lupe 0.002 bis 0.001° recht sicher schätzen. Nur ist bei den Beckmann-Thermometern folgendes zu berücksichtigen: stellt man das Instrument auf ein anderes Temperaturintervall ein, schlägt man also z. B. Quecksilber ab, so verändert sich damit zugleich der Gradwert. Denn nur bei einer einzigen Temperatur zeigt das Thermometer wirklich genau Grade an; nimmt weniger Quecksilber an der Erwärmung teil, so ist die abgelesene Temperaturerhöhung um die Ausdehnung des abgeschlagenen Quecksilbers, das sich ja nun nicht mehr mit erwärmt, zu klein. Zeigt z. B. ein Beckmann-Thermometer (das in erster Linie für kryoskopische Zwecke dienen soll) bei 0° richtige Grade an, so zeigt das Instrument bei 20° um  $20 \times 0.000163 =$  etwa 3 Promille zu niedrig an, denn  $0.000163 = \frac{1}{6300}$  ist die Ausdehnung des Quecksilbers gegenüber dem Glas der Kapillaren (scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers). Hierbei ist vorausgesetzt, daß das gesamte Quecksilber, auch der herausragende Faden, die gleiche Temperatur besitzt wie die Quecksilberkugel<sup>1)</sup>. Am sichersten ist, wenn man Kalorimeter + Instrument nicht elektrisch oder mit einer geeigneten Reaktion eichen will, man läßt das Thermometer auf Kaliberfehler und Gradwert von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt prüfen und berücksichtigt die Angaben des Eichscheines.

Zahlenbeispiel. Das Beckmannthermometer war auf den Temperaturbereich 15—20° eingestellt, die Zimmer- und somit

<sup>1)</sup> Eine Erhöhung der Fadentemperatur um 6° erniedrigt den Gradwert um rund 1 Promille.

auch die Fadentemperatur war etwa  $18^\circ$ , so daß eine Korrektur für den herausragenden Faden fortfiel. Abgelesen war als Anfangstemperatur  $1.985^\circ$ , als Endtemperatur  $3.355^\circ$ . Die Korrektur für den Kaliberfehler war laut Eichschein bei  $2.0^\circ - 0.001^\circ$ , bei  $3.3^\circ - 0.003^\circ$ , der Gradwert in dem benutzten Temperaturintervall  $1.008^\circ$ . Man erhält also statt  $3.355^\circ - 1.985^\circ = 1.370^\circ$  zunächst  $3.352^\circ - 1.984^\circ = 1.368^\circ$ ; diese korrigierte Temperaturänderung ist mit dem Gradwert, also mit  $1.008$  zu multiplizieren, so daß das Endresultat  $1.379^\circ$  ist.

Hätte man bei  $0^\circ$  zu messen, wo der Gradwert des Instrumentes  $1.000$  ist, wäre aber die Fadentemperatur etwa  $12^\circ$ , so wäre mit dem Gradwert  $0.998$  zu rechnen, da alle Temperaturänderungen durch die gegenüber dem Quecksilber in der Kugel zu große Ausdehnung des Quecksilberfadens um  $2$  Promille zu groß ausfallen. Durch Nichtberücksichtigung des „Gradwertes“ haben sich fast ebensoviel Fehler in die Literatur eingeschlichen wie durch falsche oder mangelhafte Bestimmung des Wasserwertes.

**d) Korrektur für den Wärmeaustausch mit der Umgebung.**

Die Grundlage dieser nie zu vernachlässigenden Korrektur bildet das bei kleinen Temperaturdifferenzen scharf geltende „Newtonsche Abkühlungsgesetz“, vorausgesetzt, daß die einem anderen Gesetz gehorchenden Temperaturänderungen durch die Wärmestrahlung möglichst klein gehalten werden. Dieses geschieht durch Benutzung gut spiegelnder Flächen (Versilberung im Mantel der Weinhold-Gefäße, Verwendung von Kalorimetern aus hochpoliertem Silber- oder Nickelblech). Das Gesetz von Newton sagt aus: Der Temperaturabfall pro Zeiteinheit, d. h. der sogenannte „Gang“ des Thermometers ist proportional der Differenz zwischen der Temperatur des Kalorimeters und der Umgebung. Wird dem Kalorimeter durch sehr intensive Rührung von außen eine merkliche Wärmemenge zugeführt, so muß man statt der Temperatur der Umgebung die wenig höhere „Konvergenztemperatur“ in die Formel einsetzen, d. h. diejenige Temperatur, der das kalorimetrische System zustrebt.

Den Gang des Thermometers, die regelmäßige Änderung in einer Minute (besser in einer halben Minute), bestimmt man vor und nach der Reaktion, in der sogenannten Vor- und Nachperiode und interpoliert für die Zwischenzeit, in der die Reaktion stattfindet, die sogenannte Hauptperiode. Die Korrektur kann man meistens durch Schätzung mit genügender Sicherheit finden, ohne mathematische Formeln.

Zahlenbeispiel: Ablesungen:

Vorperiode:	Hauptperiode:	Nachperiode:	
1.970°	2.00°	3.355°	} Gang Null
73°	3.06°	55°	
77°	Gang	55°	
81°	+ 0.004°	55°	
1.985°	3.349°	55°	

Reaktion eingeleitet!

Bis zum Ende des ersten Ablesintervalls der Hauptperiode gilt der Gang der Vorperiode, da sich die Temperatur gegen die der Vorperiode kaum verändert hat; von etwa 3·30°, der dritten Ablesung der Hauptperiode, an gilt der Gang der Nachperiode, da die Endtemperatur so gut wie erreicht ist; für die Zwischenzeit setzt man mit kleinem Fehler das Mittel der Gangwerte aus Vor- und Nachperiode ein:

also für das erste Intervall + 0·004° (Gang der Vorperiode),  
 zweite „ + 0·002° (Mittel aus beid. Gangwert.)  
 dritte „ + 0·002° „ „ „ „ „ „  
 alle weiteren 0·000 (Gang der Nachperiode).

Die Summe der von dem Wärmeaustausch mit der Umgebung herrührenden Temperaturänderungen ist also + 0·008°. Da wir nur die durch die Reaktion hervorgerufene Temperaturerhöhung messen wollen, müssen wir die von außen zugeführte Wärme abziehen, d. h. die Temperaturerhöhung 3·355°—1·985° = 1·370° ist um 0·008° zu verringern, so daß man eine korrigierte Temperaturerhöhung von 1·362° erhält. Vergl. hierzu das Beispiel für Kaliberfehler und Gradwert, S. 286.

Genauere Methoden, um für den Wärmeaustausch mit der Umgebung zu korrigieren, findet man in physikalischen und physikalisch-chemischen Handbüchern, z. B. in den physikalisch-chemischen Übungen von Roth, dritte Auflage; 1921. Wer mit dem Rechenschleiber umgehen kann, korrigiert schnell und genau nach einer in Liebigs Annalen 373, 254 (1910) angegebenen Methode. Diese genaue Rechnung würde eine Korrektur von — 0·006° statt — 0·008° ergeben. Vgl. auch Roth in Houben-Weyl, Bd. I.

Der vom Grafen Rumford angegebene Weg, jede Korrektur dadurch zu vermeiden, daß man gleich weit unter (über) der Zimmertemperatur anfängt, als man über (unter) der Zimmertemperatur endet, genügt nur in den allerseltensten Fällen, da es stets eine geraume Zeit dauert, bis sich die Temperatur im Kalorimeter ausgeglichen hat, und da manche Reaktionen, z. B. die Auflösung von Gasen oder festen Stoffen in der Kalorimeterflüssigkeit, eine erhebliche Zeit beanspruchen.

#### e) Rühren und Klopfen.

Um den Temperatureausgleich innerhalb der Kalorimeterflüssigkeit und die Reaktion zu ermöglichen oder zu beschleunigen, muß man für gute Rührung sorgen, die man in großen Kalorimetern mechanisch durch Heißluft- oder Elektromotor vornimmt, die aber in kleinen Kalorimetern und bei rasch verlaufenden Reaktionen von Hand geschehen kann. In vielen Fällen wird ein Glasrührer mit breitem horizontalem Rührblatt oder ein spiralig aufgewundener Glasstab genügen. Arbeitet man mit einem Metallrührer, so muß man dafür sorgen, daß keine Handwärme in das Kalorimeter gelangt: zu dem Zweck setzt man auf den Rührer einen Kork oder eine Handhabe aus Ebonit. Gleichmäßige, kräftige Rührung ist Vorbedingung für halbwegs genaues Arbeiten. Bei mechanisch betriebenen Rührern haben sich die Turbinenrührer, die stets gleich weit in das Kalori-

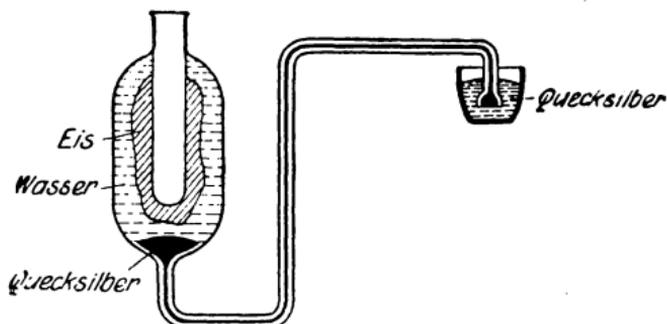
meter eintauchen, weniger bewährt als die sich auf- und abbewegenden Rührer, namentlich solche mit mehreren kreisförmig durchlöchernten Rührblättern.

Um ein Hängenbleiben des Quecksilbermeniskus in der engen Thermometerkapillare zu vermeiden, muß das Thermometer während des ganzen Versuches leise auf die Rückseite geklopft werden; auch dies Klopfen kann man durch eine an die elektrischen Klingeln erinnernde Vorrichtung (Wagnerscher Hammer) betätigen, doch ist es bei einiger Übung unschwer, mit der einen Hand regelmäßig zu rühren, mit der anderen das Thermometer leise zu klopfen.

Wegen der Bestimmung von spezifischen Wärmen und von Wärmetönungen (wie Lösungs-, Mischungs-, Fällungs-, Neutralisations-, Schmelz-, Verdampfungs- und Verbrennungswärmen) muß auf die Spezialwerke hingewiesen werden. Vgl. besonders Houben-Weyl, Bd. I (1921), Roth.

### (86a) Bunsensches Eiskalorimeter. (Vgl. Fig.)

Man mißt nicht die Temperaturerhöhung einer Kalorimeterflüssigkeit, sondern alle zugeführte Wärme wird dazu verbraucht,



um Eis von  $0^{\circ}$  in Wasser von  $0^{\circ}$  zu verwandeln, wozu pro Gramm Eis 78·67 Cal. aufgewendet werden müssen. Jede dem Kalorimeter entzogene Wärmemenge dient dazu, die entsprechende Menge Eis neu zu bilden. Die gebildete oder abgeschmolzene Menge wird aus der Volumänderung abgeleitet. Um diese genau bestimmen zu können, ist der untere Teil des Kalorimeters mit luftfreiem Quecksilber beschickt und endet in ein (viermal rechtwinklig gebogenes) Kapillarrohr, das in einen genau gewogenen und mit Quecksilber gefüllten Porzellantiegel taucht. Aus den Gewichtsänderungen des Tiegels schließt man auf die im Kalorimeter vor sich gegangenen Wärmetönungen. Eine dem Kalorimeter zugeführte mittlere oder  $15^{\circ}$ -Kalorie entspricht einem Gewichtsverlust von rund 15,49 mg Quecksilber. Denn 1 g Eis von  $0^{\circ}$  ( $= 1\cdot09075 \text{ cm}^3$ ), das man durch Zufuhr von 79·67 g-cal. geschmolzen hat, gibt  $0\cdot99987 \text{ cm}^3$  Wasser von  $0^{\circ}$ , also eine Volumverminderung von  $0\cdot09088 \text{ cm}^3$ . Dieses Volumen Quecksilber wiegt bei  $0^{\circ}$  1·2356 g; also entspricht 1 g-cal. dem 79·67. Teil, nämlich 15·5 mg.

Das gesamte Eiskalorimeter steht in einem mit Eis gefüllten Schrank. Eis und Wasser müssen gänzlich luftfrei sein. Vor und nach jedem Versuch bestimmt man durch Wägung den Gang, d. h. die durch langsames Abschmelzen oder Neubildung von Eis verursachten Gewichtsveränderungen des Porzellantiegels. Mit Hilfe des Eiskalorimeters kann man sehr langsam verlaufende Reaktionen thermisch verfolgen, ist aber immer an die konstante Temperatur 0° gebunden. Statt das Quecksilber zu wägen, kann man die Verschiebung der Quecksilbermensekus in einer genau kalibrierten Kapillare ablesen.

Verbesserte Form und Behandlungsweise des Eiskalorimeters s. b. Fischer, Biltz, ZS. anorg. allg. Chem. 176, 94 (1928).

Ein dem Eiskalorimeter entsprechendes Gerät mit Diphenyloxyd (Smp. 26.7°) ist von Sachse [Z. physik. Chem. A 143, 94 (1929)] beschrieben.

## Spezifische Wärme.

(87) *Definitionen; Messung.* (Kpl. 1935.)

Wird ein und dieselbe Wärmemenge gleichen Mengen verschiedener Stoffe zugeführt oder entzogen, so ist die Temperaturänderung bei jedem Stoff eine andere; die Wärmemenge, die erforderlich ist, um 1 g eines bestimmten Stoffes um 1° C zu erwärmen, heißt seine spezifische Wärme oder Wärmekapazität ( $c$ ); die zur Erwärmung von 1 g-Atom oder 1 g-Molekel um 1° C erforderlichen Wärmemengen heißen Atomwärme ( $C_A = c \times A$ ) oder Molarwärme ( $C_M = c \times M$ ). — Über die Einheit der Wärmemenge vgl. Abschnitt 86.

Die spezifische Wärme jeder Substanz ändert sich mehr oder weniger mit der Temperatur; und zwar pflegt sie mit steigender Temperatur anzusteigen. Daß Wasser bei Zimmertemperatur eine fast konstante, abnorm hohe Wärmekapazität besitzt (vgl. S. 295), ist auf das Vorhandensein komplexer (assoziierter) Wassermolekeln zurückzuführen, die auch die übrigen Anomalien des Wassers (Dichtemaximum) hervorrufen: die bei Temperatursteigerung auftretende Dissoziationswärme der Komplexmolekeln geht in die spezifische Wärme ein.

Die mittlere spezifische Wärme eines Stoffes zwischen zwei Temperaturen ist der Quotient aus der Wärmemenge, die nötig ist, um die Substanz von der einen Temperatur auf die andere zu bringen ( $Q$ ), und der Temperaturdifferenz:  $c_m = Q/(t-t')$ .

Wenn das Temperaturintervall, in dem man die mittlere Temperatur bestimmt, immer kleiner und schließlich  $dt$  wird und damit auch die Wärmemenge immer weiter auf  $dQ$  sinkt, ist der Grenzwert, die wahre spez. Wärme bei der Temperatur  $t$ :  $c = dQ/dt$ , erreicht.

Die Temperaturabhängigkeit von  $Q$  wird bei genaueren Messungen und Rechnungen durch eine Interpolationsgleichung von der Form  $Q = at + bt^2 + dt^3$  ausgedrückt. Hieraus folgt für den Wert der wahren spez. Wärme  $c = a + 2bt + 3dt^2 \dots$

Um die spezifische Wärme zu bestimmen, gibt es zwei Methoden, die Mischungsmethode, die meist die mittlere spezifische Wärme ergibt, und die elektrische, bei der man mit kleinen Temperaturdifferenzen auskommt, so daß man angenähert mit einem Versuch wahre spezifische Wärmen ( $c_w$ ) erhält.

**Mischungsmethode.** S g der zu untersuchenden Substanz werden auf  $T^\circ$  erhitzt und ohne Wärmeverlust in ein Kalorimeter von  $t^\circ$  gebracht. m sei der Wasserwert des Kalorimeters. Das Kalorimeter erwärme sich durch das Einbringen von S g Substanz von  $t$  auf  $t'$ ; es nimmt also, da Wasser laut Definition die spez. Wärme 1 hat, die Wärmemenge  $m \cdot 1 \cdot (t' - t)$  auf, während die zu untersuchende Substanz  $S \cdot c \cdot (T - t)$  g-cal. abgibt. Da beide Werte bei richtiger Versuchsführung einander gleich sind und alle Größen außer c bekannt sind, ist c aus der Gleichung zu berechnen

$$c = \frac{m \cdot (t' - t)}{S \cdot (T - t)}$$

Führt man solche Messungen für nahe benachbarte T-Werte aus, so kann man aus mehreren Versuchen auch wahre spezifische Wärmen ableiten.

Will man die spez. Wärme einer Flüssigkeit bestimmen, von der genügende Mengen zur Verfügung stehen, so benutzt man sie als Kalorimeterfüllung und führt ihr in der S. 297 beschriebenen Weise eine bekannte Wärmemenge zu. Befinden sich A g Flüssigkeit im Kalorimeter, dessen sonstiger Wasserwert w sei, und haben Q elektrisch zugeführte Kalorien die Temperatur des Kalorimeters um  $\Delta^\circ$  erhöht, so ist die spez. Wärme der Flüssigkeit x aus der

$$\text{Gleichung zu berechnen: } Q = (A \cdot x + w) \cdot \Delta; \quad x = \frac{Q}{\Delta \cdot A} - \frac{w}{A}$$

Nernst und seine Mitarbeiter haben die elektrische Methode auch auf feste Körper, und zwar innerhalb eines weiten Temperaturbereiches angewendet: Dem in einem luftleer gepumpten Raume aufgehängten Körper wird durch einen umgewickelten Platindraht eine bekannte Wärmemenge zugeführt, derselbe Draht dient als Platinwiderstandsthermometer zur Bestimmung der Temperaturerhöhung. Mit Hilfe dieser Methode hat Nernst die wahren spez. Wärmen bis fast zum absoluten Nullpunkt hinab bestimmen können, indem das Vakuumgefäß von außen mit flüssigem Wasserstoff (evtl. unter vermindertem Druck) gekühlt wurde. Vgl. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918.

Alle Rechnungen werden weit einfacher und durchsichtiger, wenn man nicht mit den spez. Wärmen, sondern mit den Atom- bzw. Molekularwärmen rechnet (s. folgende Tabellen).

(88) *Gesetze von Dulong-Petit und Neumann-Kopp.*

Die Produkte aus den Atomgewichten und den spezifischen Wärmen zwischen 0 und  $100^\circ$  sind für die meisten festen Elemente eingenhert gleich, und zwar etwa 6.3. Also ist bei Zimmertemperatur eine ungefähr konstante Wärmemenge (6.3 cal) erforderlich, um 1 Gramm-Atom eines festen Elementes um  $1^\circ$  C zu erwärmen.

Das Gesetz gilt nur angenähert; bei höheren Temperaturen wird die Konstante größer. Wie die folgende Zusammenstellung ergibt, versagt das Gesetz bei Zimmertemperatur für die meisten Elemente mit kleinem Atomgewicht und hohem Schmelzpunkt; mit steigender Temperatur steigt die Konstante für diese Elemente zwar stark an, bleibt aber kleiner als für die anderen.

Element	Atomgewicht	Modifikation	Temp.-Gebiet	Spez. Wärme	Atomwärme
Bor, B . . . . .	10.82	amorph	0—100°	0.307	3.32
„ . . . . .	10.82	kryst.	„	0.252	2.72
Kohlenstoff, C	12.00	Holzkohle	„	0.194	2.33
„ . . . . .	12.00	Graphit	11°	0.160	1.92
„ . . . . .	12.00	Diamant	„	0.112	1.34
Silicium, Si . .	28.3	grau	0—100°	0.171	4.80
„ . . . . .	28.3	kryst.	24°	0.171	4.81
„ . . . . .	28.3	amorph	27°	0.180	5.05
Beryllium, Be	9.02		0—100°	0.425	3.83

Nach Lämmel sind die Atomwärmern bei den resp. Schmelzpunkten der Elemente einander gleich (8—9); zählt man den Schmelzpunkt in absoluten Graden, so ist die Atomwärme für die meisten Elemente beim halben absoluten Schmelzpunkt 6—7.

Neumann-Koppsches Gesetz: Die Molekularwärme (Produkt aus spezifischer Wärme und Molekulargewicht) einer festen Verbindung ist gleich der Summe der Atomwärmern der in ihr enthaltenen Elemente. Hierbei sind folgende Atomwärmern einzusetzen: für

$$C = 1.8; H = 2.3; B = 2.7; Be = 3.7; Si = 3.8; O = 4.0$$

$$P = 5.4; S = 5.4; Ge = 5.5; F = 5.4;$$

für alle übrigen Elemente etwa = 6.4.

Demnach bleibt bei jeder chemischen Umsetzung, bei der sich die Zahl und Natur der Komponenten nicht ändert, die Gesamtwärmekapazität des Systems (dieses als fest vorausgesetzt) nahezu konstant.

*(89) Theoretisches zu den spezifischen Wärmern der festen Stoffe.*

Während man früher die Elemente mit hohem Schmelzpunkt und kleinem Atomgewicht (C, Si, B usw.) als Ausnahmen vom Dulong-Petitschen Gesetz (D.-P.-G.) ansah, haben die Messungen der letzten 25 Jahre, namentlich diejenigen von N e r n s t und seinen Mitarbeitern gezeigt, daß es für jedes Element ein Temperaturgebiet gibt, in dem die Atomwärmern kleiner werden, als dem D.-P.-G. entspricht. Ferner fand man, was N e r n s t schon vorher nach seinem Wärmesatz vorausgesagt hatte, daß sich die Atomwärmern in der Nähe des absoluten Nullpunktes dem Wert Null nähern, beim abs. Nullpunkt selbst Null werden. Beim absoluten Nullpunkt addieren sich also die Wärmekapazitäten der das

Molekül der Verbindung zusammensetzenden Atome vollkommen ( $0 + 0 = 0$ ), und das K o p p - N o u m a n n s c h e Gesetz, die Erweiterung des D.-P.-G., gilt streng. Für den Diamant ist das Gebiet, wo die spezifische Wärme Null ist, erreicht worden: von  $-230^\circ$  an ist keine meßbare Wärmekapazität mehr festzustellen; aber auch für Al, Pb, Graphit, Cu, Os, Hg, Ag gelangte man bei äußerst tiefen Temperaturen, wie sie nur durch Wasserstoff, der unter Unterdruck siedet, erzeugt werden können, zu spezifischen Wärmen unter 0,01. Dies Verhalten ist aber nicht auf feste Elemente beschränkt, sondern eine große Zahl von Verbindungen wie  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , zeigt dasselbe. Das Unendlichkleinwerden der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen ist also eine allgemeine Eigenschaft des festen Zustandes; sie ist durch die alte klassische Theorie, die von sehr kleinen, elastischen Schwingungen der Atome um feste, durch das Rauggitter gegebene Ruhelagen ausgeht, nicht zu erklären. Die alte Theorie führt vielmehr zu dem Schluß, daß die spezifische Wärme (bei konstantem Volumen) für ein Grammatom eines festen Elementes  $= 3 \cdot R = 5 \cdot 96$  sein muß; also resultiert, da die experimentell bestimmte, spezifische Wärme bei konstantem Druck ein wenig größer ist, das D.-P.-G., daß die Atomwärmen konstant gleich etwa 6 sein sollen. In der Tat gibt es für jedes Element, auch die Ausnahmen C, B, Si usw., ein Temperaturgebiet, in dem das D.-P.-G. gilt; in der Nähe des Schmelzpunktes aber (s. o.) scheint der Wert allgemein über 6 hinauszugehen. Das würde nicht groß wundernehmen, da in der Nähe des Schmelzpunktes größere Schwingungen der Atome um die Ruhelagen wahrscheinlich sind, die der theoretischen Ableitung des D.-P.-G. zuwiderlaufen. Für die Erklärung der zu kleinen Werte aber versagt die klassische, kinetische Theorie vollkommen, ob das Kleinwerden nun bei Zimmertemperatur oder in der Nähe des absoluten Nullpunktes auftritt.

Hier hat die Quantentheorie von Planck (vgl. S. 8) und ihre Anwendung auf das vorliegende Problem (zuerst durch Einstein) die Erklärung gegeben. Ausführliche Angaben über die Quantentheorie der spezifischen Wärme sind in den folgenden Werken enthalten: N e r n s t, Lehrbuch (Stuttgart, Enke 1926) und Grundlagen des neuen Wärmesatzes (Halle, Knapp 1918), V a l e n t i n e r, Anwendungen der Quantenhypothese (2. Aufl., Braunschweig; Vieweg 1921); E u c k e n, Chem. Physik. (Leipzig, Akad. Verl.-Ges., 1930).

In der Theorie der spezifischen Wärme rechnet man meist nicht mit  $h \cdot \nu$ , sondern mit einem etwas anderen Ausdruck  $\beta \cdot \nu = h \cdot \nu N_0/R$ , wo  $N_0$  die Anzahl Atome im Grammatom (Moleküle im Mol), nämlich  $6 \cdot 06 \cdot 10^{23}$  und  $\beta$  die universelle Strahlungskonstante  $4 \cdot 77 \cdot 10^{-11}$  bedeutet.

Denkt man sich die Wärme durch den Anprall von Gasmolekülen auf ein festes Grammatom übertragen und berechnet die Änderung des Wärmehaltes des festen Körpers mit der Temperatur, d. h. die Atomwärme, unter Zugrundelegung der Quantentheorie, so ergibt sich, da nicht alle Moleküle den gleichen Energieinhalt haben,

ihre Energiemengen sich aber nach Quanten abstufen, folgender Ausdruck (Einstein'sche Formel):

$$C = 3 R \frac{\left(\frac{\beta \nu}{T}\right)^3 e^{\frac{\beta \nu}{T}}}{\left(\frac{\beta \nu}{T} - 1\right)^3}.$$

Von dem von der klassischen Theorie geforderten Wert  $3 \cdot R$  unterscheidet sich der neue kompliziertere Ausdruck durch zweierlei: 1. ist hier die Atomwärme eine Funktion der Temperatur, 2. geht in den Ausdruck eine individuelle Konstante des Elementes, die Schwingungszahl  $\nu$ , ein. Entsprechend dem Wert für  $\nu$  wird der Temperaturverlauf der Atomwärme für jedes Element einen anderen Weg nehmen. Für Atome mit großem  $\nu$  steigt die Atomwärme mit der Temperatur langsam an (C, Si usw.); aus einfachen kinetischen Vorstellungen folgt nach Lindemann, daß einer hohen Schwingungszahl auch ein hoher Schmelzpunkt entspricht (vgl. C, Si). Ferner folgt aus Einstein's Formel, daß die Atomwärme beim absoluten Nullpunkt Null, in dessen Nähe sehr klein wird. Qualitativ also gibt die Formel den Verlauf der Atomwärmen gut wieder, quantitativ ist sie weniger befriedigend und durch ähnliche Formeln von Nernst, Lindemann, Debye, Born und anderen ersetzt. Näheres s. in Valentiner's kleiner Schrift. Wichtig ist Debye's Gesetz, nach dem bei sehr tiefen Temperaturen die Atomwärme der dritten Potenz der absoluten Temperatur proportional ist, was sich für sehr viele Körper bestätigt hat, so daß man es hier mit einem allgemeinen Naturgesetz zu tun hat. Die in alle neueren Formeln eingehenden Schwingungszahlen der Atome  $\nu$  hat man in befriedigender Übereinstimmung aus optischen, elastischen und elektrischen Eigenschaften der Stoffe, ebenfalls aus ihrem Schmelzpunkt (s. o.) abgeleitet.

In Krystallen werden die Molekeln eine ähnliche Wärmebewegung um ihre Ruhelagen ausführen wie die einzelnen Atome in einem Elementarkrystall; außerdem werden die Atome im Molekülverbände gegeneinander schwingen. Es gelten also für jedes Atom im Molekül analoge Gesetze wie für die festen Elemente: bei höheren Temperaturen, wo der Einfluß der Quantentheorie unmerklich wird, ist die Änderung der Schwingungsenergie pro Grad, die spezifische Wärme, pro Atom  $= 3 \cdot R$  (das Neumann-Kopp'sche Gesetz), bei tiefen Temperaturen wird der Wert unter  $3 \cdot R$  sinken. Je nachdem die Kräfte zwischen den einzelnen im Raumgitter nebeneinander lagernden Molekülen groß sind oder die Wechselwirkung der Atome im Molekül, werden bei tieferen Temperaturen verschiedene Verhältnisse resultieren, werden die Molekularwärmen durch verschiedene Funktionen von  $T$ ,  $\beta \cdot \nu$  und der Anzahl der Atome im Molekül darzustellen sein. Je tiefer die Temperatur, desto strenger gilt das Kopp-Neumann'sche Gesetz von der Additivität der Atomwärmen.

**Feste Stoffe.**

**(90) Spezifische Wärmen fester Elemente. (Kpl. 32.)**  
(Elemente alphabetisch geordnet.)

Temp.-Gebiet	Spez. Wärme	Atomwärme	Temp.-Gebiet	Spez. Wärme	Atomwärme
<b>Aluminium (26·97)</b>			<b>Brom (79·92)</b>		
—254,0°	0·0024	0·065	—191 bis -81	0·0705	5·63
—231·2	0·0220	0·593	<b>Cadmium (112·4)</b>		
—136	0·1465	3·95	—223	0·0308	3·46
— 88	0·1963	5·29	—133	0·0515	5·79
0	0·2096	5·65	28	0·0555	6·24
18	0·2144	5·78	100	0·0560	6·29
100	0·2227	6·01	300	0·0842	9·46
160	0·2250	6·07	<b>Caesium (132·8)</b>		
283	0·2391	6·45	—253 bis -196	0·0513	6·81
<b>Antimon (121·76)</b>			0	0·0522	6·98
—253 bis -196	0·0240	2·92	<b>Calcium (40·07)</b>		
—188 bis 20	0·0469	5·71	—250·8	0·0127	0·509
17 bis 100	0·0503	6·13	—211·1	0·0799	3·202
18 bis 300	0·0516	6·28	—110	0·146	5·85
18 bis 600	0·0561	6·83	0 bis 100	0·149	5·97
<b>Arsen (74·96)</b>			<b>Cer (140·13)</b>		
1) { —253 bis -196	0·0258	1·93	—253 bis -196	0·0330	4·63
—188 bis 20	0·0705	5·28	0 bis 100	0·0448	6·28
2) { 21 bis 68	0·0830	6·22	<b>Chrom (52·01)</b>		
21 bis 65	0·0758	5·68	—253 bis -196	0·0142	0·74
<b>Beryllium (9·02)</b>			—188 bis 20	0·0794	4·13
—253 bis -196	0·0137	0·124	0	0·1039	5·40
0 bis 100	0·449	4·05	100	0·1121	5·83
0 bis 300	0·5680	4·58	300	0·1236	6·43
<b>Blei (207·21)</b>			500	0·1503	7·82
—263	0·00324	0·672	<b>Eisen (55·84)</b>		
—253	0·0126	2·62	—243	0·0032	0·18
—182 bis 15	0·0290	6·01	—203	0·0290	1·62
2	0·0307	6·36	—133	0·0741	4·14
100	0·03155	6·537	— 53	0·0963	5·38
300	0·0338	7·00	0	0·1045	5·84
<b>Bor (10·82)</b>			97	0·1137	6·35
1) { —253 bis -196	0·0212	0·23	0 bis 500	0·1330	7·47
—76 bis 0	0·1677	1·815	0 bis 800	0·1647	9·20
0 bis 100	0·2518	2·724	0 bis 1100	0·1656	9·25
2) { 126	0·3069	3·321	0 bis 1600	0·2053	11·44
233	0·3663	3·963			

1) Krystall. 2) Amorph. 3) Elektrolyteisen (Werte oberhalb 800° Umwandlungs- und Schmelzwärmen).

Temp.-Gebiet	Spez. Wärme	Atomwärme	Temp.-Gebiet	Spez. Wärme	Atomwärme	
<b>Gallium (69-72)</b>			<b>Kohlenstoff (12-00) (Forts.)</b>			
16 bis 24	0-0918	6-40	*) {	-244-4	0-005	0-06
<b>Germanium (72-60)</b>				-229-0	0-0083	0-10
0 bis 100	0-0737	5-35	-190-6	0-024	0-29	
0 bis 440	0-0757	5-50	-50-3	0-1188	1-37	
<b>Gold (197-2)</b>			11	0-1604	1-92	
-253 bis -196	0-0160	3-16	188	0-254	3-05	
-188 bis 20	0-0297	5-86	249	0-325	3-90	
18	0-03120	6-15	642	0-445	5-34	
100	0-03141	6-19	977	0-467	5-60	
<b>Indium (114-8)</b>			20-282	0-2483	2-98	
0 bis 100	0-0569	6-53	15-608	0-3154	3-78	
<b>Iridium (193-1)</b>			18-900	0-3532	4-24	
-253 bis -196	0-0099	1-91	0-376	0-2658	3-19	
-79 bis 18	0-0303	5-85	0-709	0-3354	4-02	
0 bis 100	0-0823	6-24	0-1045	0-3634	4-36	
0 bis 1400	0-0401	7-74	0-24	0-1653	1-98	
<b>Jod (126-93)</b>			0-224	0-1935	2-32	
-253 bis -196	0-0361	4-58	<b>Kupfer (63-57)</b>			
-192-7	0-0422	5-36	-258	0-0007	0-044	
-75	0-0476	6-04	-223-1	0-0226	1-44	
2 bis 47	0-0524	6-65	-184	0-0541	3-44	
<b>Kalium (39-10)</b>			-89	0-0879	5-59	
-253 bis -196	0-1280	5-00	50	0-0928	5-90	
-186-1	0-152	5-94	97	0-0952	6-05	
14	0-182	7-12	300	0-0985	6-26	
<b>Kobalt (58-94)</b>			900	0-1259	8-00	
-253 bis -196	0-0207	1-22	<b>Lanthan (138-9)</b>			
-79 bis 0	0-0933	5-50	0-100	0-0448	6-2	
0 bis 100	0-1041	6-14	<b>Lithium (6-94)</b>			
0 bis 800	0-1279	7-54	-253	0-014	0-095	
0 bis 1187	0-1455	8-58	-203	0-271	1-88	
<b>Kohlenstoff (12-00)</b>			-78-5 bis 0	0-595	4-13	
*) {	bis -230	0-00	0	0-7854	5-45	
	-183	0-0025	0-03	100	0-9026	6-26
	-66	0-053	0-64	150	0-9659	6-70
	-41	0-072	0-86	<b>Magnesium (24-32)</b>		
	11	0-112	1-34	-245-9	0-0138	0-336
	85	0-177	2-12	-234-2	0-0347	0-844
	206	0-273	3-28	-179-3	0-1874	4-558
	607	0-441	5-29	17 bis 100	0-2475	6-02
			18 bis 400	0-2631	6-40	
			<b>Mangan (54-93)</b>			
			-253 bis -196	0-0225	1-24	
			-79-2 bis 15	0-1091	5-99	

\*) Diamant. \*) Achesongraphit. \*) Natürl. Graphit. \*) Buchen-  
 olz-Kohle auf 1000° erhitzt. \*) Holzkohle gereinigt.

Temp.-Gebiet	Spez. Wärme	Atomwärme	Temp.-Gebiet	Spez. Wärme	Atomwärme
<b>Mangan (54-93) (Forts.)</b>			<b>Platin (195-23)</b>		
300	0.1309	7.19	-253 bis -186	0.0135	2.64
500	0.1652	9.07	-188 bis 20	0.0279	5.45
			18	0.0320	6.25
			100	0.0332	6.48
			0 bis 1000	0.0377	7.36
<b>Molybdän (96.0)</b>			<b>Quecksilber (200.61)</b>		
-253 bis -196	0.0141	1.35	-270.2 bis	0.00053	0.106
-18 bis 20	0.0555	5.33	-269.1		
20 bis 100	0.0647	6.21	-253 bis -196	0.0232	4.65
			-77.2 b. -41.8	0.0329	6.60
<b>Natrium (22.997)</b>			<b>Rhodium (102.9)</b>		
-253 bis -196	0.1519	3.49	-253 bis -196	0.0134	1.38
-77	0.276	6.35	10 bis 97	0.0580	5.97
27	0.290	6.67			
95	0.325	7.48			
<b>Nickel (58.69)</b>			<b>Rubidium (85.45)</b>		
-254	0.00113	0.0663	-253 bis -196	0.0711	6.08
-187	0.050	2.93	20 bis 35	0.0792	6.77
+ 25	0.107	6.28			
100	0.1135	6.66			
353	0.1593	9.35			
354.2	0.1587	9.31			
450	0.1338	7.85			
800	0.1484	8.71			
<b>Osmium (190.9)</b>			<b>Ruthenium (101.7)</b>		
-253 bis -196	0.0078	1.49	-253 bis -196	0.0109	1.11
19 bis 98	0.0311	5.94	0 bis 100	0.0611	6.21
<b>Palladium (106.7)</b>			<b>Schwefel (32.06)</b>		
-253 bis -196	0.0190	2.03	-250	0.0300	0.96
-188 bis 20	0.0517	5.52	-71	0.1520	4.87
18	0.0586	6.25	0 bis 95	0.1751	5.62
100	0.0617	6.58	-190	0.0826	2.65
			-72	0.1498	4.80
			0 bis 52	0.1809	5.80
<b>Phosphor (31.02)</b>			<b>Selen (79.2)</b>		
-253 bis -196	0.0774	2.40	-253 bis -196	0.0361	2.86
-188 bis 20	0.169	5.25	22 bis 62	0.084	6.65
9	0.1772	5.50	18 bis 38	0.095	7.52
-136	0.1067	3.31			
-9	0.1897	5.89			
0 bis 134	0.2121	6.58			
			<b>Silber (107.88)</b>		
			-263.1	0.00044	0.0475
			-148.9	0.04788	5.165
			0	0.05540	5.977
			200	0.05822	6.281
			400	0.06091	6.571
			600	0.06347	6.847

<sup>1)</sup> Weiße Form.    <sup>2)</sup> Rote Form.    <sup>3)</sup> Oberhalb 1000° infolge Polymorphie sehr verwickelter Verlauf der spez. W.    <sup>4)</sup> Rhombisch.   
<sup>5)</sup> Monoklin.    <sup>6)</sup> Kryst.    <sup>7)</sup> Amorph.

Temp.- Gebiet	Spez. Wärme	Atom- wärme	Temp.- Gebiet	Spez. Wärme	Atom- wärme	
<b>Silicium (28·06)</b>			<b>Uran (238·1)</b>			
1) {	-253 bis -196	0·0271	0·76	-253 bis -196	0·0188	3·29
	-188 bis 20	0·118	3·31	0 bis 98	0·0280	6·67
	129	0·1964	5·51	<b>Vanadium (50·95)</b>		
	232	0·2029	5·69	0 bis 100	0·1153	5·88
2) {	-253·0	0·0011	0·031	<b>Wismut (209·0)</b>		
	-220·0	0·0194	0·54	-253 bis -196	0·0218	4·56
	-183·3	0·0539	1·51	-186	0·0284	5·94
<b>Tantal (181·5)</b>			18	0·0303	6·33	
-183 bis -79	0·028	5·1	100	0·0303	6·33	
14 bis 100	0·033	6·0	271	0·0338	7·06	
700	0·034	6·2	<b>Wolfram (184·0)</b>			
1400	0·0435	7·90	-253 bis -196	0·0095	1·75	
<b>Tellur (127·5)</b>			-185 bis 20	0·0357	6·57	
-253 bis -196	0·0288	3·67	0	0·0368	6·78	
-182 bis 15	0·0469	5·98	450	0·0394	7·25	
15 bis 200	0·0487	6·21	900	0·0420	7·73	
<b>Thallium (204·39)</b>			2150	0·045	8·28	
-250·2	0·0143	2·92	<b>Zink (65·38)</b>			
-211·3	0·0253	5·17	-240·0	0·0191	1·25	
-37	0·0304	6·21	-188	0·0649	4·24	
20 bis 100	0·0314	6·42	1	0·0903	5·90	
<b>Thorium (232·1)</b>			18	0·0925	6·05	
-253 bis -196	0·0197	4·57	100	0·0954	6·24	
0 bis 100	0·0276	6·41	419	0·110	7·2	
<b>Titan (47·9)</b>			<b>Zinn (118·7)</b>			
-253 bis -196	0·0205	0·99	-193	0·0319	3·79	
0 bis 100	0·1125	5·41	-193	0·0390	4·63	
0 bis 211	0·1288	6·20	0-20	0·0496	5·89	
0 bis 333	0·1563	7·52	0-20	0·0538	6·39	
<b>Zirkonium (91·22)</b>			232	0·0662	7·86	
-253 bis -196	0·0262	2·39	<b>Zirkonium (91·22)</b>			
0 bis 100	0·0660	6·02	-253 bis -196	0·0262	2·39	
			0 bis 100	0·0660	6·02	

1) Kryst.    2) Metallisch.    3) Grau.    4) Weiß.

## (91) Spezifische und Molekularwärmen fester anorganischer Verbindungen.

Wenn nichts Besonderes bemerkt, beziehen sich die Zahlen auf Zimmertemperatur, wenn m beigesezt ist, auf Zimmertemperatur bis 100°. Weiteres Material findet man z. B. in Landolt-Börnstein-Roth-Scheel.

A. Verbindungen ohne Sauerstoff.  
Nach den Formeln alphabetisch geordnet.

Formel	Spez. Wärme	Mol.-	Formel	Spez. Wärme	Mol.-
<b>Hydride</b>			<b>NH<sup>+</sup>Br</b>		
LiH	1.0286	8.18	NaBr	0.2109	20.6
<b>Fluoride</b>			PbBr <sup>+</sup>	m 0.1178	12.1
CaF <sup>2</sup>	m 0.2154	18.82	RbBr	m 0.0533	19.6
CaF	0.0797	12.1		0.0744	12.3
KF	0.2000	11.62	<b>Jodide</b>		
LiF	0.373	9.68	AgJ	0.0555	13.0
Na <sup>+</sup> AlF <sup>4</sup>	m 0.2522	53.0	AuJ	m 0.0438	14.2
NaF	0.2614	10.98	CsJ	0.0478	12.4
PbF <sup>2</sup>	0.0721	17.7	CuJ	0.0634	12.1
RbF	0.116	12.1	HgJ	0.0358	11.7
<b>Chloride</b>			HgJ <sup>+</sup>	0.0412	18.7
AgCl			KJ	0.0742	12.3
kryst.	0.0875	12.5	NH <sup>+</sup> J	0.1151	16.7
amorph	0.0856	12.3	NaJ	0.0822	12.3
BaCl <sup>2</sup>	m 0.0896	18.7	PbJ <sup>+</sup>	m 0.0427	19.7
BaCl <sup>2</sup> + 2H <sup>2</sup> O	0.151	36.9	RbJ	0.0582	12.4
CaCl <sup>2</sup>	m 0.1642	18.2	<b>Sulfide</b>		
CsCl	0.0747	12.6	Ag <sup>+</sup> S	m 0.0737	18.3
CuCl <sup>2</sup>	m 0.1383	18.6	Bi <sup>+</sup> S <sup>3</sup>	m 0.0600	30.9
HgCl	0.0502	11.9	CdS	0.0908	13.1
HgCl <sup>2</sup>	0.0650	17.7	CuS	0.1243	11.9
KCl	0.1616	12.05	CuFeS <sup>2</sup>	m 0.1291	23.7
LiCl	m 0.2321	11.96	FeS <sup>2</sup>	m 0.1284	15.4
MgCl <sup>2</sup>	m 0.1946	18.5	HgS	0.0515	12.0
NH <sup>+</sup> Cl	0.363	19.4	NiS	m 0.1248	11.3
NaCl	0.206	12.0	PbS		
PCl <sup>3</sup>	0.1987	27.3	kryst.	0.051	12.1
PbCl <sup>2</sup>	0.0657	18.8	amorph	m 0.0500	12.0
RbCl	0.106	12.8	Sb <sup>+</sup> S <sup>3</sup>	0.0850	28.9
SnCl <sup>2</sup>	m 0.1016	19.3	SnS	m 0.0836	12.6
SrCl <sup>2</sup>	m 0.120	19.0	SnS <sup>2</sup>	m 0.1193	21.8
TlCl	0.0528	12.7	ZnS	m 0.1146	11.2
ZnCl <sup>2</sup>	m 0.1362	18.6	<b>Selenide</b>		
<b>Bromide</b>			Cu <sup>+</sup> Se	0.1047	21.6
AgBr	m 0.0739	13.9	<b>Telluride</b>		
CaBr	0.0583	12.4	Ag <sup>+</sup> Te	m 0.0672	23.1
KBr	0.1033	12.3	NiTe	m 0.0670	12.2
			SnTe <sup>+</sup>	m 0.0494	18.5

Formel	Spez. Wärme	Mol.-	Formel	Spez. Wärme	Mol.-
<b>Cyanide</b>			<b>Silicide</b>		
Hg(CN) <sup>2</sup>	m 0.100	25.3	CSi	0.162	6.5
			Mg <sup>2</sup> Si	m 0.2190	16.8
			NiSi	m 0.1275	11.1

**B. Verbindungen mit Sauerstoff.**

<b>Oxyde</b>			<b>Dolomit</b>			
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0.2003	20.4	FeCO <sup>3</sup>	m 0.2218	—	
As <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0.1204	23.8	K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	m 0.1960	22.7	
B <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	m 0.2374	16.5	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	m 0.2162	27.9	
CaO	m 0.1882	10.55	PbCO <sup>3</sup>	m 0.2728	28.9	
Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0.1805	27.4		0.0814	21.7	
CuO	0.1306	10.4	Rb <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	m 0.123	28.4	
Cu <sup>2</sup> O	m 0.1146	16.4	SrCO <sup>3</sup>	m 0.1475	21.8	
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0.1600	25.5	ZnCO <sup>3</sup>	m 0.1507	18.9	
Fe <sup>3</sup> O <sup>4</sup>	m 0.1605	37.1	<b>Silikate; vgl. auch S, 315</b>			
H <sup>2</sup> O	—50°	0.409	7.4	CaSiO <sup>3</sup>	m 0.1833	21.3
(Eis)	—20°	0.431	7.8	<b>Wollastonit</b>		
	(0°)	0.505	9.1	CaAl <sup>2</sup> (SiO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>		
MgO	0.2385	9.60		Anorthit	m 0.1902	52.9
MnO <sup>2</sup>	0.1642	14.3		CuSiO <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O		
Mn <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	m 0.1620	25.6		Dioptas	m 0.182	28.7
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> (25°)	0.1694	24.05		MgCa(SiO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	m 0.1920	41.6
PbO	m 0.0519	11.6		NaAlSi <sup>3</sup> O <sup>8</sup>		
PbO <sup>2</sup>	0.0648	15.5		Albit	m 0.1948	51.1
SiO <sup>2</sup>	m 0.1887	11.33	<b>Nitrate</b>			
Quarz	m 0.1882	11.30	AgNO <sup>3</sup>	m 0.1435	24.4	
Cristobalit	m 0.1718	10.32	Ba(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	m 0.1523	39.8	
Quarzglas	m 0.1863	11.19	KNO <sup>3</sup>	0.2210	22.3	
Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	m 0.0927	27.0	NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup>	0.398	31.9	
SnO <sup>2</sup>	m 0.0933	14.1	NaNO <sup>3</sup>	0.260	22.1	
ThO <sup>2</sup>	0.0608	16.1	Pb(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	m 0.1173	38.9	
TiO <sup>2</sup>	m 0.1785	14.4	<b>Phosphate</b>			
U <sup>3</sup> O <sup>8</sup>	0.0710	59.8	Ag <sup>3</sup> PO <sup>4</sup>	m 0.090	38	
WO <sup>3</sup>	0.0783	18.2	Ca(PO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	m 0.1992	39.1	
ZnO	m 0.1249	10.16	KH <sup>2</sup> PO <sup>4</sup>	m 0.208	28.3	
ZrO <sup>2</sup>	m 0.1076	13.3	K <sup>4</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	m 0.191	63	
<b>Borate</b>			NaPO <sup>3</sup>	m 0.217	21.9	
KBO <sup>3</sup>	m 0.2248	18.4	Na <sup>4</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	m 0.2283	60.8	
K <sup>2</sup> B <sup>4</sup> O <sup>7</sup>	m 0.2198	51.3	Pb <sup>2</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	m 0.0821	48.3	
NaBO <sup>3</sup>	m 0.2571	16.9	<b>Arsenate</b>			
Na <sup>2</sup> B <sup>4</sup> O <sup>7</sup>	m 0.2384	48.0	KAsO <sup>3</sup>	m 0.1563	25.3	
+ 10 H <sup>2</sup> O	m 0.335	147	KH <sup>2</sup> AsO <sup>4</sup>	m 0.175	31.5	
Pb(BO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	m 0.0905	26.5	Pb <sup>2</sup> (AsO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>	m 0.0728	65.5	
<b>Carbonate</b>			<b>Sulfate</b>			
BaCO <sup>3</sup>	m 0.1104	21.8	AlK(SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>			
CaCO <sup>3</sup>	0.1887	18.9	+ 12H <sup>2</sup> O	m 0.349	166	
Kalkspat	m 0.2005	20.1	BaSO <sup>4</sup>	m 0.1128	26.3	
Aragonit	0.190	19.0				



**(92) Spezifische und Molekularwärmen fester  
organischer Verbindungen.**

Verbindung	Formel	Spez. Wärme	Mol.- Wärme
Naphtalin .....	$C^{10}H^8$	0-314	40-2
Anthracen .....	$C^{14}H^{10}$	m 0-318	56
Phenol .....	$C^6H^6O$	0-561	52-7
m-Kresol .....	$C^7H^8O$	0-55	59
Brenzkatechin .....	$C^8H^8O^2$	0-313	34-4
Hydrochinon .....	$C^6H^8O^2$	0-258	28-4
Resorcin .....	$C^6H^6O^2$	0-266	29-2
Thymol .....	$C^{10}H^{14}O$	m 0-387	58
„ glasig .....	$C^{10}H^{14}O$	0-504	75
Benzophenon .....	$C^{12}H^{10}O$	0-305	55
„ glasig .....	$C^{12}H^{10}O$	0-382	70
Anthrachinon .....	$C^{14}H^8O^2$	m 0-303	63
Ameisensäure .....	$CH^1O^2$	0-430	19-8
Essigsäure .....	$C^2H^4O^2$	0-618	37-1
Oxalsäure .....	$(COOH)^2$	0-2785	25-1
„ .....	$(COOH)^2 + 2H^2O$	m 0-3728	47-0
Bernsteinsäure .....	$C^4H^6O^5$	m 0-3252	38-4
Weinsäure .....	$C^4H^6O^4 + H^2O$	0-3595	60-4
Erythrit .....	$C^4H^{10}O^4$	m 0-352	43-0
Dulcit .....	$C^6H^{14}O^5$	0-233	51-5
Mannit .....	$C^6H^{14}O^5$	m 0-328	59-7
Dextrose .....	$C^6H^{12}O^6$	0-2374	51-8
Lävulose .....	$C^6H^{12}O^6$	0-276	49-7
Rohrzucker .....	$C^{12}H^{22}O^{11}$	m 0-304	104-1
„ amorph .....	$C^{12}H^{22}O^{11}$	m 0-342	117-0
Harnstoff .....	$CO(NH^2)^2$	0-321	19-3
p-Toluidin .....	$C^7H^7N$	0-390	41-8
Naphtylamin .....	$C^{10}H^7-NH^2$	0-326	46-6
Diphenylamin .....	$C^{12}H^{10}NH$	0-328	55-5
Nitronaphtalin .....	$C^{10}H^7NO^2$	0-269	46-6
Azobenzol .....	$C^{12}H^{10}N^2$	0-355	61-0
Chloralhydrat .....	$C^2H^3Cl^1O^2$	0-206	34-1
p-Dibrombenzol .....	$C^6H^4Br^2$	0-143	33-7
$\beta$ -Monobromnaphtalin ..	$C^{10}H^7Br$	m 0-260	53-8
Monojodbenzol .....	$C^6H^5J$	m 0-191	39-0

## (93) Spezifische Wärme von Mineralien und Werkstoffen.

### a) Mineralien. Zwischen Zimmertemperatur und 100°.

Adular .....	0-187	Natron- ...	0-209	Orthoklas ...	0-188
Apatit .....	0-190	Gneiß .....	0-196	Sand .....	0-191
Asbest .....	0-195	Granat .....	0-176	Sandstein ...	0-174
Augit .....	0-193	Granit .....	0-197	Serpentin ...	0-251
Basalt .....	0-205	Hämatit .....	0-174	Talk .....	0-209
Dolomit .....	0-222	Hornblende..	0-195	Topas .....	0-210
Glimmer		Kaolin .....	0-224	Tuffstein ...	0-331
Magnesia- ..	0-206	Marmor .....	0-212	Wolframit ..	0-0976
Kali- .....	0-208	Oligoklas ...	0-205		

### b) Legierungen. Zwischen Raumtemp. und 100°.

Nichteisenlegierungen		Stahlsorten	
Messing; 60 Cu, 40 Zn ...	0-092	0-6 Mn, 0-5 Si, 1-3 C ...	0-123
Bronze; 80 Cu, 29 Sn ...	0-086	18-5 Mn, 1-5 C ...	0-125
Bronze; 87 Cu, 12 Sn, 1 P	0-095	5-5 Si, 0-3 C ...	0-119
Al-Bronze; 89 Cu, 11 Al...	0-104	31-4 Ni, 0-8 Mn, 0-7 C ..	0-121
Al-Bronze, 40 Cu, 60 Al...	0-168	24 Ni, 0-4 Mn, 0-4 C	
Neusilber .....	0-087	(magnet.) .....	0-113
Konstantan; 60 Cu, 40 Ni.	0-098	Desgl., (unmagnet.) ...	0-118
Manganin; 84 Cu, 12 Mn,		7 Co, 0-8 Mn, 0-8 Si, 0-5 C	0-116
4 Ni .....	0-097	9-5 Cr, 1-1 C .....	0-121
Leg. 64 Pb, 36 Sn .....	0-041	20 Cr, 7 Ni, 0-2 C (V 2 A)	0-118
Leg. 60 Pb, 40 Sb .....	0-039	11-5 W, 0-8 C, 0-3 Mn...	0-104
Leg. 49 Bi, 28 Pb, 23 Sn...	0-055	26-7 V, 1-7 Ll .....	0-119

### c) Baumaterialien: bei Zimmertemperatur.

Asphalt .....	0-22	Portland-		Zement-	
Beton .....	0-221	zement ab-		klinker .....	0-186
Kalksandstein	0-202	gebunden .	0-271	Ziegel .....	0-177
Kieselgur ...	0-212	Schiefer ...	0-181		

### d) Gläser.

Glas, Thüringer .....		—74°	0-142
„ „ .....		—77 bis —3°	0-162
„ „ .....		Zimmer Temp.	0-190
Glas, welches		Zimmer-Temp.	
Glas, Thüringer .....		bis 100°	0-200
Jena 16 <sup>III</sup> .....		„	0-199
Pyrex (amerikan.) ....		„	0-199
Verre dur .....		„	0-187

Bleihaltige Gläser haben kleinere spezifische Wärme! Porzellan Zimmer-Temperatur bis 900° 0-258.

### e) Organische Werkstoffe.

Jute .....	0-324	Ebonit .....	0-339
Holzschliff .....	0-327	Kork .....	0-485
Rohseide .....	0-331	Paraffin .....	0-775
Sulfitzellstoff .....	0-319	Leder .....	0-357
Filterpapier .....	0-319	Wolle lufttrocken .	0-411 m
Zellulose .....	0-364		

**Flüssigkeiten.**

**(94) Wasser.**

$c_w$  für festes Wasser s. S. 312.

$c_w$  für flüssiges Wasser von 0—29° C s. S. 295.

$c_w$  für 30—200°

t° C	PTR	Dieterici	t° C	Dieterici	t° C	Dieterici
30	0.9979	0.9984	60	1.0008	120	1.0170
35	79	85	70	25	140	257
40	81	87	80	45	160	361
45	87	91	90	70	180	482
50	96	96	100	99	200	619

Interpolationsformel nach PTR (5—50°)

$$c_w = 1.00492 - 0.000422 t + 0.000006335 t^2$$

**(95) Wahre spezifische Wärme des Quecksilbers.**

Beobacht.	0°	20° <sup>1)</sup>	40°	60°	80°	100°	140°	180°	200°
Winckelmann	0.03336	0.03322	0.03308	0.03295	0.03281	0.03267	0.03238	—	—
Naccari.	0.03337	0.03326	0.03315	0.03305	0.03294	0.03284	0.03264	0.03245	0.03235
Barnes									
n. Cooke	0.03346	0.03325	0.03308	0.03294	0.03284	—	—	—	—

<sup>1)</sup> Atomwärme 6.67.

**(96) Flüssige Elemente.**

	Temp.-Grenzen	Spez. Wärme	Atom-Wärme		Temp.-Grenzen	Spez. Wärme	Atom-Wärme
Blei . . . .	327°	0.0340	7.0	Schwefel.	119°	0.199	6.41
Brom . . .	13—45°	0.107	8.6	„ .	160—201°	0.279	9.0
Caesium .	50°	0.0587	7.8	„ .	201—233°	0.331	10.6
Gallium .	30—50°	0.098	6.8	„ .	233—254°	0.324	10.4
Kalium . .	70°	0.198	7.5	„ .	907—		
Lithium .	190°	0.374	9.54	Silber . .	1100°	0.0748	8.1
Natrium .	100°	0.323	7.4	Wismut .	280—380°	0.0368	7.6
Phosphor	49—98°	0.2045	6.35	Zink . . .	419°	0.121	7.9
Rubidium	50°	0.0908	7.76	Zinn . . .	250°	0.0580	6.9

Man sieht, daß fast ohne Ausnahme die flüssigen Elemente, auch bei Zimmertemperatur, eine höhere Atomwärme besitzen als die festen. Beim Schwefel scheint eine allotrope Umwandlung im Schmelzfluß vorzuliegen.

**(97) Flüssige anorganische Verbindungen bei Zimmer-  
temp. oder (m) zwischen Zimmertemp. und 100°.**

Formel	Spez. Wärme	Mol.-	Formel	Spez. Wärme	Mol.-
AsCl <sup>3</sup>	m 0.1760	31.9	Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> + 5H <sup>2</sup> O	m 0.569	141
CCl <sup>4</sup>	0.206	31.7	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	0.331	32.5
CaCl <sup>2</sup> + 6H <sup>2</sup> O	m 0.552	121	„ + H <sup>2</sup> O	0.449	52.1
PCl <sup>3</sup>	0.1987	27.8	CS <sup>2</sup>	0.238	18.1
S <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	0.2924	27.8	Cl <sup>2</sup>	0.2262	16.0
SiCl <sup>4</sup>	0.1904	32.4	NH <sup>3</sup>	0.88	15.0
SnCl <sup>4</sup>	0.151	40.8	SO <sup>2</sup>	0.32	20.5
TiCl <sup>4</sup>	0.193	36.7			

Daten für geschmolzene Salze bei höherer Temperatur und andere als oben tabellierte kondensierte Gase findet man in Landolt-Börnstein, 5. Aufl. (Roth-Scheel).

**(98) Organische Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur  
oder (m) zwischen Zimmertemperatur und 100°.**

Name	Formel	Spez. Wärme	Mol.-
Hexan . . . . .	C <sup>6</sup> H <sup>14</sup>	0.504	43.4
Heptan . . . . .	C <sup>7</sup> H <sup>16</sup>	0.490	49.1
Oktan . . . . .	C <sup>8</sup> H <sup>18</sup>	0.511	53.3
Dekan . . . . .	C <sup>10</sup> H <sup>22</sup>	0.506	72
Cyklohexan . . . . .	C <sup>6</sup> H <sup>12</sup>	0.497	41.8
Dekalin . . . . .	C <sup>10</sup> H <sup>18</sup>	0.395	54.6
Benzol . . . . .	C <sup>6</sup> H <sup>6</sup>	0.415	32.4
Toluol . . . . .	C <sup>7</sup> H <sup>8</sup>	0.414	38.1
Tetralin . . . . .	C <sup>10</sup> H <sup>12</sup>	0.403	53.2
Methylalkohol . . . . .	CH <sup>3</sup> OH	0.600	19.2
Äthylalkohol . . . . .	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> OH	0.593	27.3
Propylalkohol . . . . .	C <sup>3</sup> H <sup>7</sup> OH	0.579	34.8
Trimethylcarbinol . . . . .	C <sup>4</sup> H <sup>9</sup> OH	m 0.722	53.5
Glykol . . . . .	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup>	0.565	35.1
Glycerin . . . . .	C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> O <sup>3</sup>	0.576	53.0
p-Kresol glasig . . . . .	C <sup>7</sup> H <sup>8</sup> O	0.487	52.6
Äthyläther . . . . .	C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> O	0.552	40.9
Thymol glasig . . . . .	C <sup>10</sup> H <sup>14</sup> O	0.504	76
Acetal . . . . .	C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>2</sup>	m 0.520	56.2
Aceton . . . . .	C <sup>3</sup> H <sup>6</sup> O	0.521	30.2
Methyläthylketon . . . . .	C <sup>5</sup> H <sup>10</sup> O	m 0.549	39.6
Benzophenon glasig . . . . .	C <sup>14</sup> H <sup>10</sup> O	0.3825	69.6

Name	Formel	Spez. Wärme	Mol.-
Ameisensäure . . . . .	$\text{CH}^1\text{O}^1$	m 0·532	24·5
Essigsäure . . . . .	$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$	m 0·536	32·2
Propionsäure . . . . .	$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$	m 0·536	39·7
Buttersäure . . . . .	$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$	m 0·526	46·8
Methylformiat . . . . .	$\text{C}^1\text{H}^3\text{O}^2$	0·516	31·0
Äthylformiat . . . . .	$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2$	0·483	35·8
Äthylacetat . . . . .	$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$	0·478	42·1
Acetonitril . . . . .	$\text{C}^2\text{H}^3\text{N}$	m 0·541	22·2
Diäthylamin . . . . .	$\text{C}^4\text{H}^{11}\text{N}$	0·518	37·9
Piperidin . . . . .	$\text{C}^6\text{H}^{11}\text{N}$	m 0·523	44·5
Pyridin . . . . .	$\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$	0·405	32·0
Anilin . . . . .	$\text{C}^6\text{H}^7\text{N}$	0·499	46·4
Nitrobenzol . . . . .	$\text{C}^6\text{H}^5\text{NO}^2$	0·354	43·6
o-Toluidin . . . . .	$\text{C}^7\text{H}^7\text{N}$	m 0·513	54·9
Chloroform . . . . .	$\text{CHCl}^3$	0·233	27·8
$\text{CCl}^4$ s. Tab. 97			
Äthylchlorid . . . . .	$\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$	0·298	29·5
Chloral . . . . .	$\text{C}^2\text{HCl}^3\text{O}$	m 0·259	38·2
Chlorbenzol . . . . .	$\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl}$	m 0·343	38·6
Bromoform . . . . .	$\text{CHBr}^3$	0·1256	31·7
Äthylbromid . . . . .	$\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$	0·2153	23·5
Äthylbromid . . . . .	$\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$	0·174	32·7
Äthyljodid . . . . .	$\text{C}^2\text{H}^4\text{J}$	0·164	25·6

Anhang: Organische Flüssigkeiten von unsicherer Konstitution.  
 Petroleum m 0·498, Paraffinöl 0·505, Terpentinöl 0·43.

**Spez. Wärmen einiger Flüssigkeiten<sup>1)</sup>:**  
 In einem größeren Temperaturintervall

Quecksilber:  $c_w = 0·03336 - 0·0000069 t$ .  
 Methylalkohol:  $c_w = 0·5634 + 0·002715 t - 0·0000376 t^2$ .  
 Äthylalkohol:  $c_w = 0·5394 + 0·001698 t$ .  
 Propylalkohol:  $c_w = 0·5279 + 0·001692 t$ .  
 Äthyläther:  $c_m = 0·52901 + 0·0002958 t$ .  
 Chloroform:  $c_m = 0·23235 + 0·0000507 t$ .

<sup>1)</sup>  $c_w$  = wahre spezifische Wärmen bei 1°.  
 $c_m$  = mittlere spezifische Wärmen zwischen 0 und 1°.

**(99) Spezifische Wärmen von wässerigen Lösungen.**

Meist Werte von Jul. Thomsen für 18° und Richards und Rowe (16—20° oder 20°).

Bei verdünnten Lösungen kann man ohne großen Fehler die spez. Wärme gleich der des darin enthaltenen Wassers setzen oder gleich der spez. Wärme eines gleichen Volumens Wasser. Bei konzentrierten Lösungen lassen sich die spez. Wärmen kaum berechnen. — Für viele Fälle gilt folgende Rechenregel: Ist  $c$  die spez. Wärme (Spalte 3) und  $d$  die Dichte (Spalte 2), so ist  $c + (d - 1) = 0.985$ ;  $c = 1.985 - d$ . Diese Regel gilt innerhalb eines Prozentes für alle von Thomsen untersuchten Lösungen bis zu Konzentrationen von 1 Mol gelöste Substanz auf 100 Mole Wasser. Für höhere Konzentrationen ist die spez. Wärme meist kleiner, als sich nach obiger Faustregel berechnet, namentlich für  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und Ammoniumsalze.

$n$  (erste Spalte) gibt die Mole Wasser an, in denen ein Mol Substanz gelöst ist.

$n$	$d$	$c$	$n$	$d$	$c$	$n$	$d$	$c$
<b><math>\text{SO}_3 + n \text{H}_2\text{O}^1</math></b>			<b><math>\text{NaOH} + n \text{H}_2\text{O}</math></b>			<b><math>\text{KCl} + n \text{H}_2\text{O}</math></b>		
5	1.4722	0.545	7.5	1.2576	0.847	15	1.1468	0.761
10	1.2870	0.700	15	1.1450	0.878	30	1.0800	0.850
20	1.1593	0.821	30	1.0782	0.919	50	1.0496	0.904
50	1.0692	0.918	50	1.0486	0.942	100	1.0258	0.948
100	1.0355	0.956	100	1.0246	0.968	200	1.0136	0.970
200	1.0180	0.977	200	1.0124	0.983			
<b><math>\text{HNO}_3 + n \text{H}_2\text{O}</math></b>			<b><math>\text{KOH} + n \text{H}_2\text{O}</math></b>			<b><math>\text{NH}_4\text{Cl} + n \text{H}_2\text{O}</math></b>		
10	1.1542	0.768	30	1.0887	0.876	7.5	1.0718	0.760
20	1.0851	0.849	50	1.0550	0.916	10	1.0664	0.778
50	1.0360	0.930	100	1.0284	0.954	25	1.0314	0.881
100	1.0185	0.963	200	1.0144	0.975	50	1.0167	0.937
200	1.0094	0.982				100	1.0086	0.966
						200	1.0044	0.982
<b><math>\text{HCl} + n \text{H}_2\text{O}</math></b>			<b><math>\text{NH}_4\text{OH} + n \text{H}_2\text{O}</math></b>			<b><math>\text{NaNO}_3 + n \text{H}_2\text{O}</math></b>		
10	1.0832	0.749	30	0.9878	0.997	10	1.2474	0.769
20	1.0456	0.855	50	0.9927	0.999	25	1.1137	0.863
50	1.0193	0.932	100	0.9667	0.999	50	1.0600	0.918
100	1.0100	0.964				100	1.0311	0.950
200	1.0052	0.979				200	1.0160	0.975
<b>Weinsäure + <math>n \text{H}_2\text{O}</math></b>			<b><math>\text{NaCl} + n \text{H}_2\text{O}</math></b>			<b><math>\text{KNO}_3 + n \text{H}_2\text{O}</math></b>		
10	1.2409	0.745	10	1.1872	0.791	25	1.1428	0.832
25	1.1229	0.856	20	1.1033	0.863	50	1.0651	0.901
50	1.0677	0.911	30	1.0718	0.895	100	1.0336	0.942
100	1.0358	0.952	50	1.0444	0.931	200	1.0173	0.976
200	1.0186	0.975	100	1.0234	0.962			
			200	1.0118	0.978			

<sup>1)</sup> Neuere Messungen: Agde, Holtmann: ZS. anorg. allg. Chem. 156, 316 (1926).

n	d	c	n	d	c	n	d	c
<b>NH<sup>4</sup>NO<sup>3</sup>+n H<sup>2</sup>O</b>			<b>(NH<sup>4</sup>)<sub>2</sub>SO<sup>4</sup>+n H<sup>2</sup>O</b>			<b>Salz+200 H<sup>2</sup>O</b>		
5	1.2046	0.697	80	1.1148	0.820	KBr	1.0236	0.962
20	1.0743	0.859	50	1.0774	0.871	NH <sup>4</sup> Br	1.0154	0.968
50	1.0381	0.929	100	1.0420	0.924	NaJ	1.0318	0.954
100	1.0180	0.962	200	1.0214	0.959	KJ	1.0355	0.950
<b>Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>+n H<sup>2</sup>O</b>			<b>MgSO<sup>4</sup>+n H<sup>2</sup>O</b>			NH <sup>4</sup> J	1.0248	0.969
50	1.1131	0.896	20	1.2864	0.744	BaCl <sup>2</sup>	1.0502	0.932
100	1.0593	0.939	50	1.1253	0.857	CaCl <sup>2</sup>	1.0253	0.957
200	1.0306	0.958	100	1.0649	0.917	K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	1.0380	0.940
<b>Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>+n H<sup>2</sup>O</b>			200	1.0334	0.952	ZnSO <sup>4</sup>	1.0455	0.947
65	1.1010	0.892	<b>NaCH<sup>3</sup>CO<sup>3</sup>+n H<sup>2</sup>O</b>			FeSO <sup>4</sup>	1.0413	0.951
100	1.0675	0.920	20	1.0993	0.844	CuSO <sup>4</sup>	1.0444	0.953
200	1.0350	0.955	50	1.0442	0.938	Ba(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	1.0584	0.933
			100	1.0230	0.965	Pb(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	1.0771	0.919
			200	1.0120	0.983			

Th. W. Richards und Rowe.

		%	c			%	c
HCl	+100 H <sup>2</sup> O	2.0	0.963	KCl	+100 H <sup>2</sup> O	4.0	0.9482
	+200 —	1.0	0.981		+400 —	1.0	0.9859
HBr	+100 —	4.3	0.943	NaCl	+ 25 —	11.5	0.8779
HJ	+100 —	6.7	0.921		+100 —	3.1	0.9606
HNO <sup>3</sup>	+ 25 —	12.3	0.8654		+400 —	0.8	0.9889
	+100 —	3.4	0.9583	LiCl	+ 25 —	8.6	0.8955
	+400 —	0.9	0.9888		+100 —	2.3	0.9694
HClO <sup>4</sup>	+100 —	5.2	0.947		+400 —	0.6	0.9918
KOH	+ 25 —	11.1	0.8614	CsNO <sup>3</sup>	+ 60 —	15.3	0.8395
	+100 —	3.0	0.9556		+100 —	9.8	0.8945
	+400 —	0.8	0.9882		+400 —	2.6	0.9703
NaOH	+ 25 —	8.2	0.9046	KNO <sup>3</sup>	+ 25 —	18.3	0.8319
	+100 —	2.2	0.9669		+100 —	5.3	0.9421
	+400 —	0.55	0.9907		+200 —	1.4	0.9842
LiOH	+ 25 —	5.1	0.9520	NaNO <sup>3</sup>	+ 25 —	15.9	0.8697
	+100 —	1.3	0.9813		+100 —	4.5	0.9549
	+400 —	0.8	0.9954		+400 —	1.2	0.9876
CaCl	+ 50 —	15.0	0.8216	LiNO <sup>3</sup>	+ 25 —	13.8	0.8803
	+100 —	8.5	0.8995		+100 —	3.7	0.9703
	+400 —	2.3	0.9723		+200 —	0.9	0.9951
KCl	+ 25 —	14.2	0.8319				

### (100) Spezifische Wärmen wäßriger Lösungen von organischen Verbindungen.

<b>Äthylalkohol C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>OH:</b>			<b>Glycerin C<sup>3</sup>H<sup>8</sup>(OH)<sup>3</sup>:</b>		
10 %	+18—+40°	1.032	11.2 %		0.980
20 %	„	1.046	11.9 %		0.956
30 %	„	1.026	50 %	+15—+50	0.819
40 %	„	0.981	<b>Ameisensäure HCOOH:</b>		
50 %	0—+45	0.908	46 %	+16—+50	0.788
50 %	0—+98	0.950	<b>Essigsäure CH<sup>3</sup>COOH:</b>		
<b>Methylalkohol CH<sup>3</sup>OH:</b>			50 %	+22—+62	0.778
12 %	+6—+10°	1.078	85 %	+22—+61	0.590
20 %	+7—+11	1.078	<b>Harnstoff CO(NH<sup>2</sup>)<sup>2</sup>:</b>		
31 %	+8—+7	0.980	1.804 %	Zimmert.	0.988
50 %	0—+5	0.818	8.2 %		0.980
50 %	+21—+27	0.861			

### *Gase.*

#### (101) Spezifische und Molekularwärmen von Gasen.

Da jede Erwärmung mit einer Ausdehnung verknüpft zu sein pflegt, muß man zwei Arten spezifischer und Molekularwärme unterscheiden, solche ohne Ausdehnung, d. h. ohne äußere Arbeit (bei konstantem Volumen), und solche mit Ausdehnung, d. h. mit äußerer Arbeit (bei konstantem Druck). Die äußere Arbeit ist  $p \cdot dv$ , wo  $dv$  das Volumen bedeutet, um das sich der erwärmte Körper ausdehnt,  $p$  den Druck, gegen den die Ausdehnungsarbeit geleistet wird.

Bei flüssigen und festen Stoffen ist die Ausdehnung so klein, daß man praktisch immer nur mit einer Art spezifischer oder Molekularwärme, derjenigen bei konstantem Druck, rechnet. Will man die Ausdehnung verhindern, also die spezifische oder Molekularwärme bei konstantem Volumen ( $c_v$  bzw.  $C_v$ ) kennen, so muß man bedenken, daß Druck angewendet werden muß, um das Volumen konstant zu halten; in die Rechnung geht also der Ausdehnungs- und der Kompressibilitätskoeffizient des betreffenden Körpers ein, doch hat  $c_v$  bzw.  $C_v$  bei festen und flüssigen Stoffen nur eine theoretische Bedeutung. Anders bei allen Gasen mit ihrer starken Ausdehnung, die bei idealen und den meisten realen Gasen pro Grad fast genau  $1/273$  des Volumens bei  $0^\circ$  beträgt. Die äußere Ausdehnungsarbeit ist also pro Grad und Mol  $pV/273 = R$  (vgl. S. 119). (1)  $C_p - C_v = R$ . Diese wichtige Beziehung benutzte Jul. Rob. Mayer 1842, um den ersten (angenäherten) Wert für das mechanische Wärmeäquivalent abzuleiten. Da  $C_v$  experimentell unbequem zu bestimmen und wir den kalorischen Wert von  $R$  ( $1.987 \text{ cal. T}^{-1}$ ) genau kennen, so berechnet man  $C_v$  aus  $C_p$  und  $R$  nach (1); überdies sind  $C_p$  und  $C_v$  aus  $R$  und dem leicht zu messenden  $C_p/C_v$  zu berechnen.

Für ein einatomiges Gas (Quecksilberdampf bei hohen Temperaturen, Helium, Argon usw.) kann die zugeführte Energie nur dazu verwendet werden, die Bewegungsgröße der Molekeln zu erhöhen, die mit steigender Temperatur regelmäßig ansteigt. Also ist die spez. und Molekularwärme (der Energiezuwachs pro Grad) von der Temperatur unabhängig. Aus der kinetischen Gastheorie (S. 181) leitet man ferner ab, daß  $C_p/C_v$  einen Maximalwert von  $5/3 = 1.667$  erreichen kann, wenn alle zugeführte Energie nur dazu benutzt wird, um die Wärmebewegung der Molekeln zu erhöhen, wenn innerhalb der Molekel keinerlei Energie verbraucht wird. Das ist bei monatomen Gasen sicher der Fall, für mehratomige immer weniger. Also haben wir für monatome Gase die Feststellung: (2)  $C_p/C_v = 5/3$ .

Durch Kombination von (1) und (2) folgt leicht:  $C_v = 3 R/2 = 3.0$ ;  $C_p = 5 R/2 = 5.0$ . Man kann ferner kinetisch ableiten<sup>1)</sup>, daß für zweiatomige Gase der Idealwert von  $C_p/C_v = 1.40$ , für dreiatomige Gase  $4/3$  ist. So erlaubt die Bestimmung von  $C_p/C_v$  anzugeben, aus wie vielen Atomen das Molekül des betreffenden Gases besteht (vgl. Tab. S. 312). Indessen treten bei extrem hohen und extrem tiefen Temperaturen Komplikationen auf: bei sehr tiefen Temperaturen nimmt die innerhalb der Molekel verbrauchte Energie eher ab als die zur Fortbewegung verwandte, so daß  $C_p/C_v$  größer als 1.40, 1.33 usw. wird. Für Wasserstoff hat man bei den tiefsten erreichten Temperaturen fast den Wert für monatome Gase ( $5/3$ ) gefunden, andererseits zeigt das monatome Argon einen noch größeren Wert, weil es den Gasgesetzen nicht mehr gehorcht. Bei immer höheren Temperaturen kann die Bewegung der Atome innerhalb des Moleküls zu Dissoziation führen:  $C_p$  und  $C_v$  werden groß, da die Dissoziation Wärme verbraucht (darum ist s. B. die spezifische Wärme von Wasser so groß und in ihrem Temperaturgang anomal!).

Für ein ideales Gas ist der Energieinhalt von seinem Volumen unabhängig: strömt ein Gas ohne Leistung von äußerer Arbeit unter Druckausgleich von selbst in ein anderes Gefäß über, so tritt keine Wärmeentwicklung oder -Bindung auf. Da das auch für das Vermischen zweier idealer Gase gilt, ist der Energieinhalt eines Gasgemisches gleich der Summe der Energieinhalte seiner Bestandteile. Je stärker die Gase von den Gasgesetzen ( $PV = RT$ ) abweichen, desto weniger gelten auch die beiden obigen Gesetze. So haben Joule und Thomson sogar bei Wasserstoff und Sauerstoff Temperaturänderung beobachtet, wenn das Gas aus einem Rezipienten in ein Vakuum strömte.

Bezüglich der Messung der beiden Arten spezifischer Wärme und ihres Verhältnisses sei auf die bekannten Bücher von Nernst, Sackur, Eucken verwiesen. Es sei nur bemerkt, daß es in neuerer Zeit gelungen ist, die spez. Wärme bei konst. Volumen bis zu sehr hohen Temperaturen hinauf mit Hilfe eines Kunstgriffes verhältnismäßig genau zu messen: man mischt das zu untersuchende Gas einem Gasgemenge zu, das unter Entwicklung einer bekannten Wärmemenge explosionsartig reagiert.

<sup>1)</sup> Näheres s. in phys.-chem. Lehrbüchern.

Durch Messung des momentan erreichten Maximaldruckes kann man die Maximaltemperatur und aus dieser und der Wärmetönung der Reaktion die spezifische Wärme des erhitzten Gasgemisches berechnen.

### (102) Wahre Molarwärme ( $C_v$ ) einiger Gase bei konstantem Volumen

(Nernst, Wohl 1929). (Kpl.)

T°abs.	t° C	H <sup>2</sup>	N <sup>2</sup>	O <sup>2</sup>	Cl <sup>2</sup>	HCl	CO	CO <sup>2</sup> *	H <sup>2</sup> O	NH <sup>3</sup>
273	0	4·82	4·97	5·00	5·97	4·97	4·97	6·63	5·99	6·38
373	100	4·96	4·98	5·15	6·32	4·98	5·00	7·70	6·11	7·01
473	200	4·97	5·05	5·38	6·53	5·00	5·09	8·61	6·34	7·65
573	300	4·98	5·16	5·61	6·65	5·05	5·23	9·24	6·60	8·46
800	527	5·04	5·51	6·05	6·79	5·31	5·66	10·4	7·23	10·0
1200	927	5·34	6·05	6·5	6·9	5·8	6·1	11·5	8·37	12·0
1600	1327	5·72	6·4	6·7	6·9	6·2	6·5	12·0	9·31	—
2000	1727	6·05	6·55	6·8	7·0	6·45	6·6	12·3	10·0	—
2400	2177	6·3	6·7	6·8	7·0	6·6	6·7	12·5	10·5	—
2800	2527	6·5	6·7	6·85	7·0	6·7	6·8	12·6	10·8	—

\*) Ganz ähnliche Werte besitzt SO<sup>2</sup>.

	0°	100°	300°	500°	1000°	2000°
Argon, Helium	2·98	2·98	2·98	2·98	3·0	3·0

### (103) Mittlere Molarwärme ( $C_v$ ) einiger Gase zwischen t° C und 0° C

(Nernst, Wohl 1929)<sup>1)</sup>. (Kpl.)

T°abs.	t° C	H <sup>2</sup>	N <sup>2</sup>	O <sup>2</sup>	Cl <sup>2</sup>	HCl	CO	CO <sup>2</sup>	H <sup>2</sup> O	NH <sup>3</sup>
273	0	4·82	4·97	5·00	5·97	4·97	4·97	6·63	5·99	6·38
373	100	4·91	4·97	5·07	6·17	4·97	4·98	7·18	6·05	6·68
473	200	4·93	4·99	5·17	6·30	4·99	5·00	7·67	6·14	7·03
573	300	4·94	5·03	5·27	6·40	5·00	5·06	8·08	6·24	7·39
800	527	4·97	5·16	5·50	6·54	5·06	5·22	8·84	6·53	8·19
1200	927	5·06	5·43	5·85	6·67	5·25	5·52	9·77	7·09	9·5
1600	1327	5·21	5·67	6·07	6·74	5·49	5·76	10·37	7·61	—
2000	1727	5·36	5·85	6·2	6·8	5·7	5·9	10·8	8·10	—
2400	2127	5·52	6·0	6·3	6·8	5·85	6·1	11·1	8·50	—
2800	2527	5·66	6·1	6·4	6·9	6·0	6·2	11·4	8·8	—

<sup>1)</sup> Vgl. Wohl, Magat: Z. physik. Chem. 19, 117 (1932).

Das Ansteigen der Mol.-Wärmen — mit der einzigen Ausnahme Argon und Helium — ist deutlich. Die Molekularwärme bei konstantem Druck steigt mit steigender Temperatur ebenfalls

während das Verhältnis meist mit zunehmender Temperatur schwach abnimmt.

Für Zimmertemperatur sind folgende Werte für  $k = c_p/c_v$  oder  $C_p/O_v$  beobachtet:

Luft . . . . .	1.4025	Kohlensäure . . . . .	1.2995
Sauerstoff . . . . .	1.898	Stickoxydul . . . . .	1.311
Stickstoff . . . . .	1.889	Ammoniak . . . . .	1.262
Wasserstoff . . . . .	1.408	Schweflige Säure . . . . .	1.258
Ozon . . . . .	1.29	Schwefelwasserstoff . . . . .	1.337
Argon . . . . .	1.667	Azetylen . . . . .	1.26
Helium . . . . .	1.63	Äthan . . . . .	1.22
Chlor . . . . .	1.865	Äthyläther . . . . .	1.097
Chlorwasserstoff . . . . .	1.898	Äthylen . . . . .	1.243
Bromwasserstoff . . . . .	1.865	Chloroform . . . . .	1.110
Jodwasserstoff . . . . .	1.397	Methan . . . . .	1.816
Kohlenoxyd . . . . .	1.403	Schwefelkohlenstoff . . . . .	1.189

Der Wert für Ozon entspricht also dem von anderen drei atomigen Gasen.

Bei höheren Temperaturen: Quecksilberdampf (400° einatomig laut Dampfdichte) 1.666, Jod (ca. 300°) 1.294, Stickstoffdioxyd (frei von Tetroxyd) 1.81, Wasserdampf (50°) 1.88, (100°) 1.28, Äthylalkohol (80°) 1.14. Bei tieferen Temperaturen:

ca. -181°		ca. -75°	
Wasserstoff . . . . .	1.596	Wasserstoff . . . . .	1.453
Helium . . . . .	1.671	Sauerstoff . . . . .	1.416
Stickstoff . . . . .	1.467	Stickoxyd . . . . .	1.38
Sauerstoff . . . . .	1.448	Stickoxydul . . . . .	1.34
Argon . . . . .	1.78	Kohlendioxyd . . . . .	1.37
Kohlenoxyd . . . . .	1.472	Methan . . . . .	1.34
		Äthan . . . . .	1.28

**(104) Wahre Molekularwärmen  $C_p$  einiger Gase bei konstantem Druck (1 Atm.). (Eucken, v. Lüde, Hoffmann 1929.) (Kpl.)**

°C	$C_p$	°C	$C_p$	°C	$C_p$	°C	$C_p$	°C	$C_p$
<b>Luft</b>		<b>Sauerstoff</b>		<b>Argon</b>		<b>Kohlen- dioxyd</b>		<b>Methan</b>	
-2.0	6.925	29.4	6.989	17.8	5.000			24.5	8.610
19.5	6.978	108	7.087	110	4.958	-1.7	8.624	125	10.102
111	6.977	207	7.210	202	4.959	19.7	8.854	208	11.225
158	7.015					85.2	9.560		
207	7.044					155	10.218		
		<b>Stickstoff</b>		<b>Kohlen- oxyd</b>		158	10.235	<b>Chlor</b>	
		31.4	6.940	24.2	6.981	215	10.718	-30	8.279
		111	6.953	113	7.005			+45.2	8.285
		204	6.982	207	7.080			118	8.499
								179	8.558
<b>H<sub>2</sub>O- dampf<sup>1)</sup></b>									
100	8.82								
400	7.98								
700	8.72								
1000	10.23								

<sup>1)</sup> King, Partington 1930.

(105) Wahre und mittlere spez. Wärmen von Gasen bei konst. Druck (1 Atm.).

Gas	Temp.-Bereich	$c_p$	Gas	Temp.-Bereich	$c_p$	Gas	Temp.-Bereich	$c_p$
Elemente und Luft								
Luft	+20—400	0.237	Cl <sup>a</sup>	+13—202	0.124	N <sup>a</sup>	0—800	0.250
"	+20—880	0.243	J <sup>a</sup>	+206—377	0.0336	Ö <sup>a</sup>	0—1400	0.262
Br <sup>a</sup>	+83—228	0.0555	N <sup>a</sup>	0—400,	0.243		20—440	0.224
Anorganische Verbindungen								
HBr	+11—100	0.082	H <sup>a</sup> S	+20—206	0.245	NO <sup>a</sup>	+27—67	1.625
HCl	+13—100	0.194	SO <sup>a</sup>	+16—202	0.154	"	+27—150	1.115
HJ	+21—100	0.055	NH <sup>a</sup>	+23—100	0.520	"	+27—280	0.65
H <sup>a</sup> O	+100—200	0.465	N <sup>a</sup> 2O	+27—200	0.536	CO <sup>a</sup>	0—400	0.228
"	+100—400	0.468	NO	+20	0.210	"	0—1000	0.257
"	+100—800	0.482		+15	0.242	CS <sup>a</sup>	0—1400	0.270
"	+100—1200	0.510					+86—190	0.160
"	+100—1400	0.531						
Organische Verbindungen								
C <sup>a</sup> H <sup>a</sup> 2	+18	0.402	CHCl <sup>a</sup>	+27—118	0.144	(CH <sup>a</sup> ) <sup>a</sup> CO	+26—110	0.347
C <sup>a</sup> H <sup>a</sup> 4	+18	0.365	CH <sup>a</sup> "OH	350	0.152	(C <sup>a</sup> H <sup>a</sup> ) <sup>a</sup> O	+25—111	0.428
C <sup>a</sup> H <sup>a</sup> 6	+10—202	0.404		+101—223	0.458		350	0.601
C <sup>a</sup> H <sup>a</sup> 8	+15	0.413		340	0.685	C <sup>a</sup> H <sup>a</sup> 6O	+33—113	0.337
C <sup>a</sup> H <sup>a</sup> 8	+34—115	0.299	C <sup>a</sup> H <sup>a</sup> "OH	108—220	0.453	CH <sup>a</sup> ·CO		
"	350	0.499	"	350	0.613			

## (106) Wärmeleitung.

(Koppel 1933.)

Die (physikalische) Wärmeleitzahl  $\lambda$  gibt die cal an, die durch 1 cm<sup>2</sup> einer 1 cm dicken Platte bei 1° Temperaturdifferenz in 1 sec hindurchgehen. Alle folgenden Werte sind in cal/cm sec Grad ausgedrückt; vielfach findet man sonst auch Werte in Watt/sec (= 0.239 cal). Die technische Wärmeleitzahl ist  $\lambda_t = 360 \lambda$  (siehe Bd. II, S. 475). Wärme- und Elektrizitätsleitung sind bei reinen Metallen einander proportional (Wiedemann-Franz). Die Bestimmungsmethoden sind umständlich; s. Kohlrusch, Prakt. Phys. (16. Aufl.) S. 201. Ein technisches Bestimmungsverfahren für Isolationsstoffe s. Chem.-Tb. 1937 II, S. 473.

Die Zahlenwerte sind vielfach wenig sicher, was dadurch bedingt ist, daß  $\lambda$  nicht nur von der chemischen Zusammensetzung (Verunreinigungen), sondern auch von der physikalischen Beschaffenheit des Stoffes (Dichte, Raumgewicht, Vorbehandlung) stark abhängig ist. Dies gilt insbesondere für die inhomogenen und vielfach ganz unzureichend definierten Werkstoffe.

### A. Gase.

$t^\circ$	$\lambda \cdot 10^7$	$t^\circ$	$\lambda \cdot 10^7$	$t^\circ$	$\lambda \cdot 10^7$	$t^\circ$	$\lambda \cdot 10^7$	$t^\circ$	$\lambda \cdot 10^7$
<b>H<sup>s</sup></b>		<b>Ar</b>		<b>O<sup>s</sup></b>		<b>H<sup>s</sup>O-dampf</b>		<b>CO<sup>s</sup></b>	
-192	1327	-183	142	-191	172	+ 46	458	-78.5	255
0	4042	0	388	0	576	+100	551	0	335
+100	5111	+100	509	+100	743			+100	500
<b>He</b>		<b>N<sup>s</sup></b>		<b>Luft</b>		<b>NH<sup>s</sup></b>			
-192	1484	-191	183	-191	180	-57.6	328		
0	3360	0	569	- 78	426	0	513		<b>SO<sup>s</sup></b>
+100	3985	+100	718	0	566	+100	709	0	195
<b>Hg-dampf</b>		+500	1120	+100	720	<b>CO</b>		<b>NO</b>	
+203	185			+212	879	-191	165	0	555
						0	543		

### B. Flüssigkeiten.

Anorganische				Organische					
$t^\circ$	$\lambda \cdot 10^3$	%	$\lambda \cdot 10^3$	Stoff	$t^\circ$	$\lambda \cdot 10^3$	Stoff	$t^\circ$	$\lambda \cdot 10^3$
<b>Hg</b>		<b>H<sup>s</sup>SO<sup>4</sup></b>		<b>C<sup>s</sup>H<sup>s</sup></b>	12	0.33	<b>CCl<sup>4</sup></b>	12	0.25
-100	20	<b>bei 32°</b>		<b>CH<sup>s</sup>OH</b>	25	0.48	<b>CS<sup>2</sup></b>	0	0.39
<b>Wasser</b>		100	0.76	<b>C<sup>s</sup>H<sup>s</sup>OH</b>	25	0.43	<b>Öle:</b>		
4.1	1.29	90	0.85	<b>(C<sup>s</sup>H<sup>s</sup>)<sup>2</sup>O</b>	14	0.33	<b>Oliven</b>	19	0.40
7.8	1.35	60	1.05	<b>(CH<sup>s</sup>)<sup>2</sup>CO</b>	0	0.43	<b>Paraffin</b>	17	0.35
30	1.44	30	1.24	<b>Glycerin</b>	25	0.68	<b>Petroleum</b>	17	0.38
75	1.54			<b>C<sup>s</sup>H<sup>s</sup>NH<sup>s</sup></b>	12	0.41	<b>Rizinus</b>	—	0.42

### C. Feste Stoffe.

#### a) Elemente.

Metalle						Metalloide	
t° C	$\lambda \cdot 10^3$	t° C	$\lambda \cdot 10^3$	t° C	$\lambda \cdot 10^3$	t° C	$\lambda \cdot 10^3$
Ag (99-98%)	Cu (99-9%)	Ni (99-2%)	Sn	C			
18   1006	100   900	0   (156)	0   158	60   A 0-4			
100   992	300   880	100   148	100   151	17   R 8-5			
	500   860	200   140	200   143	25-45   R 9-3			
Al (99-7%) <sup>1)</sup>	700   840	300   134		17   G 37			
0   522		400   131	W	A = amorph			
100   530	Fe <sup>2)</sup> (Elekt.)	500   132	-190   555	R = Retorten-			
200   535	0   0-223	700   144	0   383	kohle			
300   540	0   0-202		1500   290	G = Graphit			
400   545	-190   0-439	Pb (rein)	2500   340				
	0-280	-200   112		S (rhomb.)			
Au (rein)		0   84	Zn	-190   1-52			
0-200   700	Mg (99-6%)	100   80	(sehr rein)	0   0-7			
	0   (345)	200   77	-200   310	95   0-55			
Cu (rein)	100   335	300   74	0   270				
-190~1300	300   315		100   260	S (monokl.)			
0-200   940	500   335	Pt (sehr rein)	200   245	100   0-37			
s. Sp. 2		0-200   167	400   223				

<sup>1)</sup> Angelassen. <sup>2)</sup> Stark abhängig von Korngröße; feines Korn hat die kleineren Werte. Techn. Sorten s. unten.

#### b) Technisches Eisen und Eisenlegierungen.

	$\lambda \cdot 10^3$					
	bei 0°	100°	300°	500°	700°	900°
Schwed. Fe .....	(134)	131	116	97	80	(78)
Fe m. 0-18% C .....	(110)	109	103	88	76	75
„ „ 0-44% „ .....	(81)	81	80	72	58	63
„ „ 1-02% „ .....	(103)	103	102	95	82	78
„ „ 1-50% „ .....	(87)	87	85	80	69	66

Gußeisen (d = 6-85—7-22) bei 8°:  $\lambda \cdot 10^3 = 93 - 153$ .

Schmiedeeisen (0-1% C, 0-1% Mn, 0-2% Si) bei 18°—100°:  
 $\lambda \cdot 10^3 = 143$ .

Schweißeeisen (d = 7-52 — 7-88) bei 8°:  $\lambda \cdot 10^3 = 111 - 150$ .

Bessemerstahl (d = 7-85) bei 8°:  $\lambda \cdot 10^3 = 104$  (weich); 98 (hart).

Thomasstahl (d = 7-90) bei 8°:  $\lambda \cdot 10^3 = 122$  (weich oder hart).

Nickelstahl (30% Ni, 0-14% Si, 0-84% Mn, 0-26% C d = 8-12,  
bei 30°:  $\lambda \cdot 10^3 = 30$ ).

**c) Nicht Eisenlegierungen.**

Cu-Legierungen			Al-Legierungen			Mg-Legierungen		
Zusatz %	t° C	$\lambda \cdot 10^3$	Zusatz %	t° C	$\lambda \cdot 10^3$	Zusatz %	t° C	$\lambda \cdot 10^3$
0.6 P	30	250	4 Cu	100	400	6 Al	0	191
2 „	30	125	12 „	100	340	12 „	0	140
11 Zn	18	275	13 Si	100	420	6 Al, 2 Si	0	164
18 „	18	313	10 Zn 2 Cu	70	360	12 Al, 2 Si	0	128
30 „	18	260						

**d) Anorganische Verbindungen (Minerale).**

Stoff	t° C	$\lambda \cdot 10^3$	Stoff	t° C	$\lambda \cdot 10^3$	t° C	SiO <sup>2</sup> (Quarz)		SiO <sup>2</sup> (Glas)
							⊥ Achse	Achse	
Eis	0	5.5	CaF <sup>2</sup> *)	0	24.7	-190	$\lambda \cdot 10^3$	$\lambda \cdot 10^3$	$\lambda \cdot 10^3$
NaCl <sup>1)</sup>	-190	63.6	CaCO <sup>3</sup> *)	+100	19.1	-78	58.6	117	1.58
„	0	16.7	„	0	10.3	0	24.1	46.7	2.77
„	+100	11.6	CaSO <sup>4</sup> *)	+100	8.5	0	17.3	32.5	3.32
KCl <sup>2)</sup>	-190	50.2	„	0	12.3	+100	13.3	21.5	4.6
„	0	16.6							
„	+100	11.8							

1) Steinsalz. \*) Sylvin. \*) Flußspat. \*) Kalkspat. ⊥ Achse  
 \*) Anhydrit.

**e) Anorganische Werkstoffe.**

Die eingeklammerten Zahlen hinter dem Stoffnamen bedeuten das Raumgewicht (g/cm<sup>3</sup>), das bei homogenen Stoffen der Dichte gleich ist. — V % = Volumen-%. — In den Analysen sind nur die Hauptbestandteile berücksichtigt.

	t° C	$\lambda \cdot 10^3$		t° C	$\lambda \cdot 10^3$
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , Sinterkorund (3.78)	17	46.6	Beton (1.60)...	0	2.0
	500	16.9	„ feucht (2.30)	0	2.9
	900	12.7	Carborundpulv. (1.48)	600	0.93
Alundumstein <sup>1)</sup> (1.87—2.18 g/cm <sup>3</sup> )	200	0.41—1.7	„ -stein (2.32)	500	36.5
	600	0.79—2.2	„ „	900	26.9
	1000	1.21—2.6	Gichtstaub ....	100	0.2
Asbest, gezupft (0.383)	0—100	0.275	Gips, künstl. ...	0	0.9
„ „ (0.470)	0	0.38	„ natürl. ...	0	3.1
„ „ (0.702)	0	0.575	Glas, Kron- ...	12.5	1.63
„ -platte (0.89)	51	0.39	„ Flint-....	12.5	1.43
„ -schiefer (1.79)	0	0.36	„ Spiegel-... -wolle (0.07—0.13)	—	1.79
Bauxitstein <sup>2)</sup> (2.72)	300	5.64		10	0.09 bis 0.11
„	1100	4.98			

1) 66.7 V % Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup> + 33.3 V % Ton. 2) 81.5 % Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 15.3 % SiO<sup>2</sup>

	t° C	$\lambda \cdot 10^3$		t° C	$\lambda \cdot 10^3$
Glimmer . . . . .	41	0.86	Quarzsand,		
Preßplatte			trock. <sup>1)</sup> (1.52)	20	0.78
(2.3—2.4) . . .	—	0.6—0.7	Sandstein,		
Kalksandstein			frisch (2.26)	10	3.7
(1.66) . . . . .	40	1.72	„  trock. (2.25)	10	3.0
„  (1.99)	40	2.36	Schamotte-		
Kesselstein . . . .	60	3.1—7.7	stein <sup>2)</sup> (2.15)	200	2.4
Kieselgur (0.35)	0	0.144	„	1000	3.9
„	350	0.220	„	1400	4.2
„ -stein (0.41)	300	0.34	Schleifer . . . . .	94	3.6
„	600	0.37	Schlackenwolle		
Lava . . . . .	16—99	2.0	(0.25) . . . . .	10	0.11
Magnesia usta <sup>3)</sup>			Speckstein(2.87)	100	8.0
(0.797)	48	1.45	Ton, feuerfest .	300 b.	2.1—3.6
Magnesiastein <sup>4)</sup>			„	600	
(2.98)	300	20.6	Ziegelstein,		
„	900	10.8	trock.(1.62)	51	1.15
Marmor <sup>5)</sup> . . . . .	0	5.4—8.4	„  hochporös		
Porzellan . . . . .	95	2.48	(0.812)	20	0.46

<sup>1)</sup> Gepreßtes Pulver. <sup>2)</sup> Mit 89% MgO, 4.8% Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 2.4% SiO<sup>2</sup>, 2.3% CaO. <sup>3)</sup> Mit 99.9% CaCO<sup>3</sup>. <sup>4)</sup> Quarz, Quarzglas s. Tab. d) <sup>5)</sup> 53% SiO<sup>2</sup>, 43.3% Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

**f) Organische Werkstoffe.** (Siehe die Bemerkungen zu Tab. e.)

	t° C	$\lambda \cdot 10^3$		t° C	$\lambda \cdot 10^3$
Baumwolle			Kohle s. Tab. a		
(0.08)	0	0.13	Kork, Pulver		
„	100	0.16	(0.16)	0	0.08
Elfenbein			„	200	0.15
└-Fasern . . .	80	1.16	„  Platte <sup>1)</sup>		
Ebonits.Gummi			(0.11)	30	0.093
Federn <sup>1)</sup> . . . . .	9	0.057	„  „  (0.17)	30	0.105
Filz(Woll-)(0.15)	40	0.15	Leder (1.00) . .	30	0.38
„  (Haar)(0.27)	30	0.085	Linoleum (1.18)	20	0.44
Flanell . . . . .	50	0.036	Pappe (0.79) . .	0	0.33
Gummi (weich)			Paraffin <sup>4)</sup> (0.87)	14	0.59
35%			Seide <sup>1)</sup> . . . . .	9	0.06
„  Kautschuk	7.5	0.55	Seide <sup>2)</sup> . . . . .	9	0.89
„  90% „	7.5	0.33	Torf (gepreßt;		
„  Crêpe . . . .	25	0.32	(0.32)	37	0.18
„  (hart) . . . .	25	0.38—0.44	„  Platte		
Haare <sup>1)</sup> . . . . .	9	0.058	(0.19—0.73)	0	0.13—0.26
Haare <sup>2)</sup> . . . . .	9	0.48	Vulkanfiber . .	50	0.5—0.8
Holz (versch.			Watte (0.01) . .	18	0.093
Arten) . . . . .	—	0.3—1.0	Wolle <sup>3)</sup>		
„  Balsa (0.137)	43	0.13	(0.08—0.14) .	0—30	0.08 bis
„  (Sägemehl			„		0.092
(0.19)	30	0.14	Zelluloid . . . . .	100	0.14
Kautschuk			„	20	0.5
s. Gummi					

<sup>1)</sup> Mit Luft gemischt. <sup>2)</sup> Ohne Luft. <sup>3)</sup> Ohne Bindemittel. <sup>4)</sup> Smp: 52°. <sup>5)</sup> Verschiedene Arten.

## 19. Thermochemie.

### (107) Einleitung.

Die Wärmetönungen, welche die chemischen Umsetzungen begleiten (Reaktionswärmen), geben zusammen mit der (meist geringfügigen) äußeren Arbeit die Änderung im Energieinhalt an, welche das reagierende System erfährt (I. Hauptsatz).

Von den Reaktionswärmen hängt es ab, nach welcher Richtung sich chemische Gleichgewichte bei Änderung der Temperatur verschieben. Dies ergibt sich qualitativ aus dem Prinzip von Le Chatelier-Braun (S. 245), quantitativ aus der Reaktionsisochore (S. 246).

Hiernach verschiebt sich in allen physikalischen und chemischen Gleichgewichtssystemen bei Änderung der Temperatur das Gleichgewicht stets derart, daß Wärmezufuhr (steigende Temperatur) die wärmeverzehrende, Wärmeabgabe (fallende Temperatur) die wärmeerzeugende Reaktion hervorruft.

Diese Beziehung der Wärmetönungen einer Reaktion und der spezifischen Wärmen der reagierenden Stoffe zu den Gleichgewichten sind eingehend S. 246 behandelt. Dort wird auch das Berthelot-Thomson'sche Prinzip der maximalen Reaktionswärme besprochen, sowie die Berechnung von Gleichgewichten aus thermischen Daten nach Nernst.

Bildungswärmen, spezifische Wärmen, Schmelz- und Verdampfungswärmen, Umwandlungswärmen gehören zu den wichtigsten chemischen und physikalischen Daten.

Eine chemische Reaktionsformel ist stets unvollständig, wenn nur der Massenumsatz, nicht auch der Energieumsatz berücksichtigt wird.

Die Bestimmung von Wärmetönungen ist also eine häufige und wichtige Aufgabe auch des reinen Chemikers.

### (108) Thermochemische Rechnungen.

Jedem Zustand eines Systems entspricht ein bestimmter Energieinhalt, der sich beim Übergang in einen anderen Zustand ändert. Die Thermochemie mißt die Differenzen der chemischen Energie in Wärmemaß. Der absolute Betrag an innerer Energie ist niemals meßbar. Rein rechnerisch setzt man ihn für die Elemente gleich Null, wenn man eine thermochemische Gleichung schreibt:  $A + B = AB + q$  kcal.

In den später folgenden Tabellen sind die Wärmetönungen pro Mol (oder pro Grammatom) in Kilokalorien (kcal) angegeben. Exotherm nennt man diejenigen Vorgänge, bei denen Wärme frei wird:  $A + B = AB + q$  kcal; endotherm heißen diejenigen, bei denen Wärme gebunden wird:  $A + B = AB - q$  kcal. Der Chemiker rechnet die vom System abgegebene Wärmemenge als positiv, der Physiker negativ.

Die Gleichung  $Ag + J = AgJ + 15.17$  kcal bedeutet also: wenn 107.88 g Silber mit 126.92 g Jod zu 234.80 g krystallisiertem Silberjodid zusammentreten, werden 15.17 kcal frei oder der Energieinhalt von 107.88 g Silber + 126.92 g Jod ist um 15.17 kcal größer als der von 234.80 g Jodsilber.

Die Gleichung  $3 O^2 = 2 O^3 - 68.2$  kcal bedeutet, daß bei der Bildung von 2 Molen Ozon aus 3 Molen Sauerstoff 68.2 kcal gebunden werden, also der Energieinhalt von 2 Ozonmolen um 68.2 kcal größer ist als der der entsprechenden Menge Sauerstoff. Häufig kürzt man

nach J. Thomsen die Schreibweise ab und stellt die erstere Reaktion einfach durch  $(Ag, J) = +15.17$  kcal dar.

Um eindeutig zu sein, muß man streng genommen stets die Temperatur, bei Gasen auch den Druck, den Aggregatzustand, die Kristallform, bei Lösungen auch die Konzentration angeben; denn all diese Faktoren können die Wärmetönung beeinflussen. Bei Gasreaktionen ist ferner anzugeben, ob sich der Wert auf konstantes Volumen oder konstanten Druck bezieht. Ist nichts Besonderes angegeben, so kann man annehmen, daß man bei Zimmertemperatur und mit den bei Zimmertemperatur stabilen Aggregatzuständen oder Kristallmodifikationen und bei konstantem Atmosphärendruck, bei Lösungen mit „verdünnten“ Lösungen gearbeitet hat. Als ideale verdünnte Lösung gilt eine solche, bei deren weiterer Verdünnung keine Wärmetönung mehr auftritt. Praktisch pflegt das dann der Fall zu sein, wenn 1 Mol, besser ein Äquivalent, in 100—200 Molen Lösungsmittel (meist Wasser) gelöst ist, d. h. man darf höchstens mit 0.5 äquival. normalen Lösungen arbeiten.

**Abhängigkeit einer Wärmetönung von der Temperatur.**  
Die Reaktionswärme  $A+B=C+D$  sei bei  $t^\circ$   $Q_t$ , bei  $T^\circ$   $Q_T$ , die Summe der Molekularwärmen vor der Umsetzung  $(A+B)$   $\Sigma C$ , nach der Umsetzung  $(C+D)$   $\Sigma C'$ . Man denke sich folgenden einfachen Kreisprozeß ausgeführt, bei dem das betrachtete System durch eine Reihe von aufeinander folgenden Vorgängen schließlich wieder in den ursprünglichen Zustand zurückgeführt wird, so daß in Summa die Wärmetönung Null ist: 1.  $A+B$  werden von  $t$  auf  $T^\circ$  erwärmt, 2.  $A+B$  mögen sich bei  $T^\circ$  zu  $C+D$  umsetzen, 3. man entzieht  $C+D$  so viel Wärme, daß die Temperatur wieder  $t^\circ$  ist, 4. man mache bei  $t^\circ$  die Reaktion rückgängig, so daß wieder  $A+B$  von  $t^\circ$  vorliegen. Dann sind die vom System entwickelten Wärmemengen: 1.  $-(T-t) \cdot \Sigma C$ ; 2.  $+ Q_T$ ; 3.  $+(T-t) \cdot \Sigma C'$ ; 4.  $- Q_t$ . Dann ist:  $-(T-t) \cdot \Sigma C + Q_T + (T-t) \cdot \Sigma C' - Q_t = 0$ ;  $Q_T - Q_t = (T-t) \cdot (\Sigma C - \Sigma C')$ ;  $\frac{Q_T - Q_t}{T - t} = \Sigma C - \Sigma C'$ : Die Änderung der Wärme-

tönung pro Grad ist gleich der Differenz der Molekularwärmen vor und nach der Umsetzung (Satz von G. Kirchhoff). Ändern sich die Molekularwärmen nicht, so ist die Wärmetönung von der Temperatur unabhängig. Reagieren Lösungen miteinander, oder feste und flüssige Stoffe, so pflegt die Abhängigkeit der Reaktionswärme von der Temperatur gering zu sein; anders wenn Ausgangs- und Endprodukt verschiedenen Aggregatzustand haben, namentlich wenn Gase an der Reaktion teilnehmen. Verdampfungswärmen pflegen daher einen recht großen Temperaturkoeffizienten zu besitzen; da die Gase und Dämpfe eine kleinere Molarwärme haben als die entsprechenden flüssigen Stoffe, nimmt die Verdampfungswärme mit steigender Temperatur ab (vgl. Tab. 112—114), um bei der kritischen Temperatur Null zu werden, weil da Dampf und Flüssigkeit identisch werden. Da Wasser die spez. Wärme 1, Eis die spez. Wärme 0,5 hat, nimmt der Absolutwert der Schmelzwärme des Eises pro Grad Temperaturabnahme (z. B. bei Druckerhöhung oder wenn das Eis nicht mit Wasser, sondern einer tiefer gefrierenden Lösung im Gleichgewicht ist) um  $1,0 - 0,5 = 0,5$  cal pro g ab (vgl. Tab. 110, S. 334). Bei sehr

genauer Messung hat man auch bei Reaktionen zwischen Lösungen die vom Kirchhoffschen Gesetz geforderte Temperaturabhängigkeit nachweisen können. Beispiel (Jul. Thomsen):  $\text{NaOH} + 100 \text{H}^{\circ}\text{O} + \text{HCl} + 100 \text{H}^{\circ}\text{O} = \text{NaCl} + 201 \text{H}^{\circ}\text{O} + \text{Q}$ . Die spez. Wärmen der Lösungen bei etwa  $18^{\circ}$  sind in obiger Reihenfolge: 0.968, 0.964, 0.978 (vgl. S. 280); die Molarwärmen also:

$$0.968 \cdot (1800 + 40.0) \quad 0.964 \cdot (1800 + 36.5) \quad 0.978 \cdot (3618 + 53.5)$$

also 1781, 1770, 3596.  $\Sigma\text{O}$  ist also  $1781 + 1770 = 3551$  cal,  $\Sigma\text{O}' = 3596$  cal. Also sollte die Änderung der Neutralisationswärme von NaOH und HCl pro Grad  $3551 - 3596 = -45$  betragen. Thomsen fand bei sehr sorgfältiger Messung für  $10.14^{\circ} + 14$  247, für  $24.60^{\circ} + 13$  627a cal, also für  $14.46^{\circ}$  eine Differenz von  $-620$  cal, pro Grad  $-43$  cal statt der berechneten  $-45$ , eine sehr gute Übereinstimmung, da es sich um eine kleine Differenz von zwei großen Zahlen handelt.

Bei Reaktionen mit Gasen oder Dämpfen muß man eventuelle Volumveränderungen berücksichtigen, die bei Reaktionen zwischen Lösungen, festen oder flüssigen Stoffen so gut wie immer zu vernachlässigen sind, d. h. man muß bei den Gasen je nach der Versuchsanordnung  $C_p$  oder  $C_v$  einsetzen.

Äußere Arbeit. Reaktionswärme bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen. Tritt bei einer Reaktion eine Volumänderung  $dV$  auf, so ist bei dem äußeren Druck  $P$  die vom System geleistete Arbeit  $P \cdot dV$ ; tritt eine Volumabnahme ein, so erwärmt sich das System; tritt eine Volumzunahme auf, so leistet das System äußere Arbeit, kühlt sich also ab. Verschwindet bei einer Reaktion ein Mol Gas, so ist die von der Atmosphäre geleistete, vom System gewonnene, als Wärmegewinn auftretende äußere Arbeit  $P \cdot V$ ; das ist aber, wie wir bei den idealen Gasgleichungen sahen,  $= R \cdot T$ , also gleich  $1.987 \cdot T$  cal. Arbeitet man bei Zimmertemperatur, so ist  $R \cdot T = 580$  cal  $= 0.58$  kcal.

Zahlenbeispiel: Thomsen verbrannte Knallgas in einem offenen, d. h. mit der Atmosphäre kommunizierenden Kalorimeter zu flüssigem Wasser (bei konstantem Druck) und fand  $\text{H}^{\circ} + \frac{1}{2} \text{O}^{\circ} = \text{H}^{\circ}\text{O}$  flüss.  $+ 68.34$  kcal. Mixer verbrannte (ebenfalls bei Zimmertemperatur) Knallgas in einer kalorimetrischen Bombe, also bei konstantem Volumen, und fand pro Mol Wasserstoff  $+ 67.48$  kcal. Bei der Explosion und der Bildung von flüssigem Wasser verschwinden 1.5 Mole Gas; denn das Volumen des flüssigen Wassers (18 cm) ist gegen das Volumen von anderthalb Molen Gas (bei  $0^{\circ}$   $1.5 \cdot 22.4$  Liter, bei Zimmertemperatur  $6-7\%$  mehr!) vollkommen zu vernachlässigen. Also muß die Differenz der Bildungswärme von einem Mol Wasser bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen  $1.5 \cdot 0.58 = 0.87$  kcal sein. Die Differenz der beiden obigen Werte ist 0.86 kcal., also eine glänzende Bestätigung der Theorie, d. h. des Satzes von der Erhaltung der Energie!

Einfluß des Aggregatzustandes oder der Krystallform auf die Wärmetönung. Wie groß ist die Bildungswärme von einem Mol Wasserdampf aus Knallgas? Sie unterscheidet sich von der Bildungswärme des flüssigen Wassers um die Verdampfungswärme von einem Mol Wasser bei der betreffenden Versuchstemperatur. Da die Verdampfungswärme von 1 g Wasser bei  $20^{\circ} = 585$  ca.

beträgt, ist die Bildungswärme von 1 Mol Wasserdampf um 18·016. 585 = 10·54 kcal kleiner als die von einem Mol flüssigem Wasser.

Entsprechend ist, wenn man von einer Modifikation auf eine andere umrechnen will, die Umwandlungswärme zu berücksichtigen.

Verbrennt man 1 g weißen Diamant zu Kohlendioxyd, so werden nach den neuesten Messungen 7873 cal frei, pro Gramm Graphit nur 7856; hierbei ist die Reaktionswärme bei konstantem Druck und konstantem Volumen nicht verschieden, da ein Mol Sauerstoff ein Mol Kohlendioxyd liefert, also keine äußere Arbeit geleistet wird. Hat man die Wärmetönung einer Reaktion bestimmt, bei der Graphit einer der Ausgangsstoffe ist, und will die Reaktionswärme auf Diamant umrechnen, so muß man bedenken, daß die Umwandlungswärme von 1 g Diamant in 1 g Graphit  $7873 - 7856 = +17$  cal, also pro Mol  $12·00 \times 17 = 204$  cal = 0·20 kcal beträgt, also die Bildungswärme einer beliebigen kohlenstoffhaltigen Substanz aus Diamant pro g-Atom C um 0·20 kcal größer ist als die aus Graphit; denn man kann sich die Reaktion  $n$  Diamant +  $m$ A =  $p$ B +  $Q$  kcal in zwei Stufen zerlegen: 1. der Diamant wird in Graphit umgewandelt ( $Q' = +0·20$  kcal pro Grammatom); 2. der Graphit reagiert unter Entwicklung von  $Q$  kcal, also ist die Gesamtwärmetönung  $Q + n \cdot 0·20$  kcal.

Heßsches Gesetz. Kann man eine Wärmetönung nicht direkt bestimmen, so kann man zum Ziel kommen, wenn man den Heßschen Satz benutzt: Die Wärmetönung ist unabhängig von dem Weg oder den Stufen, in denen man die Reaktion vor sich gehen läßt. Dies Gesetz ist ein Spezialfall des Gesetzes von der Erhaltung der Energie, aber von dem deutsch-russischen Thermochemiker Heß vor der Aufstellung des umfassenderen Gesetzes durch Jul. Rob. Mayer aufgefunden. Wir haben von dem Gesetz soeben schon Gebrauch gemacht. Doch ist ein anderes Beispiel geeigneter. Man will die Wärmetönung der Reaktion  $O + \frac{1}{2} O^2$  CO wissen; es gibt aber keinen Weg, Kohlenstoff so zu CO zu verbrennen, daß man die Reaktionswärme im Kalorimeter messen kann, da man bei 1000° kalorimetrieren müßte, anderenfalls bildet sich CO<sup>2</sup>, aber nicht CO. Aber wenn man die Verbrennungswärme von O und von CO zu CO<sup>2</sup> kennt, ist die Bildungswärme von CO die Differenz der beiden Wärmetönungen. Man denke sich O einmal zu CO verbrannt (Wärmetönung X), CO zu CO<sup>2</sup> verbrannt (Wärmetönung Q'), ein andermal C direkt zu CO<sup>2</sup> verbrannt (Wärmetönung Q), dann ist nach dem Heßschen Satz bzw. nach dem Satz von der Erhaltung der Energie:  $Q = X + Q'$ ,  $X = Q - Q'$ . Von dem Heßschen Satz macht man namentlich in der organischen Thermochemie dauernd Anwendung: es ist wohl niemals möglich die Bildungswärme einer organischen Substanz direkt zu bestimmen, aber verbrennt man einmal die Substanz, ein andermal die Komponenten, so ist die Bildungswärme die Differenz beider Werte. Näheres siehe bei Bildungswärmen organischer Stoffe. Kann man eine Umwandlungswärme nicht direkt bestimmen, so löst man nacheinander beide Modifikationen im gleichen Lösungsmittel zu gleichkonzentrierten Lösungen auf: die Differenz der beiden Lösungswärmen ist die Umwandlungswärme. Analog erhält man als Differenz die Bildungswärme von AgJ, wenn man einmal Ag + J, ein andermal A Jg in einem Lösungsmittel (s. B. konzentrierter KCN-Lösung) auflöst

## Gebundene (latente) Wärme.

### I. Latente Schmelzwärme. (Kpl. 1937.)

Latente Schmelzwärme ist diejenige Wärmemenge, welche verbraucht wird, um einen Körper ohne dessen Temperatur zu erhöhen, aus dem festen in den flüssigen Zustand überzuführen. Sie ist gleich der beim Erstarren frei werdenden Wärme, der Erstarrungswärme.

(109) Elemente (alphabetisch nach Atomsymbolen).

Stoff	Temperatur d. Schmelze	Schmelz- wärme		Stoff <sup>1)</sup>	Temperatur d. Schmelze	Schmelz- wärme	
		cal/g	kcal g-Atom			cal/g	kcal g-Atom
Ag	961	24.9	2.68	Mn	1221	64.8	3.56
Al	657	92.4	2.49	N <sup>2</sup>	—210	6.1	0.085
Au	1063	16	3.2	Na	97.6	30.2	0.698
Bi	267	13	2.72	Ni	1452	70.4	4.13
Br	—7.3	16.2	1.29	O <sup>2</sup>	—219	3.3	0.053
Ca	809	78.5	3.14	P	44.2	5.03	0.16
Cd	321	13	1.46	Pb	327	5.5	1.135
Cl <sup>2</sup>	—102	45.5	1.62	Pd	1500	36.3	3.86
Co	1478	58	3.4	Pt	1773	27.2	5.3
Cr	1600	70.0	3.61	S <sup>rhomb.</sup>	113	9.37	0.300
Cu	1083	51.5	3.24	S <sup>mon</sup>	119	10.8	0.35
D <sup>2</sup>		11.6	0.023	Sb	630	38.9	4.67
Fe	1530	64.4	3.59	Se	217	16.4	1.3
Fe m. 4-2% C	1169	47.0	—	Sn	232	14.6	1.73
H <sup>2</sup>	—259	14	0.014	Te	452	33.5	4.27
Hg	—38.9	2.77	0.56	Tl	302	5.04	1.03
K	62.5	12.9	0.504	Zn	419	26.6	1.74
Li	180	32.8	0.23				
Mg	650	46.5	1.13				

(110) Anorganische Stoffe (alphabetisch geordnet).

Stoff	Temperatur d. Schmelze	Schmelz- wärme		Stoff	Temperatur d. Schmelze	Schmelz- wärme	
		cal/g	kcal g-Atom			cal/g	kcal g-Atom
AgBr	430	12.6	2.37	KCl	772	86	6.41
AgCl	455	21.3	3.05	K <sup>2</sup> Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	397	29.8	8.77
AgNO <sup>3</sup>	209	16.2	2.75	KNO <sup>3</sup>	308	25.5	2.57
AlCl <sup>3</sup>	192.6	63.5	8.48	KOH	360	28.6	1.61
AlNa <sup>2</sup> F <sup>6</sup>	1000	79.2	16.6	LiNO <sup>3</sup>	250	88.5	6.10
CaCl <sup>2</sup> ·6H <sup>2</sup> O	28.5	40.7	8.9	NaCl	800	123.5	7.22
CO	—206	8.0	0.224	NaNO <sup>3</sup>	333	45.3	3.69
CO <sup>2</sup> (5 Atm).	—56.3	45.3	1.99	NaOH	318	40.0	1.60
D <sup>2</sup> O <sup>1)</sup>	+ 3.8	74.2	1.49	Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ·			
H <sup>2</sup> O \	— 6.5	76.03	1.37	10 H <sup>2</sup> O	31	51.2	16.5
Eis /	0	79.4	1.43	Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>4</sup> ·			
H <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	—1.7	74	2.52	5 H <sup>2</sup> O	9.9	37.6	9.3
H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	10.4	22.8	2.24	PbCl <sup>2</sup>	491	18.5	5.15
„ 1 H <sup>2</sup> O	8.5	39.0	4.55	TlCl	427	16.6	3.98
HgJ <sup>2</sup>	250	9.79	4.44	SnCl <sup>4</sup>	—33.2	8.4	2.19

<sup>1)</sup> Schweres Wasser.

(111) Organische Stoffe.

Stoff	Atom- bzw. Mol- Gew.	Schmelz- temp.	Schmelz- wärme		Beobachter
			cal/g	kcal/ Mol.	
Äthylenbromid C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> Br <sup>2</sup> ..	188	8	13	2.4	Pettersson
Amelensäure CH <sup>3</sup> O <sup>3</sup> .....	46	-7.5	57.38	2.8	
Chloralhydrat C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> Cl <sup>3</sup> O <sup>3</sup> ..	165.5	46	33.22	5.5	Berthelot
Essigsäure C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> .....	60	16.8	46.7	2.8	Pettersson
Glycerin C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> O <sup>3</sup> .....	92	18	47.50	4.4	Berthelot
Palmitinsäure C <sup>16</sup> H <sup>32</sup> O <sup>2</sup> ..	256		50.4		Eykman
Stearinsäure C <sup>18</sup> H <sup>36</sup> O <sup>2</sup> .....	284.4	62.6	51	13.1	Bruner
Urethan C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> ·CO <sup>2</sup> ·NH <sup>2</sup> ..	89.1	48.7	40.8	3.6	Eykman
Benzol C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> .....	78	5.5	30.6	2.4	Pettersson
		5.3	30.085	2.85	Fischer
p-Xylol C <sup>8</sup> H <sup>10</sup> .....	106	16	39.3	4.2	Colson
Nitrobenzol C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> NO <sup>2</sup> .....	123	9—21	22.30	2.7	Pettersson
p-Dibrombenzol C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> Br <sup>2</sup> ..	236	84.9	20.6	4.9	Bruner
Dichlorbenzol C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> Cl <sup>2</sup> .....	146.9	52.5	29.9	4.4	"
p-Bromtoluol C <sup>7</sup> H <sup>7</sup> Br .....	171	16.53	20.15	3.4	Pettersson
p-Toluidin C <sup>7</sup> H <sup>7</sup> N .....	107	28.86	35.79	3.8	
	107	38.90	39	4.2	Battelli
Phenol C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> O .....	94	25.37	24.93	2.3	Pettersson
p-Kresol C <sup>7</sup> H <sup>7</sup> ·OH .....	108	34	26.3	2.8	Bruner
Menthol C <sup>10</sup> H <sup>18</sup> O .....	156.2	42	18.9	2.9	
Thymol .....	150	48.2	27.5	4.2	Eykman
Benzophenon (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> CO ..	182.1	48	23.4	6.3	Tammann
Diphenyl (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> .....	154	70.2	28.5	4.1	Eykman
Diphenylamin C <sup>12</sup> H <sup>11</sup> N .....	169	51	21.30	3.6	Battelli
Naphthallin C <sup>10</sup> H <sup>8</sup> .....	128	79.97	35.679	4.6	Alluard
α-Naphthylamin C <sup>10</sup> H <sup>7</sup> N ..	143	43.40	19.70	2.8	Battelli
„ „ ..	143	47.5	22.3	3.2	Bruner

## II. Latente Verdampfungswärme.

Die latente Verdampfungswärme zerfällt in zwei Teile: die innere und die äußere Arbeit; diese besteht in der Arbeit, die bei der Volumausdehnung (Volumen des Dampfes minus dem meist zu vernachlässigenden Volumen der Flüssigkeit) gegen den auflastenden Druck geleistet wird; sie ist für ein ideales Gas pro Mol  $p \cdot V = R \cdot T$ , also leicht zu berechnen (vgl. S. 120); gehorcht der Dampf bei der Verdampfungstemperatur den Gasgesetzen nicht, so muß man zur Berechnung der äußeren Arbeit das spezifische Volumen des Dampfes unter den in Frage stehenden Bedingungen kennen und berücksichtigen, daß eine Literatmosphäre, d. h. die Arbeit, welche geleistet wird, wenn eine Volumvermehrung um ein Liter gegen den Atmosphärendruck eintritt = 24.20 cal. ist. Die innere Arbeit ergibt sich dann durch Subtraktion der in cal. ausgedrückten äußeren Arbeit von der gesamten Verdampfungswärme.

(112) Elemente.

Stoff	Siede- punkt	Verdampfungs- wärme		Stoff	Siede- punkt	Verdampfungs- wärme	
		cal/g	kcal/ g-Atom			cal/g	kcal/ Mol.
Ar	-186°	37.6	1.50	S	316°	362	11.6
Br <sup>a</sup>	62	43	3.5	Se	335	290	23.0
Cd	778	240	27	Ag	ca. 1950	517	56
Cl <sup>a</sup>	-36	62	2.2	N <sup>a</sup>	-196	47.7	0.67
He	-269	5.5	0.022	H <sup>a</sup>	-210	51.6	0.72
J <sup>a</sup>	174	24	3.0	Zn	-252	114	0.115
Hg	357	68.7	13.8		906	450	29.4
O <sup>a</sup>	-183	50.9	0.81	Luft	21% O <sub>2</sub>	49.0	
	-200	54.5	0.87		48 "	50.5	
					72 "	51.7	

(113) Anorganische Verbindungen.

Stoff	Siede- punkt	Verdampfungs- wärme		Stoff	Siede- punkt	Verdampfungs- wärme	
		cal/g	kcal/ g-Atom			cal/g	kcal/ Mol.
NH <sup>a</sup>	-45°	335	5.70	CCl <sup>a</sup>	100°	44.2	6.80
	-20	318	5.40	PCl <sup>a</sup>	78.5	51.4	7.07
	0	302	5.12	P <sup>a</sup> O <sup>a</sup> )	358	61.9	8.80
	+20	284	4.82	HNO <sup>a</sup>	86	115	7.25
	+40	263	4.47	S <sup>a</sup> Cl <sup>a</sup>	138	49	6.7
	+55	245	4.17	SO <sup>a</sup>	-10	96.2	6.16
HBr	-70	48.7	3.94		0	91.7	5.88
HCl	-84	98.8	3.60	CS <sup>a</sup>	0	90	6.8
HF		360	7.20		46	84	6.4
HJ	-37	34	4.34	H <sup>a</sup> SO <sup>a</sup>	326	122	12.0
CO <sup>a</sup>	-78	137	6.21	H <sup>a</sup> S	-61	132	4.50
	-25	71.8	3.16	SiCl <sup>a</sup>		37	6.35
	0	56.3	2.48	SnCl <sup>a</sup>	110	31.2	8.15
	+20	35.3	1.55	N <sup>a</sup> O	-20	66.9	2.94
	+30	10.9	0.48		+20	43.7	1.92
	-190	50.5	1.41	N <sup>a</sup> O <sup>a</sup>	18	93	8.7
CO				SO <sup>a</sup> Cl <sup>a</sup>	69	49.5	6.68
OCl <sup>a</sup>	0	52	8.0	SOCl <sup>a</sup>	82	54.5	6.84
	75.4	46.6	7.17				

<sup>a</sup>) Subl.-wärme b. Sblp.

Wasser.

	cal/g	kcal/Mol.		cal/g	kcal/Mol.
0°	595	10.7	100°	539.9	9.72
20	585	10.5	120	525.8	9.46
40	574.5	10.34	140	511.4	9.21
60	563.4	10.14	160	497.0	8.95
80	551.6	9.98	180	482.7	8.69

(114) Organische Verbindungen.

Stoff	Siedepunkt	Verdampfungswärme		Stoff	Siedepunkt	Verdampfungswärme	
		cal/g	kcal/Mol.			cal/g	kcal/Mol.

Aliphatische Verbindungen.

	ca.				ca.		
Acetaldehyd . . .	20°	136	6-00	Essigsäure . . . . .	20	84°	5-05
Aceton . . . . .	0	140	8-12	„ . . . . .	118	97	5-82
„ . . . . .	56-6	125-8	7-27	Essigsäure-			
Äthylacetat . . .	0	101	8-92	anhydrid . . . . .	137	66	6-74
„ . . . . .	76-5	88-0	7-75	Glykol . . . . .	197	191	11-9
Äthyläther . . . .	0	93-5	6-98	Heptan . . . . .	98	74	7-41
„ . . . . .	34-8	84-5	6-26	Hexan n- . . . . .	68	79	6-8
Äthylalkohol . .	0	229	10-6	Isobuttersäure . . .	154	111	9-8
„ . . . . .	40	219	10-1	Isobutylalkohol . .	108	138	10-3
„ . . . . .	78	216-4	9-97	Isopentan . . . . .	30	81	5-9
Äthylbromid . . .	38-3	60	6-5	Methylacetat . . . .	57-3	98-3	7-2
Äthylformiat . .	54-8	94	7-0	Methylalkohol . . .	0	291	9-3
Äthyljodid . . . .	71-8	47	7-3	„ . . . . .	66-5	262	8-88
Äthylpropionat .	99-2	81	8-3	Methylchlorid . . .	0°	97	4-89
Amelsensäure . .	101	120-4	5-54	Methylformiat . . .	32-5	110-5	6-63
Amylalkohol				Methyljodid . . . .	42-2	46	6-53
(Gärungs-) . . .	131	120	10-6	Oktan . . . . .	125	71	8-02
Amylen . . . . .	13	75	5-3	Pentan (n) . . . . .	30	86	6-2
Buttersäure . . .	163	114	10-04	„ . . . . .	40	84	6-1
Butylalkohol n-	117	138	10-2	Propionsäure . . . .	141	129	9-55
„ sek- . . . . .	100	136	10-1	Propylacetat . . . .	102	80-5	8-21
Chloroform . . . .	0	67-0	8-00	Propylalkohol . . .	97-3	163	9-77
„ . . . . .	60-2	61-2	7-31	Propylformiat . . .	81	90-2	7-94
Cyanwasserstoff	20°	211	5-19	Trimethyl-			
Dekan . . . . .	160	60	8-6	carbinol . . . . .	83	130	9-66
Dicyan . . . . .	0	103	5-86	Valeriansäure(n)	185	103	10-5
Dichloressig-							
säure . . . . .	194	79	10-2				

Cyklische Verbindungen.

Acetophenon . . .	204	77	9-3	Jodbenzol . . . . .	180	46-7	9-52
Äthylbenzol . . .	135	76	8-1	Mesitylen . . . . .	165	74-4	8-94
Anilin . . . . .	184	109	10-2	Methylanilin . . .	194	95-5	10-2
Benzaldehyd . . .	179	96-5	9-2	Methylcyclo-			
Benzol . . . . .	20	103-8	8-10	hexan . . . . .	98	75-7	7-43
„ . . . . .	50	99-1	7-74	Naphthalin . . . .	218	75-4	9-7
„ . . . . .	80	94-9	7-41	Nitrobenzol . . . .	211	79-2	7-94
Benzylalkohol . .	205	98-5	10-6	Pseudocumol . . . .	168	72-8	8-74
Brombenzol . . .	166	55	8-7	Pyridin . . . . .	115	102	8-1
Chlorbenzol . . .	130	74	8-35	Toluol . . . . .	111	86-2	7-94
Cyklohexan . . .	80	86-7	7-29	Xylol m- . . . . .	139	82-3	8-73
Cymol . . . . .	176	67	8-9	„ o- . . . . .	144	82-5	8-75
Fluorbenzol . . .	90	78-6	7-55	„ p- . . . . .	188	81-1	8-60

## (115) Lösungswärmen (Kpl.).

*Molekulare Lösungswärme* (L. W.) ist die beim Auflösen von 1 Mol. eines Stoffes in einem Lösungsmittel auftretende Wärmetönung; ihr negativer Wert ist die Fällungs- oder Kristallisationswärme. Je nach der Konzentration der entstehenden Lösung hat die L. W. — abgesehen von ihrer Temperaturabhängigkeit — verschiedene Werte, da auch die Verdünnung einer konzentrierten Lösung eine Wärmetönung hervorruft (Verdünnungswärme, Tab. 118). Eine L. W. ist daher erst dann genau bestimmt, wenn die Konzentration der entstehenden Lösung (Menge des angewandten Lösungsmittels) bekannt ist. In den folgenden Tabellen sind durchweg Werte für die Bildung verdünnter Lösungen (erste L. W.) angegeben; die beim Lösen eines Stoffes in sehr viel (fast) gesättigter Lösung auftretende Wärmetönung (letzte oder ideale L. W. L<sup>1</sup>) ist wichtig, weil sie zu der Änderung der Löslichkeit eines Stoffes (c) mit der Temperatur in naher Beziehung steht:

$$\frac{d \ln c}{dT} = \frac{L^1}{T \left( \frac{dp}{dT} \right)_T} \quad \left( \frac{dp}{dT} = \text{Änderung des osmotischen Druckes} \right)$$

mit der Temperatur).

Man bestimmt die L. W. meist unmittelbar; sie ergibt sich auch als Differenz der Bildungswärmen eines Stoffes im festen und gelösten Zustande; daher sind viele L. W. den Tab. 120 bis 121 zu entnehmen.

Die folgenden Werte beziehen sich auf die Auflösung von 1 Mol. des Stoffes in der in Klammern stehenden Anzahl von Molen Wasser, sie stammen meist von J. Thomsen und gelten, wenn nicht anders bemerkt, für 18°.

Bei den einzelnen Gruppen sind die Verbindungen nach dem periodischen System geordnet.

### Anorganische Stoffe.

#### Gase.

	kcal		kcal
CO <sup>2</sup> (1700) 18°	+ 5.88	Cl <sup>2</sup> (1000) 18°	+ 4.9 <sup>1)</sup>
NH <sup>3</sup> (200) 18°	8.43	ClH (5) 18°	15.0
N <sup>2</sup> O 19.4°	4.5	„ (10) 18°	16.2
N <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	13.8	„ (100) 18°	17.2
N <sup>2</sup> O <sup>4</sup> (300) 18°	14.1	„ (300) 18°	17.3
N <sup>2</sup> O <sup>8</sup>	29.8	Cl <sup>2</sup> O (800) 18°	9.44
NO <sup>2</sup> H	14.4	ClO <sup>2</sup>	6.6
SH <sup>2</sup> (900) 18°	4.56	Br <sup>2</sup> (250) 20°	7.6
SO <sup>2</sup> (250) 25°	7.5	BrH (500) 18°	19.9
FH (400) 32°	11.56	JH (500) 18°	19.2

<sup>1)</sup> Infolge der Hydrolyse beim Lösungsvorgang unsicher.

**Feste und flüssige Stoffe.  
Elemente, Oxyde, Säuren.**

	kcal		kcal
B <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , fest .....	+ 7·2	SO <sup>2</sup> , fl. (1600) 18° ..	+ 40·3
BO <sup>2</sup> H <sup>3</sup> fest (800) 18° ..	- 5·4	S <sup>2</sup> O <sup>2</sup> H <sup>2</sup> , fl. (1600) 18°	+ 54·32
NO <sup>2</sup> H, fl. (5) 18° ...	+ 6·66	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> , fl. (5) 18° .....	+ 13·7
"    "    (10) 18° ..	+ 7·32	"    "    (10) 18° .....	+ 15·6
"    "    (100) 18° ..	+ 7·44	"    "    (100) 18° .....	+ 17·6
"    "    (320) 18° ..	+ 7·49	"    "    (200) 18° .....	+ 17·8
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> fest 25° .....	+ 42·0 <sup>1)</sup>	"    "    (400) 18° .....	+ 18·1
PO <sup>4</sup> H <sup>3</sup> , fl. (200) 18° ..	+ 5·35	"    "    (800) 18° .....	+ 18·5
"    fest (120) ....	+ 2·69	"    "    (1600) 18° ..	+ 19·0
As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , fest 18° .....	- 7·55	CrO <sup>2</sup> , fest (80) .....	+ 2·5
As <sup>2</sup> O <sup>5</sup> , fest .....	+ 6·00	Br <sup>2</sup> , fl. (600) .....	+ 1·1
AsO <sup>4</sup> H <sup>3</sup> , fest (230) 18° ..	- 0·4	J <sup>2</sup> O <sup>5</sup> , fest .....	- 1·8
		JO <sup>2</sup> H, fest (200) ....	- 2·2

<sup>1)</sup> Lsg. enthält HPO<sup>3</sup>.

**Basen.**

	kcal		kcal
LiOH (400) .....	+ 5·8	SrO 18° .....	+ 29·34
NaOH (200) 18° .....	+ 9·94	Sr(OH) <sup>2</sup> 18° .....	+ 11·64
KOH (250) 18° .....	+ 13·29	Sr(OH) <sup>2</sup> · 8 H <sup>2</sup> O 18° ..	- 14·64
KOH · 2 H <sup>2</sup> O (170) ..	- 0·03	BaO 18° .....	+ 34·5
Mg(OH) <sup>2</sup> .....	± 0·0	Ba(OH) <sup>2</sup> 18° .....	+ 12·26
CaO (2500) 18° .....	+ 18·33	Ba(OH) <sup>2</sup> · 8 H <sup>2</sup> O (400)	
Ca(OH) <sup>2</sup> (2500) .....	+ 2·79	18° .....	- 15·21
		TlOH (235) 18° .....	- 3·15

**Salze.**

(Meist Messungen von Thomsen bei 18°.)

<i>Lithium</i>	kcal	<i>Natrium (Fortsetz.)</i>	kcal
LiCl (230) .....	+ 8·44	NaNO <sup>3</sup> (200) .....	- 5·03
LiNO <sup>3</sup> (100) .....	+ 0·30	Na <sup>2</sup> HPO <sup>4</sup> (400) .....	+ 5·64
Li <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> (200) .....	+ 6·05	Na <sup>2</sup> HPO <sup>4</sup> · 2 H <sup>2</sup> O (400)	- 0·39
Li <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O (400) ...	+ 3·41	Na <sup>2</sup> HPO <sup>4</sup> · 12 H <sup>2</sup> O (400)	- 22·83
		NaAmHPO <sup>4</sup> ·	
<i>Natrium</i>		4 H <sup>2</sup> O (800)	- 10·75
NaF (400) 12° .....	- 0·6	Na <sup>2</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup> (800) .....	+ 11·85
NaHF <sup>2</sup> (400) 12° .....	- 6·2	Na <sup>2</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup> · 10 H <sup>2</sup> O (800)	+ 11·67
NaCl (100) .....	- 1·2	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> (400) .....	+ 5·64
NaBr (200) .....	- 0·19	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> · 10 H <sup>2</sup> O (400)	- 16·16
NaBr · 2 H <sup>2</sup> O (300) ..	- 4·71	NaHCO <sup>3</sup> 15° .....	- 4·3
NaJ (200) .....	+ 1·22		
NaJ · 2 H <sup>2</sup> O (300) ...	- 4·01	<i>Kalium</i>	
NaCN (100) 9° .....	- 0·5	KF 20° .....	+ 3·6
Na <sup>2</sup> S (~ 1000) 14·5° ..	+ 15·0	KHF <sup>2</sup> (400) .....	- 6·0
Na <sup>2</sup> S · 9 H <sup>2</sup> O (~ 1000)		KCl (200) .....	- 4·39
13° .....	- 16·7	KBr (200) .....	- 5·08
Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> geschm. (400) +	0·46	KJ (200) .....	- 5·11
"    verwittert (400) +	0·17	KClO <sup>3</sup> (400) .....	- 10·04
Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> · 10 H <sup>2</sup> O (400)	- 18·76	KCN (175) 20° .....	- 3·0
Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> · 5 H <sup>2</sup> O (400)	- 11·37	KCNS (200) 13° .....	- 6·1

<sup>1)</sup> S. auch Swallow, Zbl. 1932 I, 922.

<i>Kalium (Fortsetz.)</i>	kcal
$K^2SO^4$ (400) .....	- 6·38
$KNO^3$ (200) .....	- 8·52
$K^2CO^3$ (400) .....	+ 6·49
$K^2CO^3 \cdot \frac{1}{2} H^2O$ (400) ..	- 0·38
$K^2Cr^2O^7$ (400) .....	- 16·7
$KMnO^4$ (1000) .....	- 10·39

*Ammonium, Hydroxylamin*

$NH^4Cl$ (200) .....	- 3·84
$NH^4Br$ (200) .....	- 4·38
$NH^4J$ (200) .....	- 3·55
$(NH^4)^2SO^4$ (200) .....	- 2·37
$NH^4NO^3$ (200) .....	- 6·32
$NOH^4Cl$ (400) .....	- 3·65

*Kupfer*

$CuCl^2$ (600) .....	+ 11·1
$CuCl^2 \cdot 2 H^2O$ (400) ..	+ 4·21
$CuSO^4$ (400) .....	+ 15·80
$CuSO^4 \cdot 5 H^2O$ (400) ..	- 2·75
$CuN^2O^6 \cdot 6 H^2O$ (400) ..	- 10·71

*Silber*

$Ag^2SO^4$ (1400) .....	- 4·48
$AgNO^3$ (200) .....	- 5·44

*Gold*

$AuCl^3$ (900) .....	+ 4·45
$AuCl^3 \cdot 2 H^2O$ (600) ..	- 1·69
$AuCl^3H \cdot 4 H^2O$ (400) ..	- 5·83

*Beryllium*

$BeSO^4 \cdot 4 H^2O$ (400) $18^\circ$ +	1·1
--	-----

*Magnesium*

$MgCl^2$ (800) .....	+ 35·92
$MgCl^2 \cdot 6 H^2O$ (400) ..	+ 2·95
$MgSO^4$ (400) .....	+ 20·28
$MgSO^4 \cdot H^2O$ (400) ..	+ 13·30
$MgSO^4 \cdot 7 H^2O$ (400) ..	- 3·80
$Mg(NO^3)^2 \cdot 6 H^2O$ (400) ..	- 4·22

*Calcium*

$CaCl^2$ (300) .....	+ 17·41
$CaCl^2 \cdot 6 H^2O$ (400) ..	- 4·31
$CaSO^4 \cdot 10^9$ .....	+ 2·92
$CaSO^4 \cdot \frac{1}{2} H^2O \cdot 10^9$ ..	+ 3·56
$CaSO^4 \cdot 2 H^2O \cdot 22^9$ ..	- 0·57
$Ca(NO^3)^2$ (400) $18^\circ$ ..	+ 3·95
$Ca(NO^3)^2 \cdot 4 H^2O$ (400) $18^\circ$ -	7·25

*Strontium*

$SrCl^2$ (400) $18^\circ$ .....	+ 11·14
$SrCl^2 \cdot 6 H^2O$ (400) $18^\circ$ -	7·50
$Sr(NO^3)^2$ (400) $18^\circ$ ..	- 4·62
$Sr(NO^3)^2 \cdot 4 H^2O$ (400) $18^\circ$ -	12·3

<i>Barium</i>	kcal
$BaCl^2$ (400) .....	+ 2·07
$BaCl^2 \cdot 2 H^2O$ (400) ..	- 4·93
$BaSO^4$ .....	- 5·58
$Ba(NO^3)^2$ (400) .....	- 9·40

*Zink*

$ZnCl^2$ (300) .....	+ 15·63
$ZnSO^4$ (400) .....	+ 18·43
$ZnSO^4 \cdot 7 H^2O$ (400) ..	- 4·26
$Zn(NO^3)^2 \cdot 6 H^2O$ (400) -	5·84

*Cadmium*

$CdCl^2$ (400) .....	+ 3·01
$CdCl^2 \cdot 2 H^2O$ (400) ..	- 2·28
$CdSO^4$ (400) .....	+ 10·74
$CdSO^4 \cdot \frac{1}{2} H^2O$ (400) ..	+ 2·60
$Cd(NO^3)^2 \cdot H^2O$ (400) ..	+ 4·18
$Cd(NO^3)^2 \cdot 4 H^2O$ (400) -	5·04

*Quecksilber*

$HgCl^2$ (300) .....	- 3·30
----------------------	--------

*Aluminium*

$AlCl^3$ (1250) $18^\circ$ .....	+ 76·84
$Al^3(SO^4)^3 \cdot 18 H^2O$ ...	+ 8·02
$AlK(SO^4)^3 \cdot 12 H^2O$ (1200) $18^\circ$ -	10·1

*Gallium*

$GaCl^3$ (12 780) .....	45·1
-------------------------	------

*Indium*

$InCl^3$ (11 900) .....	23·2
-------------------------	------

*Silicium*

$SiCl^4$ (3000) $18^\circ$ .....	+ 69·26
----------------------------------	---------

*Titan*

$TiCl^4$ (1600) $18^\circ$ .....	+ 57·87
----------------------------------	---------

*Zinn*

$SnCl^2$ (300) .....	+ 0·35
$SnCl^2 \cdot 2 H^2O$ (200) ..	- 5·37
$SnCl^4$ (300) .....	+ 29·92
$SnCl^4H^2$ (800) .....	- 3·38

*Blei*

$PbCl^2$ (1800) .....	- 6·80
$Pb(NO^3)^2$ (400) .....	- 7·61

*Phosphor*

$PCl^3$ (1600) .....	+ 65·14
$PCl^3$ (1900) .....	+ 123·44

*Arsen*

$AsCl^3$ (450) .....	+ 17·58
----------------------	---------

<i>Antimon</i>		kcal	<i>Kobalt</i>		kcal
SbCl <sup>3</sup>	.....	+ 8.91	CoCl <sup>2</sup> (400)	.....	+ 18.34
SbCl <sup>5</sup> (1100)	.....	+ 35.44	CoCl <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O (400)	..	- 2.85
<i>Wismut</i>			CoSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O (800)	..	- 3.57
BiCl <sup>3</sup> 18°	.....	+ 7.83	Co(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O (400)	-	4.96
<i>Uran</i>			<i>Nickel</i>		
UO <sup>2</sup> (NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · 3 H <sup>2</sup> O			NiCl <sup>2</sup> (400)	.....	+ 19.17
(1000) 18°	.....	- 3.7	NiCl <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O (400)	..	- 1.16
<i>Mangan</i>			NiSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O (800)	..	- 4.25
MnCl <sup>2</sup> (350)	.....	+ 16.01	Ni(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O (400)	-	7.47
MnCl <sup>2</sup> · 4 H <sup>2</sup> O (400)	..	+ 1.54	<i>Platin</i>		
MnSO <sup>4</sup> (400)	.....	+ 13.79	PtK <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup> (600) 18°	...	- 12.22
MnSO <sup>4</sup> · 5 H <sup>2</sup> O (400)	..	+ 0.04	PtK <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup> 18°	.....	- 13.76
<i>Eisen</i>			Pt(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> (660) 18°	.....	- 8.48
FeCl <sup>3</sup> (350)	.....	+ 17.90	PtNa <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> (800)	.....	+ 8.54
FeCl <sup>3</sup> · 4 H <sup>2</sup> O (400)	..	+ 2.75	PtNa <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> · 6 H <sup>2</sup> O (900)	-	10.63
FeCl <sup>3</sup> (1000)	.....	+ 31.68			
FeSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O (400)	..	- 4.51			

### Organische Stoffe.

**Lösungswärmen von Salzen organischer Säuren und Basen.**  
(1 Mol in etwa 200 Molen Wasser gelöst bei 15°; Berthelot.)

<i>Formiate</i>		kcal	<i>Oxalate</i>		kcal
KCHO <sup>2</sup>	.....	- 0.9	K <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	.....	- 24.7
NaCHO <sup>2</sup>	.....	- 0.5	K <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O	.....	- 7.7
AmCHO <sup>2</sup>	.....	- 2.9	KHC <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	.....	- 9.6
½ Ca(CHO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	.....	+ 0.3	KHC <sup>2</sup> O <sup>4</sup> · C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	.....	- 15.7
½ Ba(CHO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	.....	- 1.2	Na <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	.....	- 4.3
<i>Acetate</i>			NaHC <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	.....	- 5.6
KC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>	.....	+ 3.2	NaHC <sup>2</sup> O <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O	.....	- 9.5
NaC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>	.....	+ 4.2	Am <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	.....	- 8.0
NaC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> · 3 H <sup>2</sup> O	..	- 4.6	Am <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O	.....	- 11.5
NaC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> · C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup>	..	+ 1.9	<i>Tartrate</i>		
NaC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> · 2 C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup>	..	- 4.7	K <sup>2</sup> C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup>	.....	- 3.6
AmC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>	.....	+ 0.25	K <sup>2</sup> C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup> · ½ H <sup>2</sup> O	..	- 5.6
½ Ca(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	.....	+ 3.5	Na <sup>2</sup> C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup>	.....	- 1.1
½ [Ca(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> · H <sup>2</sup> O]	.....	+ 2.7	Na <sup>2</sup> C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup> · 2 H <sup>2</sup> O	..	- 5.9
½ Ba(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	.....	+ 2.6	NaC <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup>	.....	- 5.7
½ [Ba(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> · 3H <sup>2</sup> O]	.....	- 0.4	NaC <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup> · H <sup>2</sup> O	.....	- 8.5
½ Cu(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	.....	+ 1.2	NaKC <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup>	.....	- 1.9
½ [Cu(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> · H <sup>2</sup> O]	.....	+ 0.4	NaKC <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup> · 4 H <sup>2</sup> O	..	- 12.3
½ Pb(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	.....	+ 0.7	<i>Pikrate</i>		
½ [Pb(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> · 3H <sup>2</sup> O]	.....	- 2.8	C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> (NO <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> OK	.....	- 10.0
AgC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>	.....	- 4.3	C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> (NO <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> ONa	.....	- 6.4
<i>Benzoate</i>			C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> (NO <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> OAm	.....	- 8.7
KC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>	.....	- 1.5	<i>Aniliniumsalze</i>		
NaC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>	.....	+ 0.8	C <sup>6</sup> H <sup>7</sup> N	.....	- 0.1
AmC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>	.....	- 2.7	C <sup>6</sup> H <sup>7</sup> N · HCl	.....	- 2.7
½ Ca(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	.....	+ 2.3	C <sup>6</sup> H <sup>7</sup> N · NO <sup>2</sup> H	.....	- 6.7

**(116) Lösungswärme einiger organischer Säuren, Alkohole,  
Phenole.**

Stoff in g-Mol. und 100-fache Menge Wasser	Mol.- Gew.	Wärme- entwicklung
		kcal
Amelnsäure $\text{CH}^3\text{O}^3$ fest .....	46	-2.35
Essigsäure $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^3$ fest .....	60	-2.18
„ flüssig .....	60	+0.24
Monochloressigsäure $\text{C}^3\text{H}^3\text{ClO}^3$ .....	94.5	-2.331
Trichloressigsäure $\text{C}^3\text{HCl}^3\text{O}^3$ .....	163.5	+2.894
Amidoessigsäure $\text{C}^3\text{H}^3(\text{NH}^2)\text{O}^3$ .....	75	-3.584
Oxalsäure $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ .....	90	-2.29
„ $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ .....	126	-8.49
Bernsteinsäure $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4$ (bei 11°) .....	118	-6.4
Rechtweinsäure $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^5$ (bei 9-7°) .....	150	-3.275
Linkweinsäure .....	150	-3.270
Traubensäure .....	150	-5.420
Inaktive Weinsäure .....	150	-5.240
Zitronensäure $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^7 \cdot \text{H}^2\text{O}$ .....	210	-6.4
Phenol $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}$ .....	94	-2.73
Pikrinsäure $\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)^3\text{O}$ .....	229	-7.1
Resorcin $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^3$ (bei 15°) .....	110	-3.40
Benzoësäure $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^3$ .....	122	-6.500 <sup>1)</sup>
Salicylsäure $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^3$ .....	138	-8.5
Mannit $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6$ .....	182	-4.600
Dulcitol $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6$ .....	182	-5.900
Dextrose $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$ .....	180	-2.250
Lactose $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$ .....	180	-1.830
Rohrzucker $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ .....	242	-0.91

**(117) Mischungswärmen von Alkoholen mit Wasser in gcal  
für 1 g Mischung (E. u. M. Bose).**

Gew.-Proz. Alkohol	Methylalkohol			Äthylalkohol		
	bei 0°	b. 19.7°	b. 42.4°	bei 0°	b. 17.3°	b. 42°
10	+ 6.15	+ 5.02	+ 3.66	+ 6.71	+ 5.22	+ 3.37
20	9.48	8.31	6.05	10.89	8.61	5.08
30	10.93	9.96	7.27	12.00	9.39	5.33
40	10.89	10.07	7.42	10.74	8.50	4.69
50	10.06	9.38	6.90	8.69	7.06	3.55
60	8.93	8.31	6.07	6.78	5.40	2.40
70	7.45	6.93	5.00	4.93	3.83	1.42
80	5.67	5.26	3.70	3.34	2.50	0.64
90	3.38	3.13	1.85	2.01	1.39	0.16

<sup>1)</sup> Die Lösungswärme ist als Unterschied der Neutralisationswärmern der gelösten und der ungelösten Säuren berechnet.

### (118) Verdünnungswärme.

Die Lösungswärme hat erst von einer bestimmten, erheblichen Verdünnung der Lösung an einen konstanten Wert. Bei größeren Konzentrationen unterscheidet sich die Wärmemenge von dem Endwert um die Verdünnungswärme. Dies ist also diejenige Wärmemenge, welche bei der Verdünnung einer bestimmten Lösung weiterhin mit einer gewissen Anzahl Gramm-Mol. des Lösungsmittels frei oder gebunden wird.

Die folgenden Zahlen (Thomsen) bezeichnen die Wärmeentwicklung beim Verdünnen von 1 Mol des Stoffes etc. mit m Molen Wasser in kcal bei etwa 18°. Die bei der Verdünnung einer Säure von bestimmter Konzentration auf eine andere Konzentration auftretende Wärmetönung wird durch Subtraktion der betreffenden Zahlen erhalten.

H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>		HNO <sup>3</sup>		HCl gasf.		HBr gasf.	HJ gasf.
m	kcal <sup>1)</sup>	m	kcal	m	kcal	kcal	kcal
1	6.72	1	8.28	2	11.86	13.9	12.54
2	10.02	1.5	4.16	3	13.36	15.9	14.8
3	11.64	2.5	5.28	5	14.96	17.6	17.4
5	13.71	3	5.71	6	—	18.2	—
9	15.58	5	6.66	10	16.16	19.1	18.6
15	16.66	10	7.32	20	16.76	19.5	19.0
99	17.60	20	7.46	50	17.1	19.8	19.1
199	17.76	40	7.44	100	17.2	19.9	19.2
999	18.12	80	7.42	300	17.3	—	—
799	18.5	100	7.44	500	—	19.9	19.2
1599	19.04	160	7.45				
3300	19.61	320	7.49				

KOH + 3 aq		NaOH + 3 aq	2NaNO <sup>3</sup> + 12 aq		Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> + 50 aq		NaHSO <sup>4</sup> + 10 aq		Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> + 30 aq	
m+3	kcal	kcal	m+12	kcal	m+50	kcal	m+10	kcal	m+30	kcal
5	1.5	2.18	12	0	50	0	10	0	30	0
7	2.1	2.89	50	-2.26	100	-0.67	20	0.44	50	-0.56
9	2.36	3.1	100	-3.29	200	-1.13	50	0.52	100	-1.19
20	2.68	3.28	200	-3.86	400	-1.98	100	0.56	200	-1.60
50	2.74	3.1	400	-4.19	600	-1.48	200	0.7	s. a. Swallow, Zbl.	
100	2.75	3.0					400	0.97	low, Zbl.	
200	2.75	2.94					600	1.19	1932 I, 922	

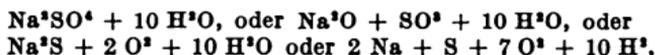
K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> + 10 aq		(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> + 10 aq		NaCl + 20 aq		NH <sup>4</sup> Cl + 20 aq	CaCl <sup>2</sup> + 10 aq		MgCl <sup>2</sup> + 10 aq
m+10	kcal	m+10	kcal	m+20	kcal	kcal	m+10	kcal	kcal
50	-0.12	30	-0.25	50		-0.17	20	1.64	2.32
100	-0.41	50	-0.44	100	-1.06	-0.24	50	2.22	3.22
200	-0.6	100	-0.63	200	-1.31	-0.26	100	2.33	3.53
400	-0.75	200	-0.75	400	-1.41	-0.26	200	2.51	3.73

<sup>1)</sup> Nach Brönstedt und Grau-Roth (1930).

## *Bildungswärmen.*

(I. Koppel, 1929.)

Die Wärmetönung bei der Bildung einer Verbindung (Bildungswärme; ihr negativer Wert ist die Zerfallswärme) kann sehr verschiedene Werte besitzen, je nach den Bestandteilen, aus denen die Verbindung wirklich gebildet oder aufgebaut gedacht wird. So kann man sich z. B.  $\text{Na}^+\text{SO}^4 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$  entstanden denken aus



womit aber bei weitem noch nicht alle Möglichkeiten erschöpft sind. Eine Bildungswärme ist also erst dann eindeutig bestimmt, wenn man die dazugehörige Reaktionsgleichung angibt, wobei nicht zu vergessen ist, daß auch die Formarten der Ausgangs- und Endprodukte (fest, flüssig, gasförmig, gelöst) berücksichtigt werden müssen. In den weitaus meisten Fällen läßt sich die Bildungswärme einer Verbindung aus ihren näheren oder entfernteren Bestandteilen nicht unmittelbar bestimmen, weil die betreffenden Reaktionen entweder überhaupt nicht vor sich gehen oder aus irgendwelchen Gründen (geringe Geschwindigkeit, Unvollständigkeit usw.) kalorimetrisch nicht verwertbar sind. Man muß dann eine andere Reaktion des fraglichen Stoffes kalorimetrisch messen und mit Hilfe anderer Wärmetönungen unter Benutzung des Heßschen Gesetzes (S. 333) die gesuchte Bildungswärme berechnen (Beispiele siehe unter Bildungswärme organischer Stoffe (S. 369) und S. 333 Bildungswärme von CO). Über die Temperaturabhängigkeit der Bildungswärmen siehe thermochemische Rechnungen (S. 331), über die Beziehungen zur Gleichgewichtskonstanten siehe „Chemische Gleichgewichte“ (S. 245).

In den folgenden Tabellen sind die Bildungswärmen der anorganischen Verbindungen — meist aus ihren letzten Bestandteilen, den Elementen — zusammengestellt. Spalte 1 enthält die Verbindungen, deren Bildungswärmen für verschiedene Zustände in den Spalten 3–6 (bei Metalloidverbindungen) und 3–4 (bei Metallverbindungen) angegeben sind; in Spalte 2 finden sich die wirklichen oder angenommenen Bildungsreaktionen; es ist in dieser Spalte für die „Komponenten“ durchweg die Formart angenommen, in der sich die betreffenden Stoffe normalerweise bei Zimmertemperatur befinden; vielfach ist der Aggregatzustand noch besonders benannt.

Alle mitgeteilten Wärmetönungen beziehen sich, wenn nichts anders bemerkt ist, auf Zimmertemperatur.

Um aus den in der Tabelle verzeichneten Werten weitere Bildungswärmen zu ermitteln, die sich auf andere Zustandsformen der Ausgangs- oder Endstoffe oder auf andere Bildungsreaktionen beziehen, muß man kleine Umrechnungen vornehmen, die an einigen Beispielen erläutert werden mögen. Es sei gegeben die Bildungswärme der Reaktion  $\text{A} + \text{B} = \text{AB} + a \text{ cal. (1)}$ , wobei alle Reaktions-

teilnehmer gasförmig selen; man will die Bildungswärme feststellen für die Fälle, wo Ausgangs- oder Endstoffe flüssig oder fest sind. Aus den vorangehenden Tabellen der Schmelz-, Verdampfungs- und Lösungswärmen ist zu entnehmen  $A(\text{flüssig}) = A(\text{fest}) + s \text{ cal.}$ ;  $A(\text{Gas}) = A(\text{flüssig}) + v \text{ cal.}$ ; entsprechende Werte findet man für B und AB. Will man nun z. B. die Bildungswärme für den Fall finden, wo A, B und AB alle flüssig sind, so schreibt man:  $A(\text{Gas}) = A(\text{fl}) + v^1$ ,  $B(\text{Gas}) = B(\text{fl}) + v^2$  und  $AB(\text{Gas}) = AB(\text{fl}) + v^3$  und setzt statt A (Gas), B (Gas) und AB (Gas) die rechten Seiten der letzten drei Gleichungen in (1) ein, wobei man erhält

$$A(\text{fl}) + v^1 + B(\text{fl}) + v^2 = AB(\text{fl}) + v^3 + a \text{ oder}$$

$$A(\text{fl}) + B(\text{fl}) = AB(\text{fl}) + a - v^1 - v^2 + v^3.$$

Handelt es sich darum, die Bildungswärme für einen anderen Reaktionsweg als den unmittelbar angegebenen zu ermitteln, so ist dies mit Hilfe anderer Bildungswärmen aus dieser Tabelle zu erreichen. Es sei z. B. gesucht die Bildungswärme von Chlorsulfonsäure  $\text{SO}^3 \cdot \text{OH} \cdot \text{Cl}(\text{fest})$  aus  $\text{SO}^3(\text{fest})$  und  $\text{HCl}(\text{Gas})$ . Unmittelbar gegeben ist in der Tabelle  $\text{S}^{\text{rh}} + 3/2 \text{ O}^2 + 1/2 \text{ H}^2 + 1/2 \text{ Cl}_2 = \text{SO}^3 \cdot \text{OH} \cdot \text{Cl}(\text{fl}) + 140.2 \text{ kcal.}$

Aus der Tabelle findet man ferner

$$\text{S}^{\text{rh}} + 3/2 \text{ O}^2 = \text{SO}^3(\text{fest}) + 103,8 \text{ kcal und}$$

$$1/2 \text{ H}^2 + 1/2 \text{ Cl}_2 = \text{HCl}(\text{Gas}) + 22.00 \text{ kcal.}$$

Setzt man die rechten Seiten der beiden letzten Gleichungen sinnentsprechend in die erste ein, so entsteht

$$\text{SO}^3(\text{fest}) + 103.8 + \text{HCl}(\text{Gas}) + 22.00 = \text{SO}^3 \cdot \text{HCl}(\text{fl}) + 140.2 \text{ cal;}$$

$$\text{SO}^3(\text{fest}) + \text{HCl}(\text{Gas}) = \text{SO}^3 \cdot \text{HCl}(\text{fl}) + 140.2 - 103.8 - 22.0 = \\ = \text{SO}^3 \cdot \text{HCl}(\text{fl}) + 140.2 - 125.8 = 14.4 \text{ kcal.}$$

Auch die in früheren Jahrgängen des Kalenders zusammengestellten Bildungswärmen von Salzen aus Säuren und Basen sind in den mitgeteilten Tabellen der Bildungswärmen enthalten, wie ein weiteres Beispiel zeigen möge.

Gesucht: die Wärmetönung der Reaktion:  $\text{KOH}(\text{gel.}) + \text{HCl}(\text{gel.}) = \text{KCl}(\text{gel.}) + \text{H}^2\text{O} + x.$

Aus den Tabellen der Bildungswärmen zu entnehmen

$$1. \text{ K} + 1/2 \text{ Cl}_2 = \text{KCl}(\text{gel.}) + 101,2.$$

$$2. \text{ K} + 1/2 \text{ O}^2 + 1/2 \text{ H}^2 = \text{KOH}(\text{gel.}) + 116.0.$$

$$3. 1/2 \text{ H}^2 + 1/2 \text{ Cl}_2 = \text{HCl}(\text{gel.}) + 39,1.$$

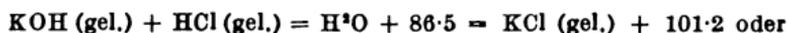
$$4. \text{ H}^2 + 1/2 \text{ O}^2 = \text{H}^2\text{O} + 68,4.$$

Man bildet 2 + 3 - 4:

$$\text{K} + 1/2 \text{ O}^2 + 1/2 \text{ H}_2 + 1/2 \text{ H}^2 + 1/2 \text{ Cl}_2 - \text{H}^2 - 1/2 \text{ O}^2 = \text{KOH}(\text{gel.}) + \text{HCl}(\text{gel.}) - \text{H}_2\text{O} + 116.0 + 39.3 - 68.4 \text{ oder}$$

$$5. \text{ K} + 1/2 \text{ Cl}_2 = \text{KOH}(\text{gel.}) + \text{HCl}(\text{gel.}) - \text{H}^2\text{O} + 86,9.$$

Vergleicht man die rechten Seiten von 1 und 5, so folgt



In ähnlicher Weise lassen sich aus der verhältnismäßig geringen Anzahl der mitgeteilten Bildungswärmen unter Benutzung der Schmelz-, Verdampfungs-, Hydratations- und Lösungswärmen zahlreiche weitere Werte ableiten. In jedem Falle aber ist es zweckmäßig, um Irrtümern vorzubeugen, die Rechnungen nicht nur formal durchzuführen, sondern sie durch Überlegungen über den Energieinhalt der verbrauchten und erzeugten Stoffe auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Tabelle der Bildungswärmen implizite zahlreiche Schmelz-, Verdampfungs- und Lösungswärmen enthält, die sich aus den Differenzen der Bildungswärmen in den verschiedenen Zuständen berechnen lassen. Schmelz- und Verdampfungswärmen sind immer negativ (die Übergänge fest → flüssig und flüssig → dampfförmig sind mit Wärmeaufnahme verbunden); die Lösungswärme ist positiv, wenn die Bildungswärme im gelösten Zustande größer ist als im festen.

### (119) Bildungswärmen von Gasmolekeln und -ionen aus nicht angeregten Atomen, berechnet aus spektralen Daten.

(Dissoziationswärme = neg. Bildungswärme.)

1 Elektronenvolt (eV) = 23.0 kcal/Mol.

Die Wärmetönungen von Elementarreaktionen findet man unter „Reaktionskinetik“, S. 193.

eV	eV	eV	eV	eV
H <sub>2</sub> 4.455	Bi <sub>2</sub> 1.7	LiH 2.47	HgH 0.37	HgBr 1.1
Li <sub>2</sub> 1.14	O <sub>2</sub> 5.09	NaH 2.24	BH 1.226	CuJ 1.9
Na <sub>2</sub> 0.76	O <sub>2</sub> <sup>+</sup> 6.4	KH 1.91	AlH 1.643	AgJ 2.1
K <sub>2</sub> 0.51	S <sub>2</sub> 4.45	CuH 3.2	CH ~3.5	BeO ~5.8
Cs <sub>2</sub> 0.45	Se <sub>2</sub> 2.47	AgH 2.3	NH ~4.2	MgO ~3.1
C <sub>2</sub> ~5.5	Te <sub>2</sub> ~2.0	MgH <2.5	OH 4.4	CO 9.10
N <sub>2</sub> 7.35	Cl <sub>2</sub> 2.468	CaH <1.7	ClH 4.40	NO 5.3
N <sub>2</sub> <sup>+</sup> 6.3	Br <sub>2</sub> 1.961	ZnH 1.0	AgCl 3.1	SO 5.053
P <sub>2</sub> 5.01	I <sub>2</sub> 1.535	CdH 0.67	AgBr 2.6	CN 6.7

## (120) Bildungswärmen von Metalloidverbindungen.

### I. Wasserstoffverbindungen.

Formel	Bildungsreaktion	Bildungswärme in kcal, wenn die Verbindung ist			
		gasförmig	flüssig	fest	gelöst
<b>Einwertige Elemente.</b>					
FH	$\frac{1}{2} \text{H}^2 + \frac{1}{2} \text{F}^2$	+ 64	—	—	+ 75·6
ClH	$\frac{1}{2} \text{H}^2 + \frac{1}{2} \text{Cl}^2$	+ 21·9	—	—	+ 30·31
BrH	$\frac{1}{2} \text{H}^2 + \text{Br fl.}$	+ 8·4	—	—	+ 28·3
JH	$\frac{1}{2} \text{H}^2 + \text{J fest}$	— 6·0	—	—	+ 13·2
<b>Zweiwertige Elemente.</b>					
OH <sup>2</sup>	$\text{H}^2 + \frac{1}{2} \text{O}^2$ bei 0°	+ 57·8	+ 68·52	+ 69·95	—
OH <sup>2</sup>	$\text{H}^2 + \frac{1}{2} \text{O}^2$ bei 18°	+ 57·84	+ 68·37	—	—
O <sup>2</sup> H <sup>2</sup>	$\text{H}^2 + \text{O}^2$ [30°/o]	—	+ 46·8	—	+ 45·3
	$\text{H}^2\text{O fl} + \frac{1}{2} \text{O}^2$ (Lsg.)	—	—	—	+ 22·7
SH <sup>2</sup>	S fest, rhomb. + H <sup>2</sup>	+ 4·80	—	—	+ 9·32
„	$\frac{1}{2} \text{S}^2\text{Gas} + \text{H}^2$ bei 25°	+ 19·6	—	—	—
SeH <sup>2</sup>	Se fest, grau kryst. + H <sup>2</sup>	— 17·5	—	—	— 8·2
TeH <sup>2</sup>	Te fest, kryst. + H <sup>2</sup>	— 35	—	—	—
<b>Dreiwertige Elemente.</b>					
NH <sup>3</sup>	$\frac{1}{2} \text{N}^2 + \frac{3}{2} \text{H}^2$ bei 0°	+ 11·0	+ 16·7	—	19·35
„	„ „ bei 503°	+ 12·7	—	—	—
„	„ „ bei 659°	+ 13·1	—	—	—
NH <sup>3</sup> OH	$\frac{1}{2} \text{N}^2 + \frac{3}{2} \text{H}^2 + \frac{1}{2} \text{O}^2$	—	—	27·6	24·3
N <sup>3</sup> H <sup>4</sup>	$\text{N}^2 + 2 \text{H}^2$	—	—	—	— 1·7
N <sup>3</sup> H <sup>4</sup> ·H <sup>2</sup> O	$\text{N}^2 + 3 \text{H}^2 + \frac{1}{2} \text{O}^2$	—	+ 64·4	—	+ 66·3
N <sup>3</sup> H <sup>4</sup>	$\frac{3}{2} \text{N}^2 + \frac{1}{2} \text{H}^2$	— 70·9	— 63·0	—	— 55·2
N <sup>3</sup> (NH <sup>4</sup> )	$2 \text{N}^2 + 2 \text{H}^2$	—	—	— 19·0	— 26·1
PH <sup>3</sup>	P fest, weiß + $\frac{3}{2} \text{H}^2$	— 5·8	—	—	—
AsH <sup>3</sup>	As krist. + $\frac{3}{2} \text{H}^2$	— 44·2	—	—	—
SbH <sup>3</sup>	Sb met. + $\frac{3}{2} \text{H}^2$	— 34	—	—	—
<b>Vierwertige Elemente.</b>					
CH <sup>4</sup>	C fest, $\beta$ -Graphit + 2 H <sup>2</sup>	+ 18·0	—	—	—
C <sup>2</sup> H <sup>6</sup>	2 C fest, $\beta$ -Graph. + 3 H <sup>2</sup>	+ 20·7	—	—	—
C <sup>3</sup> H <sup>8</sup>	2 C fest, $\beta$ -Graph. + 2 H <sup>2</sup>	— 20·6	—	—	—
C <sup>2</sup> H <sup>6</sup>	2 C fest, $\beta$ -Graph. + H <sup>2</sup>	— 55·6	—	—	—
SiH <sup>4</sup>	Si kryst. + 2 H <sup>2</sup>	— 7 ?	—	—	—

### II. Sauerstoffverbindungen.

#### Einwertige Elemente.

Cl <sup>2</sup> O	$\text{Cl}^2 + \frac{1}{2} \text{O}^2$	— 16·2	—	—	— 7·5
ClOH	$\frac{1}{2} \text{Cl}^2 + \frac{1}{2} \text{O}^2 + \frac{1}{2} \text{H}^2$	—	—	—	+ 29·3
ClO <sup>2</sup> H	$\frac{1}{2} \text{Cl}^2 + \frac{3}{2} \text{O}^2 + \frac{1}{2} \text{H}^2$	—	—	—	+ 23·9
ClO <sup>2</sup> H	$\frac{1}{2} \text{Cl}^2 + 2 \text{O}^2 + \frac{1}{2} \text{H}^2$	—	+ 18·8	—	+ 39·1
BrOH	Br fl. + $\frac{1}{2} \text{O}^2 + \frac{1}{2} \text{H}^2$	—	—	—	+ 26·7
BrO <sup>2</sup> H	Br fl. + $\frac{3}{2} \text{O}^2 + \frac{1}{2} \text{H}^2$	—	—	—	+ 12·4
J <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	J fest + $\frac{3}{2} \text{O}^2$	—	—	+ 45	+ 43·2
JO <sup>2</sup> H	J fest + $\frac{3}{2} \text{O}^2 + \frac{1}{2} \text{H}^2$	—	—	+ 58	+ 55·8
JO <sup>2</sup> H	J fest + 2 O <sup>2</sup> + $\frac{1}{2} \text{H}^2$	—	—	—	+ 47·7

Formel	Bildungsreaktion	Bildungswärme in kcal, wenn die Verbindung ist			
		gasförmig	flüssig	fest	gelöst
<b>Zweiwertige Elemente.</b>					
SO <sup>2</sup>	S rhomb. + O <sup>2</sup>	+ 70.9	+ 76.8	—	+ 79.1
„	1/2 S <sup>2</sup> Gas + O <sup>2</sup>	+ 83.8	—	—	—
SO <sub>2</sub>	S rh. + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 91.9	+ 104.6	+ 108.8 <sup>1)</sup>	+ 145.1
„	SO <sup>2</sup> + 1/2 O <sup>2</sup>	+ 23.4	+ 33.66	+ 34.8 <sup>1)</sup>	+ 72.5
SO <sup>2</sup> H <sup>2</sup>	S rh. + 2 O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup>	—	+ 194.1	+ 195.2	+ 214.1
„	SO <sup>2</sup> fest + H <sup>2</sup> O	—	+ 21.3	—	—
„	SO <sup>2</sup> gelöst + 1/2 O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup> O	—	—	—	+ 63.7
S <sup>2</sup> O <sup>2</sup> H <sup>2</sup>	2 S rh. + 4 O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup>	—	—	—	+ 316.4
S <sup>2</sup> O <sup>4</sup> H <sup>2</sup>	2 S rh. + 2 O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup>	—	—	—	+ 156.1
SeO <sup>2</sup>	Se met + O <sup>2</sup>	—	—	+ 63.5	+ 62.6
SeO <sup>2</sup> H <sup>2</sup>	Se amorph. + 2 O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup>	—	+ 128.2	—	+ 145.0
TeO <sup>2</sup>	Te fest + O <sup>2</sup>	—	—	+ 87.1	+ 87.1
TeO <sup>3</sup>	Te fest + 3/2 O <sup>2</sup>	—	—	+ 83.6	—
TeO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>	Te fest + 2 O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup>	—	—	—	+ 166.7
<b>Dreiwertige Elemente.</b>					
N <sup>2</sup> O	N <sup>2</sup> + 1/2 O <sup>2</sup>	— 17.7	— 15	—	— 13.2
NO	1/2 N <sup>2</sup> + 1/2 O <sup>2</sup>	— 21.6	—	—	—
NO <sup>2</sup>	1/2 N <sup>2</sup> + O <sup>2</sup>	— 8.1	—	—	—
N <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	NO <sup>2</sup> + NO <sup>2</sup>	+ 13.6	—	—	—
N <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	N <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	— 2.6	+ 5.2	—	11.5
N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	N <sup>2</sup> + 5/2 O <sup>2</sup>	— 1.2	— 1.2	+ 11.9	+ 28.6
NO <sup>2</sup> H	1/2 N <sup>2</sup> + O <sup>2</sup> + 1/2 H <sup>2</sup>	—	—	—	+ 30.8
NO <sup>2</sup> H	1/2 N <sup>2</sup> + 3/2 O <sup>2</sup> + 1/2 H <sup>2</sup>	+ 34.4	+ 41.5	+ 42.2	+ 49.02
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	2 P fest, weiß + 5/2 O <sup>2</sup>	—	—	+ 369.9	+ 405.5
PO <sup>2</sup> H <sup>3</sup>	P fest, weiß + 3/2 O <sup>2</sup>	—	+ 224.6	+ 227.7	+ 227.6
„	+ 1/2 H <sup>2</sup>	—	—	—	—
PO <sup>2</sup> H <sup>3</sup>	P fest, weiß + 2 O <sup>2</sup>	—	+ 300.1	+ 302.6	+ 305.3
„	+ 1/2 H <sup>2</sup>	—	—	—	—
P <sup>2</sup> O <sup>7</sup> H <sup>4</sup>	2 P fest, weiß + 7/2 O <sup>2</sup>	—	+ 533.4	+ 535.7	+ 543.6
„	+ 2 H <sup>2</sup>	—	—	—	—
PO <sup>3</sup> H	P fest, weiß + 3/2 O <sup>2</sup>	—	—	+ 226.2	+ 236.4
„	+ 1/2 H <sup>2</sup>	—	—	—	—
As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> <sup>2)</sup>	2 As kryst. + 3/2 O <sup>2</sup>	—	—	+ 154.7	+ 147.1
As <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	2 As kryst. + 3/2 O <sup>2</sup>	—	—	+ 219.4	+ 225.4
AsO <sup>2</sup> H <sup>3</sup>	As kryst. + 2 O <sup>2</sup> + 3/2 H <sup>2</sup>	—	—	+ 215.6	+ 215.2
Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	2 Sb + 3/2 O <sup>2</sup>	—	—	+ 163.0	—
Sb <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	2 Sb + 2 O <sup>2</sup>	—	—	+ 208.9	—
Sb <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	2 Sb + 5/2 O <sup>2</sup>	—	—	+ 229.6	—
2[SbO <sup>2</sup> H <sup>3</sup> ]	2 Sb + 3/2 O <sup>2</sup> + 3 H <sup>2</sup> O fl.	—	—	+ 228.2	—
2[BiO <sup>2</sup> H <sup>3</sup> ]	2 Bi + 3/2 O <sup>2</sup> + 3 H <sup>2</sup> O fl.	—	—	+ 137.7	—
B <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	2 B amorph. + 3/2 O <sup>2</sup>	—	—	+ 282.1	289.4
2[BO <sup>2</sup> H <sup>3</sup> ]	B <sup>2</sup> O <sup>3</sup> fest + 3 H <sup>2</sup> O fl.	—	—	+ 16.8	—

<sup>1)</sup> Dieser Wert gilt für die bei 16.8° schmelzende Form; für die hochschmelzende asbestartige Form gilt + 108.2.

<sup>2)</sup> Emailleartig.

Formel	Bildungsreaktion	Bildungswärme in kcal, wenn die Verbindung ist			
		gasförmig	flüssig	fest	gelöst

**Vierwertige Elemente.**

CO	C $\beta$ -Graphit + $\frac{1}{2}$ O <sup>2</sup>	+ 27.1	—	—	—
„	C amorph <sup>1)</sup> + $\frac{1}{2}$ O <sup>2</sup>	+ 29.7	—	—	—
CO <sup>2</sup>	C $\beta$ -Graphit + O <sup>2</sup>	+ 94.27	—	—	+ 100.15
„	C $\alpha$ -Graphit + O <sup>2</sup>	+ 93.98	—	—	+ 99.86
„	C Diamant + O <sup>2</sup>	+ 94.48	—	—	+ 100.36
„	C amorph. + O <sup>2</sup> bis	+ 97.80	—	—	+ 103.68
CO <sup>2</sup>	CO + $\frac{1}{2}$ O <sup>2</sup>	+ 67.65	—	—	—
SiO <sup>2</sup>	Si kryst. + O <sup>2</sup>	—	—	+ 208.3	—
( $\alpha$ -Quarz)	Si amorph. + O <sup>2</sup>	—	—	+ 195.(?)	—
TiO <sup>2</sup> <sup>2)</sup>	Ti + O <sup>2</sup>	—	—	+ 218.1	—

Die Bildungswärmen organischer Stoffe sind aus den Verbrennungswärmen zu berechnen (S. 369).

**III. Halogenverbindungen.**

**Einwertige Elemente.**

JCl	J fest + $\frac{1}{2}$ Cl <sup>2</sup>	+ 2.5	+ 5.8	+ 6.7	—
JCl <sup>2</sup>	J fest + $\frac{3}{2}$ Cl <sup>2</sup>	—	—	+ 21.5	—

HCl, HBr, HJ usw. s. S. 347.

**Zweiwertige Elemente.**

S <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	2 S rhomb. + Cl <sup>2</sup>	—	+ 14.3	—	—
SOCl <sup>2</sup>	S rh. + $\frac{1}{2}$ O <sup>2</sup> + Cl <sup>2</sup>	+ 40.9	+ 47.4	—	—
SO <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	S rh. + O <sup>2</sup> + Cl <sup>2</sup>	+ 82.8	+ 89.8	—	—
„	SO <sup>2</sup> + Cl <sup>2</sup>	—	+ 18.7	—	—
S <sup>2</sup> O <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	2 S rh. + $\frac{1}{2}$ O <sup>2</sup> + Cl <sup>2</sup>	—	+ 159.4	—	—
SO <sup>2</sup> ·Cl·OH	S rh. + $\frac{3}{2}$ O <sup>2</sup> + $\frac{1}{2}$ Cl <sup>2</sup> + $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup>	+ 127.4	+ 140.2	—	—
Se <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	2 Se amorph + Cl <sup>2</sup>	—	+ 22.2	—	—
SeCl <sup>4</sup>	Se amorph + 2 Cl <sup>2</sup>	—	—	+ 46.2	—
TeCl <sup>4</sup>	Te met. + 2 Cl <sup>2</sup>	—	—	+ 77.4	—

**Drei(fünf-)wertige Elemente.**

BF <sup>3</sup>	B amorph + $\frac{3}{2}$ F <sup>2</sup>	+ 258.1	—	—	—
BF <sup>3</sup> H	B amorph + 2 F <sup>2</sup> + $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup>	—	—	—	+ 359.2
NCI <sup>2</sup>	$\frac{1}{2}$ N <sup>2</sup> + $\frac{3}{2}$ Cl <sup>2</sup> in CCl <sup>4</sup> -lsg.	—	—	—	— 54.7
NOCl	$\frac{1}{2}$ N <sup>2</sup> + $\frac{1}{2}$ O <sup>2</sup> + $\frac{1}{2}$ Cl <sup>2</sup>	— 6	—	—	—
POCl <sup>2</sup>	P weiß + $\frac{3}{2}$ Cl <sup>2</sup>	+ 68.3	+ 75.3	—	—
PCl <sup>3</sup>	P weiß + $\frac{3}{2}$ Cl <sup>2</sup>	—	—	+ 105.0	—
POCl <sup>2</sup>	P weiß + $\frac{1}{2}$ O <sup>2</sup> + $\frac{3}{2}$ Cl <sup>2</sup>	—	+ 145	—	—
PBr <sup>2</sup>	P weiß + 3 Br flüss.	—	+ 44.8	—	—
PBr <sup>3</sup>	P weiß + 5 Br flüss.	—	—	+ 59.0	—

<sup>1)</sup> Verbrennungswärme = 97.8.

<sup>2)</sup> Kryst.

Formel	Bildungsreaktion	Bildungswärme in kcal, wenn die Verbindung ist			
		gasförmig	flüssig	fest	gelöst
AsCl <sup>3</sup>	As kryst. + $\frac{3}{2}$ Cl <sup>2</sup>	—	+ 71·4	—	—
SbCl <sup>3</sup>	Sb fest + $\frac{3}{2}$ Cl <sup>2</sup>	—	—	+ 91·4	—
SbCl <sup>5</sup>	Sb fest + $\frac{5}{2}$ Cl <sup>2</sup>	—	+ 104·9	—	—
SbOCl	Sb fest + $\frac{1}{2}$ O <sup>2</sup> + $\frac{1}{2}$ Cl <sup>2</sup>	—	—	+ 89·8	—
BiCl <sup>3</sup>	Bi fest + $\frac{3}{2}$ Cl <sup>2</sup>	—	—	+ 90·6	—

**Vierwertige Elemente.**

CF <sup>4</sup>	C Graph. + 2 F <sup>2</sup>	162 <sup>1)</sup>	—	—	—
CCl <sup>4</sup>	C amorph? + 2 Cl <sup>2</sup>	+ 18·2	+ 25·4	—	—
COCl <sup>2</sup>	C $\beta$ -Graphit + $\frac{1}{2}$ O <sup>2</sup> + Cl <sup>2</sup>	+ 51·6	—	—	—
	CO + Cl <sup>2</sup>	+ 26·2	—	—	—
SiF <sup>4</sup>	Si kryst. + 2 F <sup>2</sup>	+ 360	—	—	—
SiCl <sup>4</sup>	Si kryst. + 2 Cl <sup>2</sup>	+ 145	+ 154	—	—
SiF <sup>6</sup> H <sup>2</sup>	Si kryst. + 3 F <sup>2</sup> + H <sup>2</sup>	—	—	—	+ 545,4

**IV. Schwefelverbindungen.**

B <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	2 B amorph + 3 S rh.	—	—	+ 82·6	—
CS <sup>2</sup>	C amorph + 2 S rh.	— 26·0	— 19·6	—	—
„	C amorph + S <sup>2</sup> Gas bei etwa 1000°	+ 12·5	—	—	—
P <sup>4</sup> S <sup>3</sup>	4 P weiß + 3 S rh.	—	—	+ 77·5	—
Sb <sup>3</sup> S <sup>3</sup> (rot)	2 Sb + 3 S rh	—	—	+ 32·6	—
„(schwarz)	2 Sb + 3 S rh.	—	—	+ 38·2	—

**V. Carbide.**

SiC	Si kryst. + C Graph.	—	—	+ 31·0 <sup>1)</sup>	—
-----	----------------------	---	---	----------------------	---

**VI. Cyanverbindungen.**

C <sup>2</sup> N <sup>2</sup>	2 C $\beta$ -Graph. + N <sup>2</sup>	— 72·8	— 68·5	—	— 67
CNH	C $\beta$ -Graph. + $\frac{1}{2}$ N <sup>2</sup> + $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup>	— 30	— 25	—	— 24
CNOH	C $\beta$ -Graph. + $\frac{1}{2}$ N <sup>2</sup> + $\frac{1}{2}$ O <sup>2</sup> + $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup>	—	—	—	~ + 37
CNSH	C $\beta$ -Graph. + $\frac{1}{2}$ N <sup>2</sup> + S rh. + $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup>	—	—	—	— 18·5

<sup>1)</sup> Nach Ruff, Bretschneider (1934) unrichtig.

### (121) Bildungswärmen von Metallverbindungen.

Die Metalle sind nach dem periodischen System geordnet; die Anionen in der Reihe: H, F, Cl, Br, J, CN, CNS, O, OH, S, SH, N, C, SO<sup>4</sup>, SO<sup>3</sup>, S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, S<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, NO<sup>3</sup>, NO<sup>2</sup>, PO<sup>4</sup>, AsO<sup>4</sup>, CO<sup>3</sup> und organische Anionen. (Verbb. zwischen 2 Metallen s. S. 362.)

Verbindung	gebildet aus	Bildungswärme in kcal	
		fest	gelöst
<b>Lithium.</b>			
LiH .....	Li + 1/2 H <sup>2</sup>	+ 21·3	—
LiF .....	Li + 1/2 F <sup>2</sup>	+ 144·7	+ 143·7
LiCl .....	Li + 1/2 Cl <sup>2</sup>	+ 98·7	+ 106·1
LiBr .....	Li + 1/2 Br <sup>2</sup>	+ 87·1	+ 98·3
LiJ .....	Li + 1/2 J <sup>2</sup>	+ 71·25	+ 86·0
Li <sub>2</sub> O .....	2 Li + 1/2 O <sup>2</sup>	+ 142·8	+ 173·6
LiOH .....	Li + 1/2 O <sup>2</sup> + 1/2 H <sup>2</sup>	+ 116·8	+ 121·3
Li <sup>2</sup> S .....	2 Li + S <sub>rh</sub>	—	+ 123·1
LiSH .....	Li + S <sub>rh</sub> + 1/2 H <sup>2</sup>	—	+ 70·1
Li <sup>2</sup> N .....	3 Li + 1/2 N <sup>2</sup>	+ 47·0	—
Li <sup>2</sup> C .....	2 Li + 2 C <sub>graph.</sub>	+ 15·3	—
Li <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	2 Li + S <sub>rh</sub> + 2 O <sup>2</sup>	+ 342·4	+ 348·5
LiNO <sup>3</sup> .....	Li + 1/2 N <sup>2</sup> + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 115·7	+ 116·0
Li <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> .....	Li <sub>2</sub> O + CO <sup>2</sup>	+ 54·2	—
<b>Natrium.</b>			
NaH .....	Na + 1/2 H <sup>2</sup>	+ 12·8	—
NaF .....	Na + 1/2 F <sup>2</sup>	+ 136·6	+ 136·0
NaHF .....	NaF + HF (Gas)	+ 17·1	+ 10·9
NaCl .....	Na + 1/2 Cl <sup>2</sup>	+ 97·7	+ 96·4
NaBr .....	Na + Br, flüssig	+ 85·8	+ 85·6
NaJ .....	Na + J, fest	+ 69·1	+ 70·3
NaCN .....	Na + C + 1/2 N <sup>2</sup>	+ 22·6	+ 22·1
NaCNS .....	Na + C + 1/2 N <sup>2</sup> + S <sub>rh</sub>	—	+ 39·2
Na <sup>2</sup> O .....	2 Na + 1/2 O <sup>2</sup>	+ 100·7	+ 157·2
Na <sup>2</sup> O <sup>2</sup> .....	2 Na + O <sup>2</sup>	+ 119·8	—
NaOH .....	Na + 1/2 O <sup>2</sup> + 1/2 H <sup>2</sup>	+ 102·7	+ 112·7
Na <sup>2</sup> S .....	2 Na + S <sub>rh</sub>	+ 88·7	+ 104·2
NaSH .....	Na + S <sub>rh</sub> + 1/2 H <sup>2</sup>	+ 56·3	+ 60·7
NaNH <sub>2</sub> .....	Na + 1/2 N <sub>2</sub> + H <sup>2</sup>	+ 33·5	—
NaClO .....	Na + 1/2 O <sup>2</sup> + 1/2 Cl <sup>2</sup>	—	+ 82·8
NaClO <sup>2</sup> .....	Na + 1/2 Cl <sup>2</sup> + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 86·7	+ 81·1
NaClO <sup>4</sup> .....	Na + 1/2 Cl <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 100·3	+ 96·8
Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	2 Na + S <sub>rh</sub> + 2 O <sup>2</sup>	+ 327·9	+ 328·1
NaHSO <sup>4</sup> .....	Na + S <sub>rh</sub> + 1/2 H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 267·4	+ 268·6
Na <sup>2</sup> SO <sup>3</sup> .....	2 Na + S <sub>rh</sub> + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 261·4	+ 263·9
Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	2 Na + 2 S <sub>rh</sub> + 5/2 O <sup>2</sup>	+ 347·4	+ 342·2
Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>4</sup> .....	2 Na + 2 S <sub>rh</sub> + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 256·3	+ 258·0
NaNO <sup>3</sup> .....	Na + 1/2 N <sup>2</sup> + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 111·2	+ 106·2
NaNO <sup>2</sup> .....	Na + 1/2 N <sup>2</sup> + O <sup>2</sup>	—	+ 84·5
Na <sup>2</sup> PO <sup>4</sup> .....	3 Na + Prot + 2 O <sup>2</sup>	+ 451·4	—

Verbindung	gebildet aus	Bildungswärme in kcal	
		fest	gelöst
Na <sup>3</sup> HPO <sup>4</sup> .....	2 Na + Pweiß + 1/2 H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 413·9	+ 419·5
NaH <sup>2</sup> PO <sup>4</sup> .....	Na + Pweiß + H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	—	+ 355·0
Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> .....	2 Na + C + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 272·6	+ 278·2
NaHCO <sup>3</sup> .....	Na + C + 1/2 H <sup>2</sup> + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 229·3	+ 225·0
NaO <sup>2</sup> CH <sup>1</sup> ) .....	Na + C + 1/2 H <sup>2</sup> + O <sup>2</sup>	+ 159·0	+ 158·5
NaCO <sup>3</sup> · CH <sup>2</sup> *) .....	Na + 2 C + 3/2 H <sup>2</sup> + O <sup>2</sup>	+ 170·3	+ 174·4
Na <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> *) .....	2 Na + 2 C + 2 O <sup>2</sup>	+ 315·0	+ 310·7
NaHC <sup>2</sup> O <sup>4</sup> *) .....	Na + 2 C + 2 O <sup>2</sup> + 1/2 H <sup>2</sup>	+ 258·2	+ 252·6
Na <sup>2</sup> SiO <sup>3</sup> .....	2 Na + Si + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 331·4	—
Na <sup>2</sup> B <sup>2</sup> O <sup>7</sup> .....	2 Na + 4 Bam + 7/2 O <sup>2</sup>	+ 748·1	+ 758·3

**Kalium.**

KF .....	K + 1/2 F <sup>2</sup>	+ 134·5	+ 138·1
KHF <sup>2</sup> .....	KF + HF (Gas)	+ 21·1	+ 15·1
KCl .....	K + 1/2 Cl <sup>2</sup>	+ 105·6	+ 101·2
KBr .....	K + Br, fl.	+ 95·3	+ 90·2
KJ .....	K + J, fest	+ 80·1	+ 75·0
KCN <sup>4</sup> ) .....	K + Cgraph. + 1/2 N <sup>2</sup>	+ 27·8	+ 24·8
KCNS .....	K + C + Srh + 1/2 N <sup>2</sup>	+ 49·8	+ 43·7
K <sup>2</sup> O .....	2 K + 1/2 O <sup>2</sup>	+ 86·8	+ 161·8
KOH .....	K + 1/2 O <sup>2</sup> + 1/2 H <sup>2</sup>	+ 102·7	+ 116·0
K <sup>2</sup> S .....	2 K + Srh	+ 87·3	+ 110·0
KSH .....	K + Srh + 1/2 H <sup>2</sup>	+ 62·8	+ 63·6
KClO .....	K + 1/2 Cl <sup>2</sup> + 1/2 O <sup>2</sup>	—	+ 85·7
KClO <sup>2</sup> .....	K + 1/2 Cl <sup>2</sup> + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 95·9	+ 85·9
KClO <sup>3</sup> .....	K + 1/2 Cl <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 113·5	+ 101·4
KBrO <sup>3</sup> .....	K + Br, fl. + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 84·1	+ 74·3
KJO <sup>3</sup> .....	K + J, fest + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 124·5	+ 117·7
KJO <sup>4</sup> .....	K + J, fest + 2 O <sup>2</sup>	—	+ 107·7
K <sup>2</sup> SO <sup>3</sup> .....	2 K + Srh + 2 O <sup>2</sup>	+ 340·6	+ 334·2
KHSO <sup>4</sup> .....	K + Srh + 1/2 H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 274·0	+ 270·2
K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	2 K + Srh + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 273·2	+ 274·6
KHSO <sup>5</sup> .....	K + Srh + 1/2 H <sup>2</sup> + 3/2 O <sup>2</sup>	—	+ 211·3
K <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	2 K + 2 Srh + 5/2 O <sup>2</sup>	+ 370·2	+ 358·8
K <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>6</sup> .....	2 K + 2 Srh + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 272·3	+ 267·3
K <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>7</sup> .....	2 K + 2 Srh + 4 O <sup>2</sup>	+ 454·5	+ 440·0
KNO <sup>2</sup> .....	K + 1/2 N <sup>2</sup> + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 119·5	+ 111·0
KNO <sup>3</sup> .....	K + 1/2 N <sup>2</sup> + O <sup>2</sup>	—	+ 87·4
K <sup>2</sup> PO <sup>4</sup> .....	3 K + P + 2 O <sup>2</sup>	—	+ 483·6
K <sup>2</sup> HPO <sup>4</sup> .....	2 K + Pweiß + 1/2 H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	—	+ 429·2
KH <sup>2</sup> PO <sup>4</sup> .....	K + Pweiß + H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 374·4	+ 369·6
KH <sup>2</sup> AsO <sup>4</sup> .....	K + As + H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 284·0	+ 279·1
K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> .....	2 K + O + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 281·1	+ 287·6
KHCO <sup>3</sup> .....	K + O + 1/2 H <sup>2</sup> + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 233·3	+ 228·0
KO <sup>2</sup> CH <sup>1</sup> ) .....	K + O + 1/2 H <sup>2</sup> + O <sup>2</sup>	+ 164·0	—
KO <sup>2</sup> C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> *) .....	K + 2 O + 3/2 H <sup>2</sup> + O <sup>2</sup>	+ 175·7	+ 179·0
K <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> *) .....	2 K + 2 O + 2 O <sup>2</sup>	+ 324·7	+ 320·0
KH <sup>2</sup> CO <sup>4</sup> *) .....	K + 2 C + 1/2 H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 266·9	+ 257·3

<sup>1</sup>) Formiat. <sup>2</sup>) Acetat. <sup>3</sup>) Oxalat.

<sup>4</sup>) K<sup>4</sup>Fe(CN)<sup>6</sup> und K<sup>3</sup>Fe(CN)<sup>6</sup> bei Eisen.

Verbindung	gebildet aus	Bildungswärme in kcal	
		fest	gelöst
<b>Rubidium.</b>			
RbF .....	Rb + $\frac{1}{2}$ F <sup>2</sup>	+ 132·8	+ 138·6
RbCl .....	Rb + $\frac{1}{2}$ Cl <sup>2</sup>	+ 105·0	+ 100·5
Rb <sup>2</sup> O .....	2 Rb + $\frac{1}{2}$ O <sup>2</sup>	+ 83·5	+ 163·5
RbOH .....	Rb + $\frac{1}{2}$ O <sup>2</sup> + $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup>	+ 102·0	+ 116·3
Rb <sup>2</sup> S .....	2 Rb + S <sub>rh</sub>	+ 87·1	+ 111·7
Rb <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	2 Rb + S <sub>rh</sub> + 2 O <sup>2</sup>	+ 344·7	+ 338·0
RbHSO <sup>4</sup> .....	Rb + S <sub>rh</sub> + $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 277·4	+ 273·7
RbCO <sup>2</sup> .....	Rb <sup>2</sup> O + CO <sup>2</sup>	+ 97·4	—
<b>Caesium.</b>			
CsF .....	Cs + $\frac{1}{2}$ F <sup>2</sup>	+ 131·5	+ 139·9
CsCl .....	Cs + $\frac{1}{2}$ Cl <sup>2</sup>	+ 106·4	+ 101·7
Cs <sup>2</sup> O .....	2 Cs + $\frac{1}{2}$ O <sup>2</sup>	+ 82·7	+ 165·9
CsOH .....	Cs + $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> + $\frac{1}{2}$ O <sup>2</sup>	+ 101·0	+ 117·4
Cs <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	2 Cs + S <sub>rh</sub> + 2 O <sup>2</sup>	+ 343·6	+ 338·6
CsHSO <sup>4</sup> .....	Cs + S <sub>rh</sub> + $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 279·8	+ 276·1
Cs <sup>2</sup> CO <sup>2</sup> .....	Cs <sup>2</sup> O + CO <sup>2</sup>	+ 97·5	—
<b>Ammonium.</b>			
NH <sup>3</sup> .....	$\frac{1}{2}$ N <sup>2</sup> + $\frac{3}{2}$ H <sup>2</sup> = NH <sup>3</sup> (Gas) + 10·95 kcal bei 0°		
NH <sup>4</sup> F .....	NH <sup>3</sup> (Gas) + HF (Gas)	+ 36·9	+ 35·4
NH <sup>4</sup> Cl .....	NH <sup>3</sup> (Gas) + HCl (Gas)	+ 41·9	+ 38·0
NH <sup>4</sup> Br .....	$\frac{1}{2}$ N <sup>2</sup> + 2 H <sup>2</sup> + $\frac{1}{2}$ Cl <sup>2</sup>	+ 75·8	+ 71·9
NH <sup>4</sup> J .....	NH <sup>3</sup> (Gas) + HBr (Gas)	+ 45·0	+ 40·6
NH <sup>4</sup> I .....	$\frac{1}{2}$ N <sup>2</sup> + 2 H <sup>2</sup> + Br, fl.	+ 65·4	+ 61·0
NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup> .....	NH <sup>3</sup> (Gas) + HJ (Gas)	+ 43·5	+ 39·9
NH <sup>4</sup> CO <sup>3</sup> .....	$\frac{1}{2}$ N <sup>2</sup> + 2 H <sup>2</sup> + J, fest	+ 49·3	+ 45·7
NH <sup>4</sup> CN .....	NH <sup>3</sup> (Gas) + HCN (Gas)	+ 20·6	+ 17·0
NH <sup>4</sup> SCN .....	N <sup>2</sup> + 2 H <sup>2</sup> + C	+ 2·3	— 1·3
NH <sup>4</sup> CNS .....	N <sup>2</sup> + 2 H <sup>2</sup> + C + S <sub>rh</sub>	+ 20·7	+ 15·0
NH <sup>4</sup> OH .....	$\frac{1}{2}$ N <sup>2</sup> + $\frac{3}{2}$ H <sup>2</sup> + aq	—	+ 20·3
NH <sup>4</sup> SH .....	$\frac{1}{2}$ N <sup>2</sup> + $\frac{5}{2}$ H <sup>2</sup> + S <sub>rh</sub>	+ 39·1	+ 35·9
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	N <sup>2</sup> + 4 H <sup>2</sup> + S <sub>rh</sub> + 2 O <sup>2</sup>	+ 281·9	+ 279·5
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	2NH <sup>3</sup> (Gas) + H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> (fl)	+ 65·44	—
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> HSO <sup>4</sup> .....	$\frac{1}{2}$ N <sup>2</sup> + $\frac{5}{2}$ H <sup>2</sup> + S <sub>rh</sub> + 2 O <sup>2</sup>	+ 244·6	+ 244·6
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>3</sup> .....	N <sup>2</sup> + 4 H <sup>2</sup> + S <sub>rh</sub> + $\frac{3}{2}$ O <sup>2</sup>	+ 215·5	+ 214·0
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>8</sup> .....	N <sup>2</sup> + 4 H <sup>2</sup> + 2 S <sub>rh</sub> + $\frac{5}{2}$ O <sup>2</sup>	+ 302·1	+ 295·8
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>8</sup> .....	N <sup>2</sup> + 4 H <sup>2</sup> + 2 S <sub>rh</sub> + 4 O <sup>2</sup>	+ 392·9	+ 383·2
NH <sup>4</sup> NO <sup>2</sup> .....	N <sup>2</sup> + 2 H <sup>2</sup> + $\frac{3}{2}$ O <sup>2</sup>	+ 88·1	+ 81·8
NH <sup>4</sup> NO .....	N <sup>2</sup> + 2 H <sup>2</sup> + O <sup>2</sup>	+ 65·0	+ 60·2
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> HPO <sup>4</sup> .....	N <sup>2</sup> + $\frac{9}{2}$ H <sup>2</sup> + P + 2 O <sup>2</sup>	—	~ + 373
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> H <sup>2</sup> PO <sup>4</sup> .....	N <sup>2</sup> + 3 H <sup>2</sup> + P + 2 O <sup>2</sup>	—	+ 341·2
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> .....	N <sup>2</sup> + 4 H <sup>2</sup> + C + $\frac{3}{2}$ O <sup>2</sup>	—	+ 221·6
(NH <sup>4</sup> )HCO <sup>3</sup> .....	$\frac{1}{2}$ N <sup>2</sup> + $\frac{5}{2}$ H <sup>2</sup> + C + $\frac{3}{2}$ O <sup>2</sup>	+ 205·3	+ 199·0
NH <sup>4</sup> CO <sup>3</sup> · NH <sup>3</sup> · 1) ..	2 NH <sup>3</sup> (Gas) + CO <sup>2</sup> (Gas)	+ 39·2	—

1) Carbamat.

Verbindung	gebildet aus	Bildungswärme in kcal	
		fest	gelöst
NH <sup>4</sup> CO <sup>3</sup> · CH <sup>3</sup> <sup>1)</sup> ..	1/2 N <sup>2</sup> + 2 C + 7/2 H <sup>2</sup> + O <sup>2</sup>	+ 150·2	+ 150·5
NH <sup>4</sup> CO <sup>3</sup> · H <sup>2</sup> .....	1/2 N <sup>2</sup> + C + 5/2 H <sup>2</sup> + O <sup>2</sup>	+ 137·5	+ 134·6
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> <sup>2)</sup> .....	N <sup>2</sup> + 2 C + 4 H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 270·1	+ 262·1

**Kupfer.**

CuF <sup>2</sup> .....	Cu + F <sup>2</sup> + aq	—	+ 129·8
CuCl .....	Cu + 1/2 Cl <sub>2</sub>	+ 32·1	+ 32·5 bla 28·1 <sup>4)</sup>
CuCl <sup>2</sup> .....	Cu + Cl <sub>2</sub>	+ 50·8	+ 62·0
Cu(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup> .....	CuCl <sub>2</sub> + 2 NH <sup>4</sup> Cl	+ 4·7	—
CuBr .....	Cu + Br (fl.)	+ 25·0	—
CuBr <sup>2</sup> .....	Cu + 2 Br (fl.)	+ 32·6	+ 40·7
CuJ .....	Cu + J (fest)	+ 16·3	—
CuCN .....	Cu + C + 1/2 N <sub>2</sub>	— 22·1	—
Cu(CNO) <sup>5)</sup> .....	Cu + CO + 1/2 N <sub>2</sub>	— 53·6	—
CuN <sup>3</sup> .....	Cu + 3/2 N <sub>2</sub>	— 63·7	—
Cu <sup>2</sup> O .....	2 Cu + 1/2 O <sub>2</sub>	+ 43·0	—
CuO .....	Cu + 1/2 O <sub>2</sub>	+ 33·0	—
Cu(OH) <sup>2</sup> , blau ..	CuO + H <sup>2</sup> O	+ 1·66	—
Cu <sup>2</sup> S .....	2 Cu + S <sub>rh</sub>	+ 19·0	—
CuS, kryst. ....	Cu + S <sub>rh</sub>	+ 11·6	—
CuS, gefällt .....	Cu + S <sub>rh</sub>	+ 9·8	—
CuSO <sup>4</sup> .....	Cu + O <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub>	+ 111·5	+ 126·3
Cu(NO <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> .....	Cu + N <sub>2</sub> + 3 O <sub>2</sub>	+ 71·5	+ 82·0
CuCO <sup>3</sup> .....	Cu + C + 3/2 O <sub>2</sub>	+ 142·8	—
Cu(CO <sup>3</sup> · CH <sup>3</sup> ) <sup>1)</sup> ..	Cu + 4 C + 3 H <sub>2</sub> + 2 O <sub>2</sub>	+ 213·9	+ 216·3

**Silber.**

AgF .....	Ag + 1/2 F <sub>2</sub>	+ 46·7	+ 50·1
AgCl .....	Ag + 1/2 Cl <sub>2</sub>	+ 30·1	+ 14·9
AgCl · 3 NH <sub>3</sub> .....	AgCl + 3 NH <sub>3</sub>	+ 31·6	—
AgBr .....	Ag + Br (fl.)	+ 24·0	—
AgJ, kryst. ....	Ag + J (fest)	+ 15·0	—
AgJ, amorph. ...	Ag + J (fest)	+ 15·1	—
AgCN .....	Ag + C + 1/2 N <sub>2</sub>	— 31·5	—
AgK(CN) <sup>2</sup> .....	AgCN + KCN	+ 11·9	+ 3·4
AgCNS .....	Ag + C + S + 1/2 N <sub>2</sub>	— 21·9	—
AgN <sup>3</sup> .....	Ag + 3/2 N <sub>2</sub>	— 67·8	—
Ag(CNO) <sup>6)</sup> .....	Ag + CO + 1/2 N <sub>2</sub>	— 70·5	—
Ag <sup>2</sup> O .....	2 Ag + 1/2 O <sub>2</sub>	+ 6·5	—
Ag <sup>2</sup> O <sup>2</sup> .....	2 Ag + O <sub>2</sub>	+ 5·4	—
Ag <sup>2</sup> S .....	2 Ag + S <sub>rh</sub>	+ 7·73	—
Ag <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	2 Ag + SO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	+ 96·2	+ 91·7
AgNO <sup>2</sup> .....	Ag + 1/2 N <sub>2</sub> + 3/2 O <sub>2</sub>	+ 28·7	+ 23·3
AgNO <sup>3</sup> .....	Ag + 1/2 N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	+ 11·3	+ 2·5
Ag <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> .....	2 Ag + C + 3/2 O <sub>2</sub>	+ 120·4	—
Ag(CO <sup>3</sup> · CH <sup>3</sup> ) <sup>1)</sup> ..	Ag + 2 C + 3/2 H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	+ 95·6	+ 91·3

<sup>1)</sup> Acetat. <sup>2)</sup> Formiat. <sup>3)</sup> Oxalat.

<sup>4)</sup> In HCl-Lsg.; Lösungswärme ist je nach Konzentration der HCl verschieden. <sup>5)</sup> Fulminat.

Verbindung	gebildet aus	Bildungswärme in kcal	
		fest	gelöst
<b>Gold.</b>			
AuCl .....	Au + $\frac{1}{2}$ Cl <sup>2</sup>	+ 8.4	—
AuCl <sup>3</sup> .....	Au + $\frac{3}{2}$ Cl <sup>2</sup>	+ 28.3	+ 32.8
AuHCl <sup>4</sup> · 4 H <sup>2</sup> O ..	Au + 2Cl <sup>2</sup> + $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> + 4 H <sup>2</sup> O	+ 82.0	+ 76.1
AuBr .....	Au + Br (fl.)	+ 3.4	—
AuBr <sup>3</sup> .....	Au + 3 Br (fl.) .....	+ 12.9	+ 9.2
AuHBr <sup>4</sup> · 5H <sup>2</sup> O .....	Au + 3 Br + HBr + 5 H <sup>2</sup> O	48	—
AuJ .....	Au + J (fest)	— 0.2	—
Au <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	2 Au + $\frac{3}{2}$ O <sup>2</sup>	— 12.3	—
2 Au(OH) <sup>3</sup> .....	2 Au + $\frac{3}{2}$ O <sup>2</sup> + 3 H <sup>2</sup> O	— 13.2	—
<b>Beryllium.</b>			
BeF <sup>2</sup> .....	Be + F <sup>2</sup>	—	+ 242.9
BeCl <sup>2</sup> .....	Be + Cl <sup>2</sup>	+ 112.6	+ 163.6
BeO .....	Be + $\frac{1}{2}$ O <sup>2</sup>	+ 135.0	—
Be(OH) <sup>2</sup> .....	Be + O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup>	+ 206.4	—
BeSO <sup>4</sup> .....	Be + Sr <sub>rh</sub> + 2 O <sup>2</sup>	+ 277.5	+ 296.0
Be(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> .....	Be + N <sup>2</sup> + 3O <sup>2</sup>	—	182.7
<b>Magnesium.</b>			
MgF <sup>2</sup> .....	Mg + F <sup>2</sup>	+ 264.3	—
MgCl <sup>2</sup> .....	Mg + Cl <sup>2</sup>	+ 151.0	+ 186.9
MgCl <sup>2</sup> · 2 KCl .....	MgCl <sup>2</sup> + 2 KCl	+ 5.7	—
MgBr <sup>2</sup> .....	Mg + 2 Br, fl.	+ 121.7	+ 165.0
MgJ <sup>2</sup> .....	Mg + 2 J, fest	+ 84.8	+ 134.6
MgO .....	Mg + $\frac{1}{2}$ O <sup>2</sup>	+ 145.8	—
Mg(OH) <sup>2</sup> .....	Mg + O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup>	+ 217.3	—
MgS .....	Mg + Sr <sub>rh</sub>	+ 79.4	—
Mg <sup>2</sup> N <sup>3</sup> .....	3 Mg + N <sup>2</sup>	+ 119.7	—
MgSO <sup>4</sup> .....	Mg + Sr <sub>rh</sub> + 2 O <sup>2</sup>	+ 302.3	+ 322.8
MgK <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> .....	MgSO <sup>4</sup> + K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	+ 3.3	+ 10.6
MgK <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O	MgSO <sup>4</sup> + K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O	+ 23.9	+ 13.9
MgSO <sup>4</sup> .....	Mg + Sr <sub>rh</sub> + $\frac{3}{2}$ O <sup>2</sup>	+ 239.6	—
Mg(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O ..	Mg + N <sup>2</sup> + 3 O <sup>2</sup> + 6 H <sup>2</sup> O	+ 210.5	+ 206.3
MgHPO <sup>4</sup> .....	Mg + P + $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 413.6	—
Mg(NH <sup>4</sup> )PO <sup>4</sup> .....	Mg + P + $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> + 2 H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 898.8	—
Mg <sup>2</sup> (AsO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> .....	3 Mg + 2 As + 4 O <sup>2</sup>	+ 898.8	—
MgCO <sup>3</sup> (gefällt) ..	Mg + C + $\frac{3}{2}$ O <sup>2</sup>	+ 712.6	—
		+ 266.6	—
<b>Calcium.</b>			
CaH <sup>2</sup> .....	Ca + H <sup>2</sup>	+ 45.1	—
CaF <sup>2</sup> .....	Ca + F <sup>2</sup>	+ 289.4	—
CaCl <sup>2</sup> .....	Ca + Cl <sup>2</sup>	+ 191.0	+ 208.4
Chlorkalk <sup>1)</sup> .....	x Ca(OH) <sup>2</sup> + y Cl <sup>2</sup>	55.4	—
CaBr <sup>2</sup> .....	Ca + 2 Br, fl.	+ 162.1	+ 186.6
CaJ <sup>2</sup> .....	Ca + 2 J, fest	+ 128.0	+ 156.1
Ca(CN) <sup>2</sup> .....	Ca + 2 C + N <sup>2</sup>	—	+ 58.7

<sup>1)</sup> Chlorkalk = 3 Ca(OCl)Cl · CaO · 6 H<sup>2</sup>O.

Verbindung	gebildet aus	Bildungswärme in kcal	
		fest	gelöst
Ca(N <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> .....	Ca + 3 N <sup>3</sup>	+ 75·8	—
CaO .....	Ca + 1/2 O <sup>2</sup>	+ 152·1	+ 170·1
CaO <sup>2</sup> .....	Ca + O <sup>2</sup>	+ 157·4	—
Ca(OH) <sup>2</sup> .....	Ca + O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup>	+ 236·0	+ 238·8
CaS .....	Ca + Srh	+ 111·2	+ 117·3
Ca(SH) <sup>2</sup> .....	Ca + 2 Srh + H <sup>2</sup>	—	+ 125·3
Ca(OCl) <sup>2</sup> .....	Ca + O <sup>2</sup> + Cl <sup>2</sup>	—	+ 180·6
Ca <sup>2</sup> N <sup>3</sup> .....	3 Ca + N <sup>3</sup>	+ 102·6	—
CaC <sup>2</sup> .....	Ca + 2 C <sub>graph.</sub>	+ 14·1	—
CaCN <sup>2</sup> .....	Ca + C <sub>graph.</sub> + N <sup>3</sup>	+ 83·3	—
CaSO <sup>4</sup> .....	Ca + Srh + 2 O <sup>2</sup>	+ 332·5	+ 336·9
Ca(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> .....	Ca + N <sup>3</sup> + 3 O <sup>2</sup>	+ 216·7	+ 220·7
Ca <sup>2</sup> (PO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> .....	3 Ca + 2 P + 4 O <sup>2</sup>	~+ 975	—
Ca <sup>2</sup> (AsO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> .....	3 Ca + 2 As + 4 O <sup>2</sup>	+ 794·0	—
CaSiO <sup>3</sup> .....	CaO + SiO <sup>2</sup> (Quarz)	+ 19·6	—
CaCO <sup>3</sup> .....	Ca + C + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 284·5	—
Ca(CO <sup>2</sup> · CH <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> .....	Ca + 4 C + 3 H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 355·0	+ 362·0
Ca(C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> ) .....	Ca + 2 C + 2 O <sup>2</sup>	+ 332·9	—

**Strontium.**

SrH <sup>2</sup> .....	Sr + H <sup>2</sup>	+ 42·2	—
SrF <sup>2</sup> .....	Sr + F <sup>2</sup>	+ 289·3	+ 287·2
SrCl <sup>2</sup> .....	Sr + Cl <sup>2</sup>	+ 197·7	+ 208·8
SrO .....	Sr + 1/2 O <sup>2</sup>	+ 142·2	+ 172·0
Sr(OH) <sup>2</sup> .....	Sr + O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup>	+ 227·5	+ 239·1
Sr(SH) <sup>2</sup> .....	Sr + 2 Srh + H <sup>2</sup>	—	+ 130·7
Sr <sup>2</sup> N <sup>3</sup> .....	3 Sr + N <sup>3</sup>	+ 91·4	—
SrSO <sup>4</sup> .....	Sr + Srh + 2 O <sup>2</sup>	+ 330·9	—
Sr(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> .....	Sr + N <sup>3</sup> + 3 O <sup>2</sup>	+ 230·8	+ 226·2
SrCO <sup>3</sup> am. ....	Sr + C + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 292·1	—
Sr(CO <sup>2</sup> · CH <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> .....	Sr + 4 C + 2 O <sup>2</sup> + 3 H <sup>2</sup>	+ 356·6	—

**Barium.**

BaF <sup>2</sup> .....	Ba + F <sup>2</sup>	+ 281·6	+ 279·7
BaSiF <sup>6</sup> .....	BaF <sup>2</sup> + SiF <sup>4</sup>	+ 82·2	—
BaCl <sup>2</sup> .....	Ba + Cl <sup>2</sup>	+ 205·0	+ 207·1
Ba(CN) <sup>2</sup> .....	Ba + 2 C + N <sup>3</sup>	+ 48·3	+ 49·2
BaO .....	Ba + 1/2 O <sup>2</sup>	+ 133·4	+ 167·9
BaO <sup>2</sup> .....	Ba + O <sup>2</sup>	+ 144·2	—
Ba(OH) <sup>2</sup> .....	Ba + O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup>	+ 219·1	+ 231·4
BaS .....	Ba + Srh	+ 102·5	+ 109·5
Ba(SH) <sup>2</sup> .....	Ba + 2 Srh + H <sup>2</sup>	—	+ 122·9
Ba <sup>2</sup> N <sup>3</sup> .....	3 Ba + N <sup>3</sup>	+ 89·9	—
BaSO <sup>4</sup> .....	Ba + Srh + 2 O <sup>2</sup>	+ 340·2	+ 334·6
Ba(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> .....	Ba + N <sup>3</sup> + 3 O <sup>2</sup>	+ 228·4	+ 219·0
BaCO <sup>3</sup> , amorph. ...	Ba + C + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 285·6	—
Ba(CO <sup>2</sup> · CH <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> .....	Ba + 4 C + 3 H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 349·3	+ 354·5

**Radium.**

— | — | — | —

Verbindung	gebildet aus	Bildungswärme in kcal	
		fest	gelöst
<b>Zink.</b>			
ZnF <sup>2</sup> .....	Zn + F <sup>2</sup>	+ 192·7	—
ZnCl <sup>2</sup> .....	Zn + Cl <sup>2</sup>	+ 98·7	+ 114·3
ZnO .....	Zn + 1/2 O <sup>2</sup>	+ 83·0	—
Zn(OH) <sup>2</sup> .....	ZnO + H <sup>2</sup> O	+ 2·4	—
ZnS, kryst. ....	Zn + S <sub>rh</sub>	+ 41·3	—
ZnSO <sup>4</sup> .....	Zn + S <sub>rh</sub> + 2 O <sup>2</sup>	+ 230·1	+ 248·5
ZnK <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> .....	ZnSO <sup>4</sup> + K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	+ 4·2	—
Zn(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> .....	Zn + N <sup>2</sup> + 3 O <sup>2</sup>	—	+ 131·7
ZnCO <sup>2</sup> , gefällt. ....	Zn + C + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 194·2	—
<b>Cadmium.</b>			
CdCl <sup>2</sup> .....	Cd + Cl <sup>2</sup>	+ 93·8	+ 96·8
CdJ <sup>2</sup> .....	Cd + 2 J, fest	+ 49·8	+ 48·8
CdO .....	Cd + 1/2 O <sup>2</sup>	+ 62·3	—
CdS .....	Cd + S <sub>rh</sub>	+ 34·0	—
CdSO <sup>4</sup> .....	Cd + S <sub>rh</sub> + 2 O <sup>2</sup>	+ 221·6	+ 232·3
Cd(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> · 4 H <sup>2</sup> O .	Cd + N <sup>2</sup> + 3 O <sup>2</sup> + 4 H <sup>2</sup> O	+ 121·2	+ 116·2
CdCO <sup>2</sup> .....	Cd + C + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 181·9	—
<b>Quecksilber.</b>			
HgCl .....	Hg + 1/2 Cl <sup>2</sup>	+ 31·3	—
HgCl <sup>2</sup> .....	Hg + Cl <sup>2</sup>	+ 53·2	+ 49·9
HgH <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup> .....	HgCl <sup>2</sup> · aq. + 2 HCl · aq	—	+ 1·0
HgKCl <sup>2</sup> .....	HgCl <sup>2</sup> + KCl	+ 2·4	—
HgBr .....	Hg + Br, fl.	+ 24·5	—
HgBr <sub>2</sub> .....	Hg + 2 Br, fl.	+ 40·5	+ 37·1
HgJ .....	Hg + J, fest	+ 14·2	—
HgJ <sup>2</sup> , rot. ....	Hg + 2 J, fest	+ 25·2	—
HgJ <sup>2</sup> , gelb .....	Hg + 2 J, fest	+ 22·2	—
HgKJ <sup>2</sup> · H <sup>2</sup> O ....	HgJ <sup>2</sup> + KJ + H <sup>2</sup> O	+ 2·3	—
Hg(CN) <sup>2</sup> .....	Hg + N <sup>2</sup> + 2 C <sup>Diam.</sup>	— 63·6	— 66·6
HgK <sup>2</sup> (CN) <sup>4</sup> .....	Hg(CN) <sup>2</sup> + 2 KCN	+ 17·6	—
Hg(CNS) <sup>2</sup> .....	Hg + 2 C + 2 S <sub>rh</sub> + N <sup>2</sup>	— 50·2	—
HgN <sup>2</sup> <sup>1)</sup> .....	Hg + 3/2 N <sup>2</sup>	— 71·4	—
Hg(CNO) <sup>2</sup> <sup>2)</sup> .....	Hg + 2 C + N <sup>2</sup> + O <sup>2</sup>	— 63·6	—
Hg <sup>2</sup> O .....	2 Hg + 1/2 O <sup>2</sup>	+ 22·2	—
HgO .....	Hg + 1/2 O <sup>2</sup>	+ 21·5	—
HgS <sup>3)</sup> .....	Hg + S <sub>rh</sub>	+ 10·9	—
Hg <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	2 Hg + S <sub>rh</sub> + 2 O <sup>2</sup>	+ 175·0	—
HgSO <sup>4</sup> .....	Hg + S <sub>rh</sub> + 2 O <sup>2</sup>	+ 165·1	+ 170·0 <sup>4)</sup>
HgNO <sup>2</sup> · H <sup>2</sup> O ....	Hg + 1/2 N <sup>2</sup> + 3/2 O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup> O	+ 34·7	—
Hg(NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> · 1/2 H <sup>2</sup> O	Hg + N <sup>2</sup> + 3 O <sup>2</sup>	+ 57·4	—
Hg(CO <sup>2</sup> CH <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> <sup>5)</sup>	Hg + 4 C + 3 H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 196·9	—

<sup>1)</sup> Azid. <sup>2)</sup> Fulminat. <sup>3)</sup> Kryst. (Zinnober). <sup>4)</sup> In verdünnter H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>. <sup>5)</sup> Acetat.

Verbindung	gebildet aus	Bildungswärme in kcal	
		fest	gelöst
<b>Aluminium.</b>			
AlF <sup>3</sup> .....	Al + 3/2 F <sup>2</sup>	+ 331·5	+ 362·5
AlCl <sup>3</sup> .....	Al + 3/2 Cl <sup>2</sup>	+ 167·0	+ 237·8
AlBr <sup>3</sup> .....	Al + 3 Br, fl.	+ 121·9	+ 207·2
AlJ <sup>3</sup> .....	Al + 3 J, fest	+ 70·3	+ 159·3
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> (α-Korund) .	2 Al + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 393·3	—
Al(OH) <sup>3</sup> .....	Al + 3/2 O <sup>2</sup> + 3/2 H <sup>2</sup>	+ 297·0	—
AlN .....	Al + 1/2 N <sup>2</sup>	+ 56·0	—
Al <sup>4</sup> C <sup>3</sup> .....	4 Al + 3 C	+ 21±3	—
Al <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> .....	2 Al + 3 Srh + 6 O <sup>2</sup>	—	+ 879·7
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> · K <sup>2</sup> O · 6 SiO <sup>2</sup> (Adular) .....	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> + K <sup>2</sup> O + 6 SiO <sup>2</sup>	+ 131·2	—
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> · K <sup>2</sup> O · 4 SiO <sup>2</sup> (Leucit) .....	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> + K <sup>2</sup> O + 4 SiO <sup>2</sup>	+ 101·8	—
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> · Na <sup>2</sup> O · 3 SiO <sup>2</sup> (Natrollth) ...	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> + Na <sup>2</sup> O + 3 SiO <sup>2</sup>	+ 95·8	—
<b>Seltene Erdmetalle.</b>			
La <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	2 La + 3/2 O <sub>2</sub>	+ 457·0	—
CeO <sup>2</sup> .....	Ce + O <sup>2</sup>	+ 232·9	—
Pr <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	2 Pr + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 412·4	—
Nd <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	2 Nd + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 435·1	—
NdCl <sup>3</sup> .....	Nd + 3/2 Cl <sup>2</sup>	+ 249·5	+ 284·9
Nd <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> .....	2 Nd + 3 S + 6 O <sup>2</sup>	+ 928·2	+ 964·7
<b>Gallium.</b>			
GaCl <sup>3</sup> .....	Ga + 3/2 Cl <sup>2</sup>	+ 125·0	—
Ga <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	2 Ga + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 255·5	—
<b>Indium.</b>			
InCl .....	In + 1/2 Cl <sup>2</sup>	+ 44·6	—
InCl <sup>3</sup> .....	In + 3/2 Cl <sup>2</sup>	+ 128·5	—
In <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	2 In + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 222·5	—
<b>Thallium.</b>			
TlF .....	Tl + 1/2 F <sup>2</sup> + aq	—	+ 77·1
TlCl .....	Tl + 1/2 Cl <sup>2</sup>	+ 48·5	+ 38·4
TlCl <sup>3</sup> .....	Tl + 3/2 Cl <sup>2</sup> + aq	—	+ 89·3
TlBr .....	Tl + Br, fl.	+ 41·3	—
TlJ .....	Tl + J, fest	+ 30·1	—
Tl <sup>2</sup> O .....	2 Tl + 1/2 O <sup>2</sup>	+ 43·2	+ 40·1
TlOH .....	Tl + 1/2 O <sup>2</sup> + 1/2 H <sup>2</sup>	+ 56·8	+ 53·7
Tl(OH) <sup>3</sup> .....	Tl + 3/2 O <sup>2</sup> + 3/2 H <sup>2</sup>	+ 150·8	—
Tl <sup>2</sup> S .....	2 Tl + Srh	+ 21·5	—
Tl <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	2 Tl + Srh + 2 O <sup>2</sup>	+ 223·2	+ 212·0
TlNO <sup>3</sup> .....	Tl + 1/2 N <sup>2</sup> + 3/2 N <sup>2</sup>	+ 58·1	+ 48·1
<b>Titan, Zirkonium, Hafnium, Thorium.</b>			
TiH <sup>2</sup> F <sup>6</sup> · aq + 2 aq	Ti(OH) <sup>4</sup> + 6 HF · aq	—	+ 30·9
TiO <sup>2</sup> , kryst. ....	Ti + O <sup>2</sup>	+ 223	—
ZrO <sup>2</sup> .....	Zr + O <sup>2</sup>	+ 257·4	—
HfO <sup>2</sup> .....	Hf + O <sup>2</sup>	+ 271	—
ThCl <sup>4</sup> .....	Th + 2 Cl <sup>2</sup>	+ 320·0	—
ThO <sup>2</sup> .....	Th + O <sup>2</sup>	+ 292·0	—

Verbindung	gebildet aus	Bildungswärme in kcal	
		fest	gelöst
<b>Zinn.</b>			
SnH <sup>2</sup> F <sup>6</sup> · aq .....	Sn(OH) <sup>4</sup> + HF aq	—	+ 21·0
SnCl <sup>2</sup> .....	Sn + Cl <sup>2</sup>	+ 80·8	+ 81·2
SnCl <sup>4</sup> (flüss.) .....	Sn + 2 Cl <sup>2</sup>	+ 127·3	+ 157·2
SnK <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> .....	SnCl <sup>4</sup> + 2 KCl	+ 24·2	—
SnBr <sup>2</sup> .....	Sn + 2 Br, fl.	+ 61·5	+ 59·9
SnO .....	Sn + 1/2 O <sup>2</sup>	+ 66·8	—
SnO <sup>2</sup> .....	Sn + O <sup>2</sup>	+ 138·0	—
Sn(OH) <sup>2</sup> .....	Sn + 1/2 O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup> O	+ 68·1	—
SnO(OH) <sub>2</sub> .....	Sn + O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup> O	+ 133·5	—
SnO(ONa) <sup>2</sup> .....	Sn + O <sup>2</sup> + Na <sup>2</sup> O	+ 172·6	—
<b>Blei.</b>			
PbF <sup>2</sup> .....	Pb + F <sup>2</sup>	+ 155·9	—
PbCl <sup>2</sup> .....	Pb + Cl <sup>2</sup>	+ 85·7	+ 78·9
PbBr <sup>2</sup> .....	Pb + 2 Br, fl.	+ 66·4	+ 56·4
PbJ <sup>2</sup> .....	Pb + 2 J, fest	+ 41·9	—
PbK <sup>2</sup> J <sup>4</sup> · 2 H <sup>2</sup> O ..	PbJ <sup>2</sup> + 2 KJ + 2 H <sup>2</sup> O	+ 5·5	—
Pb(N <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> .....	Pb + 3 N <sup>3</sup>	— 107·0	—
PbO .....	Pb + 1/2 O <sup>2</sup>	+ 52·7	—
Pb <sup>2</sup> O <sup>4</sup> .....	3 Pb + 2 O <sup>2</sup>	+ 172·4	—
PbO <sup>2</sup> .....	Pb + O <sup>2</sup>	+ 65·3	—
PbO(ONa) <sup>2</sup> .....	Pb + Na <sup>2</sup> O + O <sup>2</sup>	+ 102·3	—
PbS <sup>1)</sup> .....	PbO <sup>2</sup> + Na <sup>2</sup> O	+ 39·9	—
Pb(N <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> .....	Pb + S	+ 23·1	—
PbSO <sup>4</sup> .....	Pb + 3 N <sup>3</sup>	— 110·5	—
Pb(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> .....	Pb + S <sup>rh</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 216·8	—
PbCO <sup>2</sup> .....	Pb + N <sup>3</sup> + 3 O <sup>2</sup>	+ 108·1	+ 100·5
Pb(CO <sup>2</sup> · CH <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> 1)	Pb + CDiam. + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 169·5	—
PbC <sup>2</sup> O <sup>4</sup> , gef. 2)	Pb + 4 C + 3 H <sup>2</sup> + 2 O <sup>2</sup>	+ 231·1	+ 232·5
PbC <sup>2</sup> O <sup>4</sup> , gef. 3)	Pb + 2 C + 2 O <sup>2</sup>	+ 205·3	—
<b>Vanadin.</b>			
VCl <sup>4</sup> (fl.) .....	V + 2 Cl <sup>2</sup>	+ 165±4	—
VOCl <sup>3</sup> (fl.) .....	V + 1/2 O <sup>2</sup> + 3/2 Cl <sub>2</sub>	+ 200±4	—
V <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	2 V + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 302±10	—
V <sup>2</sup> O <sup>4</sup> .....	V <sup>2</sup> O <sup>3</sup> + 1/2 O <sup>2</sup>	+ 59·6	—
V <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	2 V + 5/2 O <sup>2</sup>	+ 437±7	—
<b>Niob.</b>			
Nb <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	2 Nb + 5/2 O <sup>2</sup>	463·1	—
<b>Tantal.</b>			
Ta <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	2 Ta + 5/2 O <sup>2</sup>	+ 486·0	—
<b>Antimon, Wismut s. b. d. Metalloiden, S. 348, 350.</b>			
<b>Chrom.</b>			
CrO <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> .....	CrO <sup>2</sup> · aq + 2 HCl · aq	—	+ 17·9
Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	2 Cr + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 288·9	—
CrO <sup>3</sup> .....	Cr + 3/2 O <sup>2</sup>	+ 147·9	+ 150·4

1) Gefällt. 2) Acetat. 3) Oxalat.

Verbindung	gebildet aus	Bildungswärme in kcal	
		fest	gelöst
CrO <sup>4</sup> K <sup>3</sup> .....	CrO <sup>3</sup> · aq + 2 KOH · aq	+ 30·4	+ 25·4
Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> .....	Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup> + 2 K + 2 O <sup>2</sup>	+ 226·4	+ 209·4
„ .....	2 CrO <sup>3</sup> · aq. + 2 KOH · aq	+ 43·8	+ 26·8
CrO <sup>4</sup> Na <sup>3</sup> .....	CrO <sup>3</sup> + Na <sup>2</sup> O	+ 77·4	+ 75·2
Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> Na <sup>2</sup> .....	2CrO <sup>3</sup> · aq + 2 NaOH · aq	—	+ 26·3
CrO <sup>4</sup> (NH <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> .....	CrO <sup>3</sup> · aq + 2 NH <sup>4</sup> OH · aq	+ 28·0	+ 22·2
Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> .....	2 CrO <sup>3</sup> · aq + 2 NH <sup>4</sup> OH · aq	+ 24·4	+ 12·0
Molybdän.			
MoO <sup>3</sup> .....	Mo + O <sup>3</sup>	+ 142·8	—
MoO <sup>3</sup> .....	Mo + 3/2 O <sup>3</sup>	+ 180·4	—
MoO <sup>4</sup> Na <sup>3</sup> .....	MoO <sup>3</sup> + Na <sup>2</sup> O	+ 81·9	—
„ .....	MoO <sup>3</sup> · aq + 2 NaOH, aq	—	+ 21·7
Wolfram.			
WO <sup>3</sup> .....	W + O <sup>3</sup>	+ 131·4	—
WO <sup>3</sup> .....	W + 3/2 O <sup>3</sup>	+ 195·5	—
WO <sup>4</sup> Na <sup>3</sup> .....	WO <sup>3</sup> + Na <sup>2</sup> O	+ 94·7	—
Uran.			
UCl <sup>3</sup> .....	U + 3/2 Cl <sup>2</sup>	+ 213	—
UCl <sup>4</sup> .....	U + 2 Cl <sup>3</sup>	+ 251	—
UO <sup>3</sup> .....	U + O <sup>3</sup>	+ 269·7	—
UO <sup>3</sup> .....	U + 3/2 O <sup>3</sup>	+ 294·9	—
U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> .....	3 U + 4 O <sup>3</sup>	+ 845·2	—
UO <sup>3</sup> · H <sup>2</sup> O .....	UO <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O	+ 4·96	—
UO <sup>3</sup> (NO <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> .....	UO <sup>3</sup> + 3 O <sup>3</sup> + N <sup>3</sup>	+ 67·3	—
Mangan.			
MnF <sup>2</sup> .....	Mn + F <sup>3</sup>	—	+ 206·1
MnCl <sup>2</sup> .....	Mn + Cl <sup>3</sup>	+ 112·0	+ 128·0
Mn(N <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> .....	Mn + 3 N <sup>3</sup>	— 94·0	—
MnO .....	Mn + 1/2 O <sup>3</sup>	+ 96·5	—
MnO <sup>2</sup> .....	Mn + O <sup>3</sup>	+ 123	—
Mn <sup>2</sup> O <sup>4</sup> .....	3 Mn + 2 O <sup>3</sup>	+ 345	—
Mn(OH) <sup>2</sup> .....	Mn + 1/2 O <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O	+ 94·8	—
MnO(OH) <sup>2</sup> .....	Mn + O <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O	+ 116·3	—
2 MnO <sup>4</sup> H .....	2 Mn + 4 O <sup>3</sup> + H <sup>3</sup>	—	+ 128·1
MnO <sup>4</sup> K .....	Mn + K + 2 O <sup>3</sup>	+ 194·8	+ 184·4
MnO <sup>4</sup> Na <sup>3</sup> .....	Mn + Na <sup>2</sup> O + 3/2 O <sup>3</sup>	+ 169·0	—
MnS .....	Mn + S <sub>rh</sub>	+ 62·9	—
Mn <sup>3</sup> C .....	3 Mn + C	+ 23·0	—
Mn <sup>3</sup> N <sup>3</sup> .....	5 Mn + N <sup>3</sup>	+ 57·2	—
MnSO <sup>4</sup> .....	Mn + S <sub>rh</sub> + 2 O <sup>3</sup>	+ 249·4	+ 263·2
Mn(NO <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> · 6 H <sup>2</sup> O .....	Mn + N <sup>3</sup> + 3 O <sup>3</sup> + 6 H <sup>2</sup> O	+ 153·1	+ 146·9
MnCO <sup>3</sup> .....	Mn + C + 3/2 O <sup>3</sup>	+ 219·1	—
MnSiO <sup>3</sup> .....	MnO + SiO <sup>2</sup>	+ 7·7	—
Rhenium.			
ReO <sup>3</sup> .....	Re + 3/2 O <sup>3</sup>	+ 82·5	—
Re <sup>2</sup> O <sup>7</sup> .....	2 Re + 7/2 O <sup>3</sup>	+ 297·5	—
KReO <sup>4</sup> .....	Re + K + 2 O <sup>3</sup>	+ 263·1	—
Eisen.			
FeF <sup>2</sup> .....	Fe + F <sup>3</sup>	—	+ 177·2
FeF <sup>3</sup> .....	Fe + 3/2 F <sup>3</sup>	—	+ 243·1

Verbindung	gebildet aus	Bildungswärme in kcal	
		fest	gelöst
FeCl <sup>3</sup> .....	Fe + Cl <sup>3</sup>	+ 82.1	+ 100.0
FeCl <sup>3</sup> .....	Fe + 3/2 Cl <sup>3</sup>	+ 96.0	+ 128.7
FeBr <sup>3</sup> .....	Fe + 2 Br (fl.)	—	+ 78.1
FeBr <sup>3</sup> .....	Fe + 3 Br (fl.)	—	+ 95.5
FeJ <sup>3</sup> .....	Fe + 2 J (fest)	30.1	+ 47.7
Fe(CN) <sup>6</sup> K <sup>4</sup> .....	Fe + 4 K + 6 C + 3 N <sup>3</sup>	+ 137.2	+ 125.2
Fe(CN) <sup>6</sup> K <sup>3</sup> .....	Fe + 3 K + 6 C + 3 N <sup>3</sup>	+ 41.6	+ 27.2
FeO .....	α-Fe + 1/2 O <sup>3</sup>	+ 64.6	—
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	2 α-Fe + 3/2 O <sup>3</sup>	+ 195.1	—
Fe <sup>3</sup> O <sup>4</sup> .....	3 α-Fe + 2 O <sup>3</sup>	+ 266.8	—
Fe(OH) <sup>3</sup> .....	Fe + 1/2 O <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O	+ 68.3	—
2 Fe(OH) <sup>3</sup> .....	2 Fe + 3/2 O <sup>3</sup> + 3 H <sup>2</sup> O	2 × 59.6	—
FeS .....	Fe + S <sub>rh</sub>	+ 23.1	—
FeS <sup>2</sup> .....	Fe + 2 S <sub>rh</sub>	+ 35.5	—
Fe <sup>3</sup> C .....	3 Fe + C (β - Graphit)	—	3.5
FeSO <sup>4</sup> .....	Fe + SO <sup>3</sup> + 1/2 O <sup>3</sup> + aq	—	+ 93.2
Fe <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> .....	2 Fe + 3 SO <sup>3</sup> aq + 3/2 O <sup>3</sup>	—	+ 224.9
Fe(NO <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> .....	Fe + N <sup>3</sup> + 3 O <sup>3</sup> + aq	—	+ 119.9
Fe(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> .....	Fe + 3/2 N <sup>3</sup> + 9/2 O <sup>3</sup> + aq	—	+ 158.0
FeCO <sup>3</sup> .....	Fe + C + 3/2 O <sup>3</sup>	+ 172.6	—
FeSiO <sup>3</sup> .....	Fe + Si + 3/2 O <sup>3</sup>	+ 254.6	—
Fe(CO) <sup>5</sup> .....	Fe + 5 CO	+ 55.7	—
<b>Kobalt.</b>			
CoF <sup>3</sup> .....	Co + F <sup>3</sup> + aq	+ 160.7	+ 172.8
CoCl <sup>3</sup> .....	Co + Cl <sup>3</sup>	+ 76.5	+ 94.8
CoO, kryst. ....	Co + 1/2 O <sup>3</sup>	+ 57.5	—
Co <sup>3</sup> O <sup>4</sup> .....	3 Co + 2 O <sup>3</sup>	+ 193.4	—
Co(OH) <sup>3</sup> .....	Co + 1/2 O <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O	+ 63.4	—
2 Co(OH) <sup>3</sup> .....	2 Co + 3/2 O <sup>3</sup> + 3 H <sup>2</sup> O	+ 149.4	—
CoS · xH <sup>2</sup> O .....	Co + S + xH <sup>2</sup> O	+ 19.7	—
CoSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O .....	Co + O <sup>3</sup> + SO <sup>3</sup> + 7 H <sup>2</sup> O	+ 163	—
Co(NO <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> · 6 H <sup>2</sup> O .....	Co + N <sup>3</sup> + 3 O <sup>3</sup> + 6 H <sup>2</sup> O	+ 219.3	—
<b>Nickel.</b>			
NiCl <sup>3</sup> .....	Ni + Cl <sup>3</sup>	+ 74.5	+ 93.7
NiO .....	Ni + 1/2 O <sup>3</sup>	+ 58.4	—
Ni(OH) <sup>3</sup> .....	Ni + 1/2 O <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O	+ 60.8	—
2 Ni(OH) <sup>3</sup> .....	2 Ni(OH) <sup>3</sup> + 1/2 O <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O	—	1.3
NiS · xH <sup>2</sup> O .....	Ni + S + xH <sup>2</sup> O	+ 17.4	—
Ni <sup>3</sup> C .....	3 Ni + C	—	9.2
NiSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O .....	Ni + SO <sup>3</sup> + O <sup>3</sup> + 7 H <sup>2</sup> O	+ 162.5	+ 158.3
Ni(NO <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> · 6 H <sup>2</sup> O .....	Ni + N <sup>3</sup> + 3 O <sup>3</sup> + 6 H <sup>2</sup> O	+ 120.7	+ 3.2
<b>Palladium.</b>			
PdCl <sup>3</sup> .....	Pd + Cl <sup>3</sup>	+ 40.5	—
PdK <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup> .....	Pd + Cl <sup>3</sup> + 2 KCl	+ 52.7	+ 39.0
PdK <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> .....	Pd + 2 Cl <sup>3</sup> + 2 KCl	+ 79.1	+ 64.1
Pd(CN) <sup>3</sup> .....	Pd + 2 C + N <sup>3</sup>	—	52.6
Pd(OH) <sup>3</sup> .....	Pd + 1/2 O <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O	+ 22.7	—
Pd(OH) <sup>4</sup> .....	Pd + O <sup>3</sup> + 2 H <sup>2</sup> O	+ 30.4	—
PdO .....	Pd + 1/2 O <sup>3</sup>	+ 20.4	—

Verbindung	gebildet aus	Bildungswärme in kcal	
		fest	gelöst
<b>Platin.</b>			
PtCl <sup>4</sup> .....	Pt + 2 Cl <sup>2</sup>	+ 60·4	+ 80·0
PtK <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> .....	Pt + Cl <sup>2</sup> + 2 KCl	+ 45·2	+ 33·0
PtK <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> .....	Pt + 2 Cl <sup>2</sup> + 2 KCl	+ 90·6	+ 76·9
PtNa <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> .....	Pt + 2 Cl <sup>2</sup> + 2 NaCl	+ 81·1	+ 89·6
Pt(OH) <sup>2</sup> .....	Pt + 1/2 O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup> O	+ 19·2	—
<b>Rhodium.</b>			
RhNa <sup>3</sup> Cl <sup>6</sup> .....	Rh + 3/2 Cl <sup>2</sup> + 3 NaCl	+ 74·4	+ 89·3
Rh <sup>2</sup> O .....	2 Rh + 1/2 O <sup>2</sup>	22·7	—
RhO .....	Rh + 1/2 O <sup>2</sup>	21·7	—
Rh <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	2 Rh + 3/2 O <sup>2</sup>	68·3	—
<b>Osmium.</b>			
OsO <sup>4</sup> .....	Os + 2 O <sup>2</sup>	+ 93·4	—
<b>Iridium.</b>			
IrF <sup>3</sup> (fl) .....	Ir + 3 F <sup>2</sup>	~ + 130	—
IrO <sup>2</sup> .....	Ir + O <sup>2</sup>	+ 40·1	—
<b>Ruthenium.</b>			
RuCl <sup>3</sup> .....	Ru + 3/2 Cl <sup>2</sup>	+ 63	—
RuO <sup>2</sup> .....	Ru + O <sup>2</sup>	+ 52·5	—
RuS <sup>2</sup> .....	Ru + 2 S <sub>rh</sub>	+ 42	—

### (122) Bildungswärmen intermetallischer Verbindungen.

Alle Verbindungen fest, mit Ausnahme der KNa-Legierungen; ebenso alle Ausgangsstoffe fest mit Ausnahme von Hg. In jeder Verbindung ist das stärker basische Metall vorangestellt. Die Verbindungen sind alphabetisch geordnet.

Verbindung	kcal	Verbindung	kcal	Verbindung	kcal
AlCu ....	+ 32·4	CoAl ....	+ 32	Mg <sup>2</sup> Al <sup>3</sup> ..	+ 49
Al <sup>2</sup> Cu ...	+ 23·3	Co <sup>2</sup> Al <sup>3</sup> ..	+ 86	MgCd ...	+ 9·2
Al <sup>3</sup> Cu ...	- 13·3			MgZn ...	+ 12·6
		Cu <sup>3</sup> Sb ...	+ 2·5		
CaAl <sup>3</sup> ...	+ 51	Cu <sup>3</sup> Sn ...	+ 8	NaCd <sup>2</sup> ..	+ 8·5
CaCd <sup>2</sup> ...	+ 30			NaCd <sup>3</sup> ..	+ 12·4
Ca <sup>2</sup> Mg ..	+ 43	FeAl <sup>3</sup> ...	+ 25	NaHg ...	+ 10·3
Ca <sup>2</sup> Zn ...	+ 32			NaHg <sup>2</sup> ..	+ 17·8
Ca <sup>3</sup> Zn <sup>2</sup> ..	+ 40	KHg <sup>2</sup> ...	+ 20	NaHg <sup>4</sup> ..	ca. + 20
CaZn <sup>4</sup> ...	+ 29·5	KHg <sup>3</sup> ...	ca. + 33	Na <sup>2</sup> Hg ..	+ 12·9
CaZn <sup>10</sup> ..	+ 48	KNa <sup>3</sup> (fl.)	- 2·93		
		KNa (fl.)	- 0·14	Zn <sup>2</sup> Cu ...	+ 10·4
Cd <sup>2</sup> Cu <sup>2</sup> ..	ca. + 3	K <sup>2</sup> Na (fl.)	+ 1·94	Zn <sup>2</sup> Cu <sup>2</sup> ..	+ 16
CdSb ...	+ 3	K <sup>2</sup> Na (fl.)	+ 1·16		
Cd <sup>2</sup> Sb <sup>2</sup> ..	+ 4				

**(123) Umwandlungswärmen von Elementen und Anorg.  
Verbindungen für 1 Atom (oder 1 Mol) in kcal.**

Elemente  
(alphabetisch geordnet).

Stoff	Ausgangsform	Endform	Mol. Umwandlungswärme in kcal
As (75)	amorph, braun	kryst. grau	3·3
C (12)	Diamant	amorph	— 3·3 <sup>1)</sup>
" "	"	$\alpha$ -Graphit	0·49
" "	"	$\beta$ -Graphit	0·19
Fe (55,8)	$\beta$ -Fe	$\alpha$ -Fe	0·05 bis 0·36
" "	$\gamma$ -Fe	$\beta$ -Fe	0·21 bis 0·37
" "	$\delta$ -Fe	$\gamma$ -Fe	0·10 bis 0·14
N <sup>2</sup> (28)	Gas, aktiv	Gas, inaktiv	42·5
O <sup>2</sup> (32)	Ozon, Gas	Gas, inaktiv	33·9
P (31)	weiß	„rot“ <sup>2)</sup>	3·7 bis 4·2
" "	„rot“ <sup>2)</sup>	violett	0·23 bis 0·7
S (32)	am. S, unlösl.	rhomb.	0·8
" "	monokl.	rhomb.	0·077 bei 0°
" "	"	"	0·086 bei 96°
Sb (121,8)	explosiv	gewöhnl.	2·34
Se (79,2)	glasig	metall.	1·08 (125°)
" "	rot, kryst.	"	0·18 (~ 150°)
Si (28·06)	amorph	kryst.	< 2
Sn (118·7)	grau	weiß, tetrag.	1·13
" "	weiß, tetrag.	rhomb.	0·0024 (161°)
Te (127·6)	amorph	kryst.	2·63

**Anorganische Verbindungen**

(geordnet nach den chemischen Symbolen; bei enantiotropen Umwandlungen ist in Spalte 4 der Umwandlungspunkt angegeben).

1. Stoff	2. Ausgangsform	3. Endform	4. Umwandlungswärme für 1 Mol in kcal
AgBr .....	gefällt	kryst.	3·4
AgJ .....	reg.	hexag.	1·5 bei 145°
Ag <sup>2</sup> S .....	$\beta$ -Form	$\alpha$ -Form	0·95 bei 175°
As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	amorph-glas.	regulär	2·6
" .....	prismat.	"	1·3
CaCO <sup>3</sup> .....	amorph	Calcit	1·4
" .....	Aragonit	"	0·4
CaSO <sup>4</sup> .....	lösl.	gewöhnlich	0·134
(Anhydrit)	"	"	"
CaSiO <sup>3</sup> .....	$\alpha$ -Form	$\beta$ -Form	1·2 bei 1420°
(Wollastonit)	"	"	"
CrCl <sup>3</sup> · 6 H <sup>2</sup> O .	grün, fest	violett, fest	2·66
CuO .....	bei nied. Temp. hergestellt	hoch erhitzt	2·0

<sup>1)</sup> Höchster Wert; meist niedriger.

<sup>2)</sup> Roter P ist keine definierte Form, sondern wahrscheinlich eine feste Lösung.

1. Stoff	2. Ausgangsform	3. Endform	4. Umwandlungs- wärme für 1 Mol in kcal
Cu <sup>2</sup> S .....	reg.	rhomb.	0·9 bei 91°
H <sup>2</sup> O .....	Eis I	Eis III	0·17
HgJ <sup>2</sup> .....	gelb	rot	3·0 bei 126°
HgS .....	schwarz, am.	rot, am.	0·24
.....	rot, am.	rot, kryst.	0·06
KNO <sup>3</sup> .....	rhomboed.	rhomb.	1·2 bei 128°
KOH .....	α-Form	β-Form	1·52 bei 248°
K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	α-Form	β-Form	2·6 bei 569°
NaOH .....	α-Form	β-Form	0·99 bei 299·6
NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup> .....	β-rhomb.	α-rhomb.	0·40 bei 35°
„ .....	rhomboed.	β-rhomb.	0·43 bei 84°
NO <sup>2</sup> .....	reg.	rhomboed.	0·95 bei 125°
.....	2 NO <sup>2</sup>	N <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	s. Bildungs- wärme
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	kryst.	amorph.	6·98
.....	amorph.	glasart.	4·72
PbSO <sup>4</sup> .....	α-Form	β-Form	4·1 bei 866°
SiO <sup>2</sup> .....	amorph.	Quarz	2·21
„ .....	glasig	„	2·3
„ .....	Cristoballit	„	2·0
Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	amorph.	oktaedr.	1·2
„ .....	prismat.	„	1·2
Sb <sup>2</sup> S <sup>3</sup> .....	rot, gefällt	schwarz, kr.	5·6
„ .....	lila	„	4·3
SrCO <sup>3</sup> .....	amorph.	kryst. „	1·1
ZnO .....	bei 125° her- gestellt	hoch geglüht	4·41

**(124) Umwandlungs-, Isomerisations-, Polymerisations-  
wärmern von organischen Stoffen.**

(fl = flüssig, f = fest.)

Ausgangsstoff	Endstoff	Wärmetönung in kcal
3 Acetylen .....	Benzol (Gas)	+ 162
Allozimtsäure, Sm 42° ..	Allozimtsäure, Sm 58°	ca. 0·1
„ „ „ ..	Zimtsäure	6·7
Cyanamid .....	Dicyanamid	71
„ „ „ ..	Cyanuramid	15·5
Cyanchlorid (fl.) .....	Cyanurchlorid (f.)	28·6
Cyansäure (fl.) .....	Cyanursäure (f.)	30·4
„ „ „ ..	Cyamellid (f.)	33·5
Cyansaures Ag .....	Cyanursaures Ag	5·3
„ NH <sup>4</sup> .....	Harnstoff	8·3
Sulfo-cyansaures NH <sup>4</sup> ..	Sulfoharnstoff	9·8
Erucasäure .....	Brassidinsäure	7·2
β-Glukose .....	γ-Glukose	0·67
α-Glukose .....	γ-„	0·88
„ .....	d-Fruktose	1·3
Maleinsäure .....	Fumarsäure	8·2
Nitroglycerin (Sm 7·0°)	Nitroglycerin (Sm 18°)	6·4

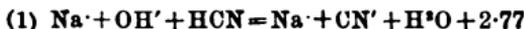
## (125) Neutralisationswärmen und Dissoziationstheorie.

Die Zahlen der folgenden Seite beziehen sich auf den Vorgang: Säure (gelöst) + Base (gelöst oder, wenn unlöslich, fest) = Salz (gelöst oder, wenn unlöslich<sup>1)</sup>, gefällt) + Wasser.

Versuchstemperatur ist „Zimmertemperatur“ (15–20°), meist etwa 18°. Die Neutralisationswärmen sind etwas von der Temperatur abhängig (vgl. die sehr genauen Messungen von Jul. Thomsen), sie steigen mit fallender, fallen mit steigender Temperatur. Die Daten stammen teils von Berthelot, teils von Thomsen her<sup>2)</sup>.

Die Verdünnungen sind in der Tabelle angegeben.

Diskussion der Werte: Ist Base und Salz löslich, so erhält man für starke Säuren (HCl, HNO<sup>3</sup>) und starke Basen (NaOH, KOH,  $\frac{1}{2}$ Ca(OH)<sup>2</sup>,  $\frac{1}{2}$ Sr(OH)<sup>2</sup>,  $\frac{1}{2}$ Ba(OH)<sup>2</sup>) fast die gleiche Neutralisationswärme (N), nämlich 13·7–13·9 kcal. Die Erklärung hierfür und für die Abweichungen bei schwachen Säuren und Basen gibt die Dissoziationstheorie. Starke Basen, Säuren und deren Salze sind in verdünnten Lösungen fast vollständig dissoziiert, so daß die Reaktion lautet: z. B.  $\text{Na} \cdot + \text{OH}' + \text{H} \cdot + \text{Cl}' = \text{Na} \cdot + \text{Cl}' + \text{H}^{\circ} + \text{N}$ , also vereinfacht  $\text{OH}' + \text{H}' = \text{H}^{\circ} + \text{N}$ , d. h. N = 13·7–13·9 kcal ist die Bildungswärme von 1 Mol Wasser aus Wasserstoff- und Hydroxylion, oder die Ionisationswärme des Wassers. Tritt bei schwachen Säuren oder Basen eine andere Neutral.-W. auf, so liegt das an der Ionisationswärme, die man nach folgendem Beispiel berechnen kann:



Subtraktion (1)–(2) ergibt:

$\text{H}' + \text{CN}' = \text{HCN} + 11 \cdot 0$ . Ist die Neutr.-W. einer schwachen Säure wenig von 13·7 verschieden, wie bei der Essigsäure, so rührt das daher, daß die Ionisationswärme sehr gering ist.

Die Ion.-W. von NH<sup>4</sup>OH ergibt sich nach obigem Schema zu 1·45 kcal, also müßte die N. von NH<sup>4</sup>OH + HCN = 13·7–1·45–11·0 = 1·3 kcal sein, wie die Tabelle ergibt.

Die Dissoziationstheorie erklärt noch eine andere, früher befremdende Erscheinung, nämlich die „Thermoneutralität“. Mischt man verdünnte Salzlösungen, so tritt, obwohl doppelte Umsetzungen stattfinden können, falls sich kein Niederschlag bildet, keine Wärmetönung auf; die Ionen sind vor wie nach dem Mischen ohne gegenseitige Beeinflussung im Schoße der Lösung. Wo keine Thermoneutralität vorhanden war, konnte man nachweisen, daß Änderungen des Assoziations- oder Dissoziationsgrades auftraten.

<sup>1)</sup> Durch a) gekennzeichnet.

<sup>2)</sup> Im allgemeinen sind Thomsons Zahlen die zuverlässigeren.

Basen	Chloride	Fluoride	Nitrate	Acetate	Formiate	Oxalate	Sulfate	Sulfide	Cyanide	Car-
	HCl in 21	HF in 21	HNO <sub>3</sub> in 21	C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sub>2</sub> in 21	CH <sup>2</sup> O <sub>2</sub> in 21	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sub>4</sub> in 41	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sup>2</sup> SO <sub>4</sub> in 21	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sup>2</sup> S in 81	HCN in 21	bonate <sup>1</sup> / <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> in 161
LiOH	13-85	16-4 a)	—	—	—	—	15-65	—	2-93	—
NaOH	13-75	16-27	13-68	13-8	13-4	14-3	15-69	3-85	2-77	10-09
KOH	13-75	16-1	13-77	13-3	13-4	14-3	15-65	3-85	2-77	10-1
NH <sup>4</sup> OH	12-27	15-2	12-32	12-0	11-9	12-7	14-08	3-1	1-8	7-95
TiOH	13-76	16-44	13-69	—	—	—	15-57	—	—	—
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Ca(OH) <sup>2</sup> )	13-95	18-15 a)	13-9	13-4	13-5	18-5 a)	15-57	3-9	3-2	9-16 a)
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> (SrOH) <sup>2</sup> )	13-82	17-73 a)	13-9	13-3	13-5	17-6 a)	15-36 a)	—	8-20	10-28 a)
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Ba(OH) <sup>2</sup> )	13-89	16-19	14-13	13-4	13-5	16-7 a)	18-45 a)	—	3-15	10-91 a)
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Mg(OH) <sup>2</sup> )	13-85	15-06 a)	13-76	—	—	—	15-61	—	1-5	8-95 a)
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Zn(OH) <sup>2</sup> )	9-94	12-55	9-92	8-9	9-1	12-5 a)	11-71	9-6 a)	8-07 a)	5-5 a)
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Cd(OH) <sup>2</sup> )	10-15	12-78	10-16	—	—	—	11-91	—	6-85	6-50 a)
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Mn(OH) <sup>2</sup> )	11-48	13-53	11-48	11-3	10-7	14-3 a)	13-24	5-1 a)	—	6-62 a)
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Fe(OH) <sup>2</sup> )	10-70	13-27	10-67	9-9	—	—	12-46	7-3 a)	—	5-0 a)
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Co(OH) <sup>2</sup> )	10-57	13-25	10-55	—	—	—	12-84	—	—	—
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Ni(OH) <sup>2</sup> )	11-29	13-84	11-27	—	—	—	13-06	—	—	—
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Cu(OH) <sup>2</sup> )	7-46	10-09	7-45	6-2	6-6	—	9-22	15-8 a)	—	—
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Pb(OH) <sup>2</sup> )	7-70	11-1 a)	8-89	6-5	6-6	12-8 a)	11-60 a)	13-8 a)	—	8-35 a)
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Ag <sup>+</sup> O	21-19 a)	7-9	5-44	4-7 a)	—	12-9 a)	7-25	27-9 a)	21-16 a)	7-09 a)
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> HgO	9-46	—	3-11	—	7-0 a)	—	1-3 a)	24-4 a)	15-37	—
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Al(OH) <sup>3</sup> )	9-32	11-7	5-9	—	—	—	10-50	—	—	—
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Fe(OH) <sup>3</sup> )	5-58	7-92	5-9	4-5	—	—	5-64	—	—	—
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Cr(OH) <sup>3</sup> )	6-87	8-89	—	—	—	—	8-22	—	—	—

<sup>1</sup>) Ca(OH)<sup>2</sup> in 25 l.    <sup>2</sup>) 1 Sr(OH)<sup>2</sup> in 10 l.    <sup>3</sup>) 1 Ba(OH)<sup>2</sup> in 6 l.    <sup>4</sup>) Bei ungelösten Basen war die Menge des Lösungswassers doppelt so groß als bei der Neutralisation gelöster Basen, also 4 l.    <sup>5</sup>) Sehr verdünnt.

(126) Hydratationswärmen.

A. Elemente und Metalloidverbindungen.

Gase.

In Spalte 1 steht das Endprodukt (fest), das sich aus dem Gas und flüssigem Wasser bildet. Um die Wärme für die Bildung aus festem Wasser zu berechnen, ist die Erstarrungswärme (1·43 kcal/1 Mol H<sup>2</sup>O) von den angegebenen Zahlen abzuziehen.

(Alphabetisch geordnet.)

BrH · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 16·9 kcal		ClH · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 14·1 kcal
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O .....	+ 15·4 "		CO <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O .....	+ 14·9 "
Cl <sup>2</sup> · 5 H <sup>2</sup> O .....	+ 14·3 "		N <sup>2</sup> O · 6 H <sup>2</sup> O .....	+ 15·0 "

Säuren und Säureanhydride.

(Alphabetisch geordnet.)

Endprodukt	Komponenten	Wärmetönung für 1 Mol in kcal
2 AsO <sup>4</sup> H <sup>3</sup> (f.) .....	As <sup>2</sup> O <sup>5</sup> (f.) + 3 H <sup>2</sup> O (fl.)	+ 6·8
2 B(OH) <sup>3</sup> (f.) .....	B <sup>2</sup> O <sup>3</sup> (f.) + 3 H <sup>2</sup> O (fl.)	+ 16·9
ClO <sup>4</sup> H · H <sup>2</sup> O (f.) .....	ClO <sup>4</sup> H (fl.) + H <sup>2</sup> O (fl.)	+ 12·6
ClO <sup>4</sup> H · 2 H <sup>2</sup> O .....	ClO <sup>4</sup> H (fl.) + 2 H <sup>2</sup> O (fl.)	+ 15·0
2 JO <sup>4</sup> H (f.) .....	J <sup>2</sup> O <sup>6</sup> (f.) + H <sup>2</sup> O (fl.)	+ 2·6
2 NO <sup>3</sup> H (f.) .....	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup> (f.) + H <sup>2</sup> O (fl.)	+ 3·4
NO <sup>3</sup> H · 2 H <sup>2</sup> O (fl.) ...	NO <sup>3</sup> H (fl.) + 2 H <sup>2</sup> O (fl.)	+ 2·3
2 PO <sup>4</sup> H (gelöst) .....	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> (f.) + H <sup>2</sup> O (fl.) + aq	+ 35·6
SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> (f.) .....	SO <sup>3</sup> (f.) + H <sup>2</sup> O (fl.)	+ 20·4
SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> · H <sup>2</sup> O (f.) .....	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> (f.) + H <sup>2</sup> O (fl.)	+ 8·8
2 Essigsäure (fl.) .....	Anhydrid (fl.) + H <sup>2</sup> O (fl.)	+ 13·1

B. Metallverbindungen.

(Gebildet aus festem Salz [Anhydrid] und flüssigem Wasser.)

(Nach dem periodischen System geordnet.)

Endprodukt	Wärmetönung in kcal	Endprodukt	Wärmetönung in kcal
LiBr · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 10·1	Na <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup> · 10 H <sup>2</sup> O .....	+ 18·0
Li <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O .....	+ 2·6	Na <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup> · 4 H <sup>2</sup> O .....	+ 9·8
		Na <sup>2</sup> HPO <sup>4</sup> · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 6·0
NaBr · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 4·5	Na <sup>2</sup> HPO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O .....	+ 17·3
NaJ · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 5·2	Na <sup>2</sup> HPO <sup>4</sup> · 12 H <sup>2</sup> O .....	+ 28·2
NaCN · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 3·9	Na <sup>4</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup> · 10 H <sup>2</sup> O .....	+ 23·5
NaOH · H <sup>2</sup> O .....	+ 3·3	Na <sup>2</sup> B <sup>4</sup> O <sup>7</sup> · 10 H <sup>2</sup> O .....	+ 36·1
Na <sup>2</sup> S · 9 H <sup>2</sup> O .....	+ 31·7	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> · H <sup>2</sup> O .....	+ 3·4
NaSH · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 5·9	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> · 7 H <sup>2</sup> O .....	+ 16·3
Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> · 10 H <sup>2</sup> O .....	+ 18·8	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> · 10 H <sup>2</sup> O .....	+ 21·8
Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O .....	+ 13·6	Na(CO <sup>3</sup> · CH <sup>3</sup> ) · 3 H <sup>2</sup> O .....	+ 8·7
Na <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>8</sup> · 5 H <sup>2</sup> O .....	+ 13·3	Na <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O .....	+ 3·9

Endprodukt	Wärme- tönung in kcal	Endprodukt	Wärme- tönung in kcal
KF · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 4·6	ZnSO <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O .....	+ 8·5
KOH · H <sup>2</sup> O .....	+ 9·0	ZnSO <sup>4</sup> · 6 H <sup>2</sup> O .....	+ 19·3
KOH · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 15·4	ZnSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O .....	+ 22·7
K <sup>2</sup> S · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 6·2	Zn(CO <sup>3</sup> · CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O	+ 5·6
K <sup>2</sup> S · 5 H <sup>2</sup> O .....	+ 15·2		
K <sup>2</sup> S <sup>4</sup> · 1/2 H <sup>2</sup> O .....	+ 2·4	CdCl <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 5·6
K <sup>2</sup> SO <sup>3</sup> · H <sup>2</sup> O .....	+ 0·3	CdBr <sup>2</sup> · 4 H <sup>2</sup> O .....	+ 6·9
K <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> · H <sup>2</sup> O .....	+ 1·2	CdSO <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O .....	+ 4·7
K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> · 1 1/2 H <sup>2</sup> O .....	+ 6·9	CdSO <sup>4</sup> · 8/3 H <sup>2</sup> O .....	+ 8·1
K <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O .....	+ 3·0		
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O .....	+ 3·5	Hg .....	—
		Al, Selt. Erden .....	—
CuCl <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 6·9		
CuBr <sup>2</sup> · 4 H <sup>2</sup> O .....	+ 9·7	Ga, In, Tl .....	—
CuSO <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O .....	+ 6·5		
CuSO <sup>4</sup> · 5 H <sup>2</sup> O .....	+ 18·6	Tl, Zr .....	—
Cu(CO <sup>3</sup> · CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · H <sup>2</sup> O	+ 1·6		
		Th(SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> · 8 H <sup>2</sup> O <sup>1)</sup> ...	+ 13·5
AgF · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 4·9	SnCl <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 5·7
		Pb(CO <sup>3</sup> · CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · 3 H <sup>2</sup> O	+ 6·9
AuCl <sup>3</sup> · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 6·1		
BeSO <sup>4</sup> · 4 H <sup>2</sup> O .....	+ 17·0	V, Nb, Ta .....	—
MgCl <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O .....	+ 33·0	Sb, Bi .....	—
MgSO <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O .....	+ 7·0		
MgSO <sup>4</sup> · 4 H <sup>2</sup> O .....	+ 16·0	CrCl <sup>3</sup> · 4 H <sup>2</sup> O .....	+ 16·6
MgSO <sup>4</sup> · 6 H <sup>2</sup> O .....	+ 20·4	CrCl <sup>3</sup> · 6 H <sup>2</sup> O <sup>2)</sup> .....	+ 18·6
MgSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O .....	+ 24·1	CrCl <sup>3</sup> · 6 H <sup>2</sup> O <sup>3)</sup> .....	+ 21·3
CaCl <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O .....	+ 21·7	Mo, W, U .....	—
CaBr <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O .....	+ 25·6		
CaJ <sup>2</sup> · 8 H <sup>2</sup> O .....	+ 25·9	MnCl <sup>2</sup> · 4 H <sup>2</sup> O .....	+ 14·5
CaO · H <sup>2</sup> O = Ca(OH) <sup>2</sup>	+ 15·6	MnSO <sup>4</sup> · 5 H <sup>2</sup> O .....	+ 13·7
(CaSO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> · H <sup>2</sup> O .....	+ 1·4	Mn(CO <sup>3</sup> · CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · 4 H <sup>2</sup> O	+ 10·7
CaSO <sup>4</sup> · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 4·6		
Ca(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · 4 H <sup>2</sup> O .....	+ 11·2	FeCl <sup>3</sup> · 4 H <sup>2</sup> O .....	+ 15·2
Ca(CO <sup>3</sup> · CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · H <sup>2</sup> O	+ 1·6	FeCl <sup>3</sup> · 6 H <sup>2</sup> O .....	+ 26·1
		FeK <sup>4</sup> (CN) <sup>6</sup> · 3 H <sup>2</sup> O ...	+ 3·3
SrCl <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 9·1		
SrCl <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O .....	+ 18·5	CoCl <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O .....	+ 21·2
Sr(OH) <sup>2</sup> · 8 H <sup>2</sup> O .....	+ 26·3		
Sr(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · 4 H <sup>2</sup> O .....	+ 7·7	NiCl <sup>2</sup> · 6 H <sup>2</sup> O .....	+ 20·3
Sr(CO <sup>3</sup> · CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · 1/2 H <sup>2</sup> O	+ 0·3		
		PtCl <sup>4</sup> · 5 H <sup>2</sup> O .....	+ 21·4
BaCl <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 7·0		
Ba(CN) <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O .....	+ 4·4		
Ba(OH) <sup>2</sup> · H <sup>2</sup> O .....	+ 3·6		
Ba(OH) <sup>2</sup> · 8 H <sup>2</sup> O .....	+ 27·5		
Ba(CO <sup>3</sup> · CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> · 3 H <sup>2</sup> O	+ 6·0		

<sup>1)</sup> Aus Th(SO<sup>4</sup>)<sup>2</sup> · 4 H<sup>2</sup>O + 4 H<sup>2</sup>O. <sup>2)</sup> Violett. <sup>3)</sup> Dunkelgrün.

### (127) Bildungswärmen organischer Stoffe.

Die Bildung organischer Stoffe aus den Elementen ist in keinem Fall kalorimetrisch zu verfolgen; man kann daher ihre Bildungswärme nur so erhalten, daß man den betreffenden organischen Stoff und die ihn aufbauenden Mengen der Elemente in den gleichen Zustand überführt und die dabei auftretenden Wärmetönungen mißt. Die Differenz der Reaktionswärmen der Komponenten und der Verbindung ( $\sum Q_{\text{Komp.}} - Q_{\text{Subst.}}$ ) ergibt dann die Bildungswärme des betr. Stoffes (Anwendung des Heßschen Gesetzes). Die einzige Reaktion, die man bei dem organischen Stoff und seinen elementaren Komponenten kalorimetrisch sicher verfolgen kann, ist die vollkommene Verbrennung zu  $\text{CO}^2$  und  $\text{H}^2\text{O}$ , eventuell noch zu  $\text{N}^2$ , wenn es sich um Stoffe handelt, die aus den „Organogenen“ C, H, O, N zusammengesetzt sind. Dabei sind als Reaktionsprodukte ausnahmslos gasf. Kohlensäure und flüssiges Wasser angenommen und man rechnet alle Verbrennungswärmen nach S. 332 auf konstanten Druck um. Enthält der betr. Stoff noch Schwefel oder Halogene, so ist genau darauf zu achten, daß man nur solche Verbrennungswerte miteinander verbindet, die sich auf die gleichen Reaktionsprodukte, z. B.  $\text{HCl}$  in verdünnter Lösung,  $\text{SO}^2$ -Gas, beziehen. Brom und Jod scheiden sich bei den Verbrennungen in elementarer Form ab; bei Brom muß man eventuell für den in der Bombe verdampften Anteil korrigieren; Fluor tritt stets in Form von verdünnter  $\text{HF}$ -Lösung auf. Da aber deren Bildungswärme aus den Elementen bis vor kurzem wenig sicher bekannt war (Berthelots Zahl war viel zu klein), so sind die früher berechneten Bildungswärmen fluorhaltiger Stoffe alle fehlerhaft. Als Differenz zweier ähnlicher Größen, von denen die Verbrennungswärme des Stoffes selten auf 1‰ genau bekannt ist, ist die Bildungswärme jedes organischen Stoffes ungenauer zu berechnen als die der meisten anorganischen Stoffe.

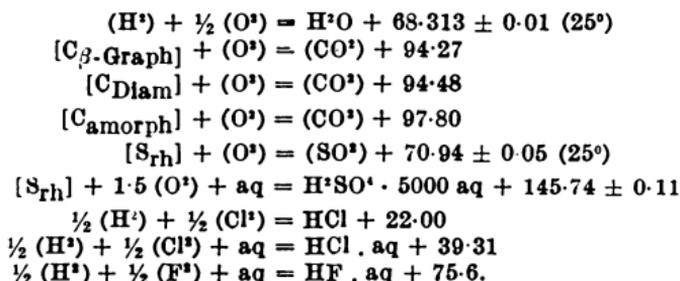
Seite 370 sind die in Frage kommenden Wärmetönungen der Elemente C, H, S, Cl und F aufgeführt. Da die Verbrennungswärme des Graphits mit der Modifikation etwas schwankt und der Begriff „amorpher Kohlenstoff“ noch unbestimmter ist, setzt man in der organischen Thermochemie die Verbrennungswärmen von Diamant oder  $\beta$ -Graphit ein. Daß bei all diesen Berechnungen nur die atomaren bzw. molekularen Verbr.-Wärmen angewendet werden dürfen, ist selbstverständlich.

In Tabelle 128 sind die Bildungswärmen, um Platz zu sparen, nicht jedesmal berechnet; um die Berechnung zu erleichtern, sind auf S. 370 Beispiele für die Berechnung gegeben.

Eichwerte für die kalorimetrische Bombe findet man (fettgedruckt) in Tab. 128.

**Zur Berechnung von Bildungswärmen organischer Stoffe  
erforderliche Reaktionswärmen bei konstantem Druck in  
kcal<sub>15</sub>/g Mol.**

(Stoffe ohne Klammern: flüssig, in [ ]: fest, in ( ): gasförmig.)



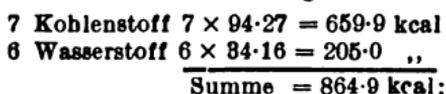
Für organische Stoffe mit nicht zuviel O und N ist die molare  
Verbrennungswärme angenähert = 52.2 · n kcal, wenn 1 Mol n  
g-Atome O braucht.

**Beispiele für die Berechnung von Bildungswärmen.**

1. Gesucht ist die Bildungswärme von Benzoesäure

$\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{COOH}$  aus  $\beta$ -Graphit, Wasserstoff und Sauerstoff.

Spezifische Verbrennungswärme bei konstantem Volumen  
6324.5 cal.; pro Mol bei konstantem Volumen 771.9 kcal, bei kon-  
stantem Druck 772.2 kcal. Verbrennungswärme der Komponenten

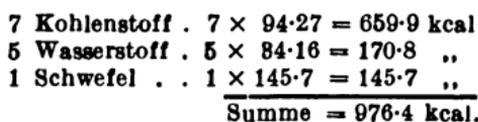


Bildungswärme = 864.9 — 772.2 = + 92.7 kcal.

2. Gesucht ist die Bildungswärme von Phenylsenföl

$\text{C}^6\text{H}^5\text{NS}$ .

Spezifische Verbrennungswärme, wobei der Schwefel verdünnte  
Schwefelsäure lieferte, 7578 cal., also pro Mol bei konstantem Volumen  
1023.0, bei konstantem Druck 1024.3 kcal. Verbrennungswärme der  
Komponenten:



Bildungswärme = 976.4 — 1024.3 = — 47.9 kcal.

3. Gesucht ist die Bildungswärme von o-Chlorbenzoesäure

$\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{COOH}$ .

Verbrennungsprodukt war verdünnte Salzsäure; man darf daher  
nur die Verbrennungswärme von vier Wasserstoffatomen zu Wasser  
einsetzen, da ein Atom Wasserstoff HCl geliefert hat.

7 Kohlenstoff .  $7 \times 94.27 = 659.9$  kcal  
 4 Wasserstoff .  $4 \times 34.16 = 136.6$  „  
 1 Chlor . . . .  $1 \times 39.31 = 39.3$  „  
 Summe = 835.8 kcal.

Da die molare Verbrennungswärme bei konstant. Druck 734.5 kcal beträgt, ist die Bildungswärme + 101.3 kcal.

4. Acetylen  $C^2H^2$  gibt bei der Verbrennung (konstant. Druck) pro Mol 312.4 kcal.

Die Verbrennungswärme von  $2C + 2H$  ist  $188.54 + 68.31 = 256.8$ , die Bildungswärme also  $256.8 - 312.4 = -55.6$  kcal.

Direkt wurde die Zersetzungswärme zu + 58.9 kcal gefunden, doch ist der dabei entstehende Acetylenruß von  $\beta$ -Graphit verschieden (Atomare Verbrennungswärme 94.62 statt 94.27; mit diesem Wert ergibt sich die Bildungswärme zu - 54.8).

### (128) Spezifische und molare Verbrennungswärmen organischer Stoffe (letztere bei konst. Druck <sup>1)</sup>.)

Stoff <sup>1)</sup>	Formel	Verbrennungswärmen	
		cal/g	kcal/Mol
Kohlenwasserstoffe.			
Methan (G)	$CH^4$	13270	212.8
Aethan (G)	$C^2H^6$	12348*	372.8
Aethylen (G)	$C^2H^4$	12307	345.8
Acetylen (G)	$C^2H^2$	11970	312.4
Propan (G)	$C^3H^8$	12028*	530.6
Propylen (G)	$C^3H^6$	11732*	492.7
i-Butan (G)	$C^4H^{10}$	11848*	687.9
n-Pentan (G)	$C^5H^{12}$	11619	845.3
Benzol } O	$C^6H^6$	11551	834.6
Toluol } .	$C^7H^8$	10026	783.4
Naphthalin } .	$C^{10}H^8$	10166	938.2
Diphenyl } .	$C^{10}H^{12}$	9603	1229.7 <sup>2)</sup>
Fluoren } $\diamond$	$C^{12}H^{10}$	9693	1494.9
Anthracen } .	$C^{14}H^{10}$	9544	1586.5
Phenanthren } .	$C^{14}H^{10}$	9510	1695.1
Cyclopentan } .	$C^5H^{10}$	9506	1694.2
Cyclohexan } .	$C^6H^{12}$	11175	784.6
Dekahydronaphthalin } O	$C^{10}H^{16}$	11139	938.5
Limonen } .	$C^{10}H^{16}$	10868	1503.9
d- $\alpha$ -Pinen } .	„	10810	1473.2
		10860	1480.7

<sup>1)</sup> G = Gas; O = flüssig;  $\diamond$  = fest, \* = b. konst. Druck.

<sup>2)</sup> Eichwert für die kalorimetrische Bombe.

Stoff <sup>1)</sup>	Formel	Verbrennungswärmen	
		cal/g	kcal/Mol
<b>Alkohole.</b>			
Methylalkohol	$C^2H^4O$	5365	172.1
Aethylalkohol	$C^4H^8O$	7140	329.4
Aethylenglykol	$C^2H^4O^2$	4544	282.2
Glycerin	$C^3H^6O^3$	4917*	397.4
Erythrit	$C^4H^8O^4$	4182	504.8
d-Mannit	$C^6H^{12}O^6$	8998	728.3
Dulcit		8978	724.4
Phenol	$C^6H^6O$	7787	733.0
Brenzkatechin	$C^6H^6O^2$	6221	684.9
Resorcin	$C^6H^6O^2$	6210	683.7
Hydrochinon		6209	683.6
Cyclohexanol O	$C^6H^{12}O$	8892	891.5
Menthol $\diamond$	$C^{10}H^{20}O$	9674*	1510.7
Borneol O	$C^{10}H^{18}O$	9504	1467.3
<b>Aether.</b>			
Diäthyläther (G)	$C^4H^{10}O$	8921*	660.9
O		8805	852.3
$\alpha$ -Methylglucosid $\diamond$ (V)	$C^6H^{12}O^6$	4339	842.5
<b>Aldehyde und Ketone.</b>			
Formaldehyd (G)	$CH^2O$	4467*	134.1
Acetaldehyd O	$C^2H^4O$	6323	278.6
Aceton (G)	$C^3H^6O$	7556*	437.3
Methyläthylketon O	$C^4H^8O$	8079	583.1
Chinon $\diamond$	$C^6H^4O^2$	6075	656.6
Benzaldehyd	$C^7H^6O$	7941*	842.1
Salicylaldehyd } O	$C^7H^6O^2$	6527	797.0
Acetophenon $\diamond$	$C^8H^8O$	8230	989.0
Zimtaldehyd O	$C^9H^8O$	8424	1113.4
Benzophenon $\diamond$	$C^{10}H^{10}O$	8555	1558.1
Anthrachinon	$C^{14}H^8O^2$	7423	1545.0
Phenanthrenchinon	„	7420	1544.4
<b>Kohlehydrate (fest).</b>			
Arabinose	$C^5H^{10}O^5$	3731	559.9
Xylose	„	3785	560.5
Rhamnose anh.	$C^6H^{12}O^5$	4379	718.6
d-Glucose	$C^6H^{12}O^6$	3743	674.0
d-Fructose	„	3755	676.3
Galaktose	„	3722	670.2
Rohrzucker	$C^{12}H^{22}O^{11}$	3949	1351.3
Milchzucker anh.	„	3948	1350.9
Maltose	„	3949	1351.3
<b>Polysaccharide (fest).</b>			
Stärke	4183	Glykogen	4188
Inulin	4190	Cellulose	4185

<sup>1)</sup> G = Gas; O = flüssig;  $\diamond$  = fest; \* = b. konst. Druck.

Stoff <sup>1)</sup>	Formel	Verbrennungswärmen	
		cal/g	kcal/Mol
<b>Säuren.</b>			
Amelnsensäure } O	CH <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	1366	62.9
Essigsäure } O	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>3</sup>	3450	207.1
Glykolsäure } O	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>3</sup>	2197	166.8
Milchsäure } O	C <sup>3</sup> H <sup>4</sup> O <sup>3</sup>	3619	325.9
β-Oxybuttersäure } O	C <sup>4</sup> H <sup>6</sup> O <sup>3</sup>	4693*	488.4
Palmitinsäure } O	C <sup>16</sup> H <sup>32</sup> O <sup>3</sup>	9353	2400.8
Stearinsäure } O	C <sup>18</sup> H <sup>36</sup> O <sup>3</sup>	9532	2714.5
Ölsäure O	C <sup>18</sup> H <sup>34</sup> O <sup>3</sup>	9495	2684.5
Oxalsäure } O (V)	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	678.0	60.1
Malonsäure } O (V)	C <sup>3</sup> H <sup>4</sup> O <sup>4</sup>	1991.3	206.5
Mesoxalsäure } O (V)	C <sup>3</sup> H <sup>4</sup> O <sup>4</sup>	952	128.3
l-Apfelsäure } O (V)	C <sup>4</sup> H <sup>6</sup> O <sup>4</sup>	2391	320.1
d-Weinsäure } O (V)	C <sup>4</sup> H <sup>6</sup> O <sup>4</sup>	1840.8	275.3
Fumarsäure } O (V)	C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>4</sup>	2765	320.3
Maleinsäure } O (V)	C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>4</sup>	2818	326.4
Benzoesäure } O (V)	C <sup>7</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup>	6324	772.1 <sup>2)</sup>
Salicylsäure } O (V)	C <sup>7</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup>	5235	722.7 <sup>2)</sup>
Zimtsäure } O (V)	C <sup>9</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup>	7030	1041.4
o-Phthalsäure } O (V)	C <sup>8</sup> H <sup>6</sup> O <sup>4</sup>	4651	772.0
Iso-Phthalsäure } O (V)	"	4630	768.5
Terephthalsäure } O (V)	"	4646	771.2
d-Camphersäure } O (V)	C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O <sup>4</sup>	6215	1245.0
<b>Amine, Amide und Aminosäuren.</b>			
Methylamin (G)	CH <sup>3</sup> N	8333*	258.8
Harnstoff O	CH <sup>2</sup> ON <sup>2</sup>	2532	151.7
Aethylamin (G)	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> N	9238*	415.7
Glykokoll O	C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> N	3129	234.7
Sarkosin O	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> O <sup>2</sup> N	4506	401.5
Alanin O	"	4373	389.7
Pyrrol O	C <sup>4</sup> H <sup>7</sup> N	8472	568.4
Asparaginsäure } O	C <sup>4</sup> H <sup>7</sup> O <sup>2</sup> N	2899	385.3
Asparagin } O	C <sup>4</sup> H <sup>9</sup> O <sup>2</sup> N <sup>2</sup>	3514	463.8
Kreatin, anh. } O	C <sup>4</sup> H <sup>9</sup> O <sup>2</sup> N <sup>2</sup>	4275	560.4
Pyridin O	C <sup>5</sup> H <sup>5</sup> N	8414	665.5
Xanthin } O	C <sup>5</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> N <sup>4</sup>	3395	515.1
Harnsäure } O	C <sup>5</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> N <sup>4</sup>	2750	460.7
Guanin } O	C <sup>5</sup> H <sup>5</sup> O <sup>2</sup> N <sup>5</sup>	3892	587.0
Anilin O	C <sup>6</sup> H <sup>7</sup> N	8714	811.7
Tyrosin } O	C <sup>9</sup> H <sup>9</sup> O <sup>2</sup> N	5916	1071.8
Hippursäure } O	C <sup>9</sup> H <sup>9</sup> O <sup>2</sup> N	5658	1013.4
<b>Schwefelverbindungen (beiden mit † bezeichneten Verbindungen war das Verbrennungsprodukt verd. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, bei den andern SO<sup>2</sup>-Gas).</b>			
Methylmercaptan (G)	CH <sup>3</sup> S	6225*	298.8
Thioharnstoff O	CH <sup>2</sup> N <sup>2</sup> S	4499†	342.8
Aethylmercaptan (G)	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> S	7312*	453.8
Taurin O	C <sup>2</sup> H <sup>7</sup> O <sup>2</sup> N <sup>2</sup> S	3058†	382.9
Allylsenföhl O	C <sup>3</sup> H <sup>5</sup> S	7386†	732.5
Thiophen } O	C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> S	7970†	670.5
Cystin O	C <sup>4</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup> N <sup>2</sup> S <sup>2</sup>	4187†*	993.9

<sup>1)</sup> G = Gas; O = flüssig; O = fest; \* = b. konst. Druck.

<sup>2)</sup> Eichwert für die kalorimetrische Bombe.

## (129) Verbrennungswärme von Heizmaterialien.

(Nach Aufhäuser, Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Ergänzungsband 1927.)

Die angegebenen Verbrennungswärmen, „Oberer Heizwert“ in kcal/1 kg beziehen sich auf die Bildung von gasförmiger CO<sup>2</sup> und flüssigem Wasser, gasförmigem N<sup>2</sup> und verdünnter Schwefelsäure.

### Feste Brennstoffe.

(Weitere Zahlenwerte findet man Bd. II, S. 437 und 443.)

	Wasser %	Asche %	Flüchtige Bestand- teile ohne Wasser %	Oberer Heizwert kcal/1 kg	
				des rohen Stoffes	des wasser- u. asche- fr. Stoffes
<i>Holz und andere Pflanzenstoffe</i>					
Brennholz, lufttrocken	10—15	0·5	76—72	4290/4050	4800
Stubbenholz, harzh.	12·0	0·5	80·0	5080	5800
Holzkohle	4·0	3·0	14·0	7260	7820
„	8·0	2·0	17·5	7010	7790
Fasertorf, hell	18·0	2·5	56·0	4180	5270
Brenntorf, dunkel	25·0	5·5	46·0	3860	5550
Torfkoks	4·5	3·5	7·5	7550	8220
<i>Braunkohlen</i>					
Braunkohle, ält. böhm.	16·0	4·0	39·5	6090	7630
„ „ „	18·0	3·5	40·0	6100	7780
„ „ „	25·0	5·0	40·0	5080	7250
„ „ „	30·0	8·0	28·5	4340	7000
Braunkohle, jüngere deutsche					
Bez. Halle, hochblu- minös	50	5·0—7·0	28—27	3310/3160	7360
Sachsen-Anhalt, Lign.	50	6—7	25—27	2980/2900	6770
Niederlausitz, Lignit	50	3—4	24—25	2920/2850	6200
Oberhessen, Lignit	50	10·0	25	2700	6700
<i>Braunkohlen- Briketts</i>					
Sachsen-Anhalt	12—14	8—10	50—48	5640/5350	7050
Niederlausitz	10—13	7—10	46—42	5150/4770	6200
Grudekoks	5—10	15—20	14—12	6360/5570	7965

	Wasser %	Asche %	Flüchtige Bestand- teile ohne Wasser %	Oberer Heizwert kcal/1 kg	
				des rohen Stoffes	des wasser- u. asche- fr. Stoffes
<b>Steinkohlen und Anthracite</b>					
Saarkohle	1-3	6-12	36-34	7640/6970	8210
Sinterkohle, Schles.	4-7	5-10	37-34	7100/6480	7820
Westhartley, Dampfk.	3-6	6-10	34-31	7500/6940	8260
Gasflammk., O.-Schl.	3-5	5-10	29-26	7700/7120	8375
„ Ruhr	2-4	5-8	31-29	7930/7500	8530
Fettkohle (Kokskohle) Ruhr	1-3	4-8	23-21	8250/7730	8680
Magerkohle, Ruhr	0,5-2	3-5	14-12	8400/8100	8700
Anthracit	0,5-1	2-4	9-8	8580/8270	8720
<b>Koks und Steinkohlenbriketts</b>					
Westf. Hüttenkoks	0,5-1,5	7-10	—	7450/7120	8050
Retortengaskoks	5-10	10-14	1-1,5	6800/6080	7990
Halbkoks	2-4	11-16	16-14	6920/6200	7950
Mag. Westf. Stückbrik.	0,5-1,2	8-10	17-16	7650/7850	8600
Langfl. Stückbrikett (Schles.)	2-3	6-12	30-28	7550/6960	8200
Anthracit. Eiformbrik.	1	9-11	12-13	7830/7650	8700

**Flüssige Brennstoffe.**

<b>Erdölprodukte</b>		
Leichtbenzin . . . . .	0-700	11400
Mittelbenzin . . . . .	0-725	11050
Gasöl für Dieselmotore . . . .	0-870-0-885	10875/10700
Heizöle verschied. Herkunft . .	0-96-0-90	10180/10400
<b>Steinkohlenteerprodukte</b>		
Motorenbenzol . . . . .	0-885	10050
Steinkohlenteeröl, leicht . . . .	1-040	9530
„ schwer . . . . .	1-090	9350
<b>Braunkohlenteerprodukte</b>		
Paraffinöl, wasserhell . . . . .	—	11000
„ f. Dieselmotore (Gelböl) . . . . .	0-910/0-945	10250/9950
<b>Spiritus</b>		
95%, denaturiert . . . . .	0-810	6710
90%, „ . . . . .	0-823	6350
85%, „ . . . . .	0-835	6000

**Gasförmige Brennstoffe.**

Siehe Teil II, S. 436 und 450.

Verbrennungswärmen von Nahrungsmitteln, Eiweiß u. a. s.  
Physiologische Chemie, Teil II, S. 712.

## 20. Optik.

### Spektroskopie.

#### A. Theorie der Spektren.

Von E. Rabinowitsch.

#### I. Allgemeines.

##### (1) Lichtwelle und Lichtquant.

Die Lichterscheinungen werden teilweise mit Hilfe der Vorstellung von Lichtwellen, teilweise mit Hilfe der Vorstellung von Lichtteilchen (Photonen oder Lichtquanten) beschrieben.

**A. Lichtwelle.** Die Lichtwelle ist eine sich wellenförmig ausbreitende Zustandsänderung des elektromagnetischen Feldes, die durch eine bestimmte Fortpflanzungsgeschwindigkeit (Phasengeschwindigkeit), Wellenlänge und Intensität charakterisiert ist. Die Lichtgeschwindigkeit  $v$  ist im Vakuum für alle Lichtarten die gleiche:

$$v_{\text{vak}} = c = 2.99796 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec} \approx 300\,000 \text{ km/sec.}$$

In materiellen Medien beträgt die Lichtgeschwindigkeit:

$$v = c/n \quad (n = \text{Brechungsindex}) \quad (1)$$

und ist von der Wellenlänge abhängig.

Die Lichtarten unterscheiden sich nach der Wellenlänge  $\lambda$ , die z. B. durch Beugung an Gittern bestimmt werden kann. Statt der Wellenlänge kann auch die Frequenz:

$$\nu_s = v/\lambda \quad (\text{Dimension sec}^{-1}) \quad (2)$$

angegeben werden. In der Spektroskopie wird meist statt dessen die Wellenzahl  $\nu_\omega$  angegeben (Zahl der Wellen auf 1 cm Lichtweg):

$$\nu_\omega = \nu_s/v = 1/\lambda \quad (\text{Dimension cm}^{-1}). \quad (3)$$

Leider pflegt man  $\nu_s$  und  $\nu_\omega$  ohne Unterschied einfach mit  $\nu$  zu bezeichnen.

Die Größen  $v$ ,  $\lambda$  und  $\nu_\omega$  sind vom Medium abhängig,  $\nu_s$  ist die eigentliche Konstante der Lichtart. Man gibt  $\lambda$  meist bezogen auf Luft unter Normalbedingungen an.

Die Intensität der Lichtwelle wird durch das Quadrat ihrer Schwingungsamplitude bestimmt.

**B. Lichtquant.** In der Korpuskulartheorie wird das Licht als ein Schwarm von Lichtquanten beschrieben, die durch eine bestimmte Energie  $\varepsilon$  charakterisiert sind. Man kennt die Lichtquanten nur im bewegten Zustand (im Vakuum stets mit der Geschwindigkeit  $c$ ). Die Energie  $\varepsilon$  kann z. B. durch Beobachtung des Photoeffekts (Befreiung von Elektronen aus Metalloberflächen durch Bestrahlung) bestimmt werden. Es zeigt sich, daß sie der Frequenz  $\nu_s$ , die das betreffende Licht nach der Wellentheorie besitzt, proportional ist:

$$\varepsilon = h \nu_s = hc \nu_\omega; \quad h = 6.55 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec.} \quad (4)$$

Die universelle Konstante  $h$  hat die Dimension Energie  $\times$  Zeit („Plancksches Wirkungsquantum“). Dieser Energie entsprechen, nach Einstein, eine Masse  $m$  und ein Impuls  $p$ :

$$m = \varepsilon/c^2 = h \nu_\omega/c = h/\lambda c, \quad (5)$$

$$p = mc = h \nu_\omega = h/\lambda. \quad (6)$$

Die Intensität des Lichtes wird in der Korpuskulartheorie durch die Anzahl der pro Sekunde auf die Einheit der Oberfläche auffallenden Quanten bestimmt.

### (2) Arten und Quellen der Strahlung.

Die bis jetzt bekannten elektromagnetischen Strahlungen haben Wellenlängen zwischen  $10^{-11}$  und  $10^4$  cm (Wellenzahlen zwischen  $10^{11}$  und  $10^{-4}$  cm $^{-1}$  und Frequenzen zwischen  $3 \cdot 10^{21}$  und  $3 \cdot 10^6$  sec $^{-1}$ ). Die Einteilung des Spektrums in diesen Grenzen ist aus der (nach logarithmischer Skala gezeichneten) Fig. 1 ersichtlich.

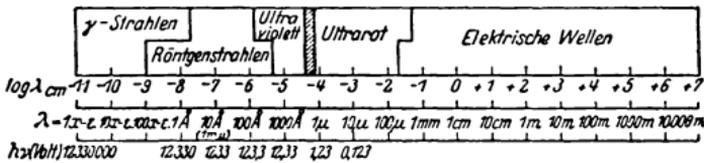


Fig. 1

Der schraffierte Streifen ist das sichtbare Spektrum. Zwischen den einzelnen Gebieten bestehen jetzt keine Lücken mehr; vielmehr findet sogar eine teilweise Überschneidung statt. Bei der Angabe der Wellenlängen werden folgende spezielle Einheiten benutzt:

$$1 \text{ cm} = 1 \cdot 10^6 \mu = 1 \cdot 10^7 \text{ m} \mu = 1 \cdot 10^8 \text{ \AA} \text{ngström-Einh.} = 1 \cdot 10^{11} \text{ X-Einh.}$$

Die untere Skala in Fig. 1 gibt die Energiequanten an. Sie können in beliebigen Energieeinheiten gemessen werden. Üblich sind Angaben in Elektronenvolt; oft gibt man einfach die nach (4) zugehörige Wellenzahl an. Es gilt:

$$1 \text{ Elektronen-Volt entspricht } 1,591 \cdot 10^{-18} \text{ erg oder } 8110 \text{ cm}^{-1}.$$

Die in Fig. 1 gegebene Einteilung des Spektrums beruht teilweise auf Unterschieden in den Nachweis- und Untersuchungsmethoden, hauptsächlich aber auf der Verschiedenheit des Ursprungs.

a) Das kurzwellige Ende nehmen die Strahlen ein, die von den Atomkernen emittiert werden (natürliche oder künstliche  $\gamma$ -Strahlen).

b) Dann folgen die Strahlungen der äußeren Elektronenhülle der freien Atome und Moleküle. Sie zerfallen in das Gebiet der Röntgenstrahlen und das optische Gebiet; letzteres umfaßt das Ultraviolett, das sichtbare Spektrum, zum Teil auch das Ultraschall. Röntgenstrahlen stammen aus den inneren, kernnahen Teilen der Elektronenhülle, das optische Licht aus ihrem äußeren Teil.

c) Die wichtigsten ultraroten Strahlungen entstehen durch Schwingungen (oder Rotationen) von Atomen oder Ionen in Molekülen oder Kristallen.

d) Die längsten elektromagnetischen Strahlungen werden durch Schwingungen von freien Elektronen in Entladungsröhren, Funkenstrecken und Stromkreisen erzeugt.

Neben den unter a—d aufgezählten Quellen von mehr oder weniger monochromatischen Strahlungen gibt es noch „chaotische“ lichterzeugende Vorgänge, bei denen ausgedehnte Spektralbereiche auf einmal ausgestrahlt werden. (Temperaturstrahlung fester Körper, Röntgenbremsstrahlung usw.)

### (3) Entstehung der Spektrallinien und Banden.

Dem Dualismus Lichtwelle-Lichtquant entspricht auch eine dualistische Vorstellung von der Entstehung und Absorption des Lichtes durch die Materie. Das reine Wellenbild ergibt sich durch Kombination der Wellentheorie des Lichtes mit der Wellentheorie der Materie. Während ein Atom in einem stationären Zustand (vgl. S. 8) mit der Energie  $W$  nach der Wellentheorie durch eine stehende Materiewelle mit einer bestimmten Frequenz  $\nu = W/h$  beschrieben wird, entspricht ein strahlendes oder absorbierendes Atom einer Superposition von zwei solchen Wellen, mit den Frequenzen  $\nu_1 = W_1/h$  und  $\nu_2 = W_2/h$ , die zur Ausbildung einer Schwebung mit der Frequenz  $\nu = \nu_1 - \nu_2 = (W_1 - W_2)/h$  führt. Im Rhythmus dieser Schwebung ändert sich auch das Dipolmoment des Atoms, und ruft die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle mit der Frequenz  $\nu$  hervor — genau wie eine mechanische Schwingung akustische Wellen gleicher Frequenz in der umgebenden Luft erzeugt.

Das Korpuskularbild der Absorption lautet dagegen: In einem bestimmten Augenblick wird ein Atom von einem Lichtquant  $h\nu$  getroffen, und geht dabei sprunghaft aus einem stationären Zustand mit der Energie  $W_1$  in einen solchen mit der Energie  $W_2 = W_1 + h\nu$  über. Die Emission erfolgt, indem das Atom, nachdem es eine gewisse Zeit in einem angeregten Zustand verweilt hat, sprunghaft in einen energetisch tieferen Zustand zurückkehrt.

Das Spektrum des Atoms setzt sich demnach aus Spektrallinien zusammen, deren Frequenzen (bzw. Wellenzahlen) allen möglichen Kombinationen aus den Frequenzen (bzw. Wellenzahlen) der Elektronenwellen der stationären Zustände, deren Energiequanten — den Energiedifferenzen zwischen diesen Zuständen entsprechen:

$$\nu_{\omega} = T_1 - T_2 \quad (T_1 = W_1/h), \quad (7)$$

$$h\nu_{\omega} = W_1 - W_2 \text{ (Bohrsche Frequenzbedingung).}$$

Die Größen  $T$  nennt man „Spektralterm“.

Außer durch ihre Frequenz, werden die Linien durch ihre relative Intensität charakterisiert. Diese bestimmt sich aus der Amplitude der Dipolschwebung, die wiederum von den Eigenschaften der beiden beteiligten Elektronenwellen abhängt und bestimmt werden kann, wenn man die entsprechenden Wellenfunktionen ( $\psi$ -Funktionen) kennt.

Jede Linie hat eine gewisse „natürliche“ Breite. Diese wird dadurch hervorgerufen, daß die Amplitude der Schwebung mit der Zeit abnimmt. Eine gedämpfte Schwingung ist aber niemals streng monochromatisch. Derselbe Sachverhalt stellt sich in der Sprache der Korpuskulartheorie und der Ungenauigkeitsrelation folgendermaßen dar: Da die Lebensdauer des angeregten Zustandes durch die Anregung und Ausstrahlung begrenzt wird und dieser somit nicht „ewig“ ist, kann seine Energie  $W_1$  nicht genau definiert sein; dementsprechend ist nach (7) auch die Größe des emittierten Quants nicht genau angebar.

Wenn eine Reihe von Zuständen eines atomaren Systems nur sehr wenig verschiedene Energien besitzt — wie dies bei Molekülen der Fall ist, die sich nur durch Rotationsfrequenzen unterscheiden — so gibt sie Anlaß zur Entstehung von Gruppen von sehr eng benachbarten Linien, die man Banden nennt. Außer diesen „Banden mit Feinstruktur“ gibt es noch wahre kontinuierliche Banden, bei denen der eine Zustand in (7) eine kontinuierlich veränderbare Energie besitzt. Dies kommt vor, wenn das strahlende (oder absorbierende) System in zwei Teile zerfällt, die beliebige relative kinetische Energie besitzen können. Beispiele sind: ein Atom, das durch Lichtabsorption ionisiert oder ein Molekül, das durch Licht dissoziiert wird.

## II. Atomspektren<sup>1)</sup>.

### (4) Graphische Darstellung der Atomspektren; Termsymbolik.

Nach der Frequenzbedingung (7) wird die Mannigfaltigkeit der Spektrallinien auf eine (viel kleinere) Mannigfaltigkeit von Spektraltermen zurückgeführt. Wenn eine solche „Terminanalyse“ gelungen ist, läßt sich das Spektrum in einer sehr übersichtlichen Weise graphisch darstellen. Die Terme werden nach Maßgabe ihrer Größe als horizontale Linien in ein Diagramm eingetragen und die Spektrallinien durch senkrechte Verbindungslinien (oder Pfeile) zwischen den Termhorizontalen veranschaulicht; die Länge dieser Pfeile stellt ein Maß für die Wellenzahlen der Linien dar. Fig. 2 gibt als besonders einfaches Beispiel ein solches „Termschema“ des Wasserstoff-Atomspektrums wieder. (Auf die Bedeutung des Nullpunktes der Termzählung kommen wir im Abschnitt „Seriengesetze“ zu sprechen.)

Oft will man im Termschema zum Ausdruck bringen, daß sich die Terme zu besonderen Gruppen (sog. Serien) zusammenfassen

<sup>1)</sup> F. Hund, Linienspektren und Periodisches System (Berlin: Julius Springer 1927); W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren (Berlin: Julius Springer 1928); E. Rabinowitsch und E. Thilo, Periodisches System, Geschichte und Theorie (Stuttgart: F. Enke 1930); L. Pauling und S. Goudsmit, The Structure of line spectra (McGraw Hill Book Co., New York and London 1930); R. F. Bacher and S. Goudsmit, Atomic Energy States (McGraw Hill Book Co., New York and London, 1932); H. Kuhn, „Atomspektren“, in Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, Bd. 1 (Leipzig: Akad. Verlagsges. 1934); G. Herzberg, Atomspektren und Periodisches System (Th. Steinkopff, Dresden 1936).

lassen. Man trägt dann die Terme jeder Serie in eine besondere Kolonne des Diagramms ein. Fig. 3 gibt als Beispiel das Termschema des Li-Atoms.

Zur Unterscheidung der Terme hat sich eine besondere Symbolik ausgebildet. Die Symbole lassen die Quantenzahlen erkennen, durch die der entsprechende Atomzustand in der Quantentheorie des Atombaus charakterisiert ist. Wegen ihres halbempirischen Ursprungs sind die Symbole nicht so rationell, wie man es wünschen möchte; sie haben sich aber allgemein eingebürgert.

Im Artikel „Atombau“ (S. 38) wird gezeigt, daß sich jedes Elektron im Atom durch zwei ganze „Quantenzahlen“ charakterisieren läßt, die Hauptquantenzahl  $n$  und die Nebenquantenzahl  $l$ ; außerdem wird der Zustand des gesamten Atoms durch die drei Quantenzahlen  $S$  (Gesamtelektronendrehimpuls, halb- oder ganzzahlig),  $L$  (Gesamtdrehimpuls aller Elektronen um den Kern, ganzzahlig) und  $J$  (Gesamtdrehimpuls des Atoms, d. h. Resultierende aus  $S$  und  $L$ , halb- oder ganzzahlig) beschrieben. Ein vollständiges Termsymbol müßte die Quantenzahlen  $n$  und  $l$  aller einzelnen

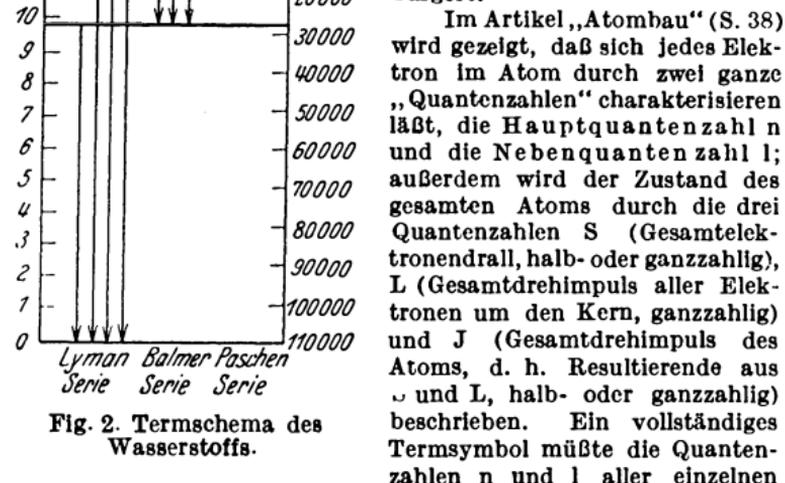


Fig. 2. Termschema des Wasserstoffs.

Elektronen und die Quantenzahlen  $S$ ,  $L$  und  $J$  des gesamten Atoms umfassen.

Aus historischen Gründen hat sich folgende Schreibweise ausgebildet: Die Quantenzahlen  $l$  und  $L$  werden durch Buchstaben nach einem bestimmten Schlüssel ersetzt:

	s	p	d	f	g	h	...
$l = 0$	1	2	3	4	5	...	
	S	P	D	F	G	H	...
$L = 0$	1	2	3	4	5	...	

Die Quantenzahl  $S$  wird nicht als solche angegeben, sondern durch die Zahl  $R = 2S + 1$  ersetzt, die man die „Termmultiplizität“ nennt. (Vgl. Abschnitt „Multiplette“.) Die übliche Anordnung der Termsymbole ist:

$$n_1 l_1, n_2 l_2, \dots R_L J.$$

Wenn mehrere Elektronen gleiche Zahlen  $n$  und  $l$  haben, schreibt man sie nicht einzeln aus, sondern deutet ihre Anzahl durch einen oberen Index an. So lautet z. B. das Symbol des He-Atoms in seinem Grundzustand:  $1s^2 \cdot ^1S_0$ , und bedeutet, daß das Atom zwei „1s-Elektronen“ ( $n = 1, l = 0$ ) enthält, die so angeordnet sind, daß sie die Resultierenden  $S = 0$  ( $R = 2S + 1 = 1$ ) und  $J = 0$  ergeben.

Bei Atomen mit viel Elektronen werden die vollständigen Symbole sehr lang. Man kürzt ab, indem man alle Elektronen fortläßt, die abgeschlossenen Schalen und Gruppen angehören und an dem Vorgang der Lichtemission oder Absorption nicht direkt beteiligt sind. So schreibt man z. B. für den Grundterm des Fe kurz  $3d^6 4s^1 \cdot ^4D_1$ .

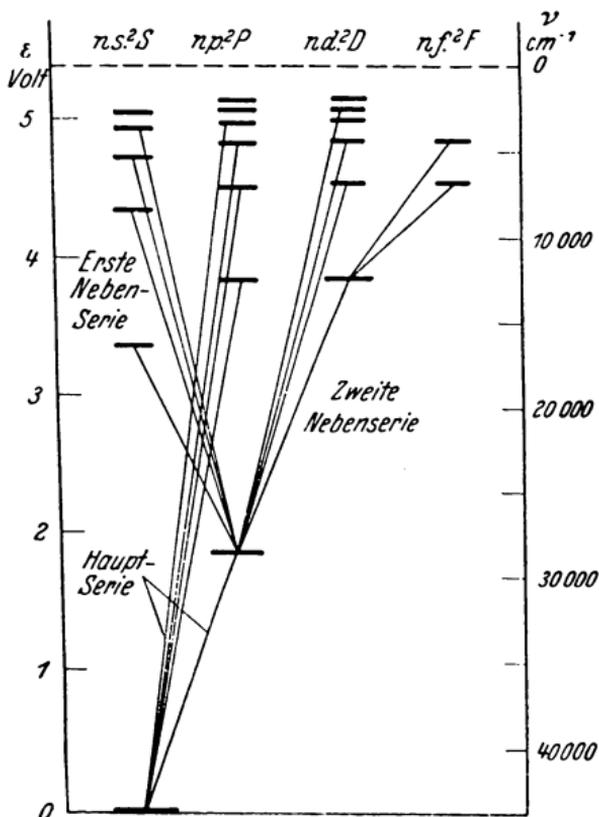


Fig. 3. Termschema des Lithiums.

Die Symbole der Spektrallinien entstehen nach (7) aus denen der beteiligten Terme; so stellt man z. B. die beiden gelben Na-Linien durch die Symbole dar:

$$3s \ ^2S_{1/2} - 3p \ ^2P_{1/2}, \text{ und } 3s \ ^2S_{1/2} - 3p \ ^2P_{3/2}.$$

**(5) Erzeugung; Gesetzmäßigkeiten im optischen Spektrum; Ionisierungsspannung.**

Jedes Element besitzt ein charakteristisches Linienspektrum. Dieses kann in Absorption oder in Emission beobachtet werden. Eine Tabelle der Emissionsspektren der wichtigsten Metalle und Gase findet man S. 405 u. S. 407. Die Beobachtung des Emissionsspektrums erfordert eine Anregung, die durch Licht (Fluoreszenz-

spektrum), durch elektrische Entladung (Bogen, Funken, Geißlerrohr), durch Wärme (Temperaturleuchten) oder auch durch chemische Umsetzungen (Chemilumineszenz) geschehen kann. Die in den Flammen erscheinenden Spektren entstehen zum Teil durch thermische, zum Teil durch chemische Anregung.

Jedes Element (außer dem Wasserstoff) besitzt mehrere voneinander unabhängige Spektren, deren jedem ein eigenes Term-system entspricht. Das erste, das schon bei der schwächsten Anregung entsteht, gehört dem neutralen Atom an. Man nennt es „Bogenspektrum“ (ohne Rücksicht auf die wirkliche Anregungsart). Mit steigender Anregungsenergie erscheinen hintereinander die Spektren der verschiedenen stark geladenen positiven Ionen; man bezeichnet sie als „Funkspektren“ verschiedener Ordnung. Auch im Lichtbogen treten aber die „Funktlinien“, wenn auch mit geringer Intensität, auf. Es ist üblich, die verschiedenen Spektren eines Atoms folgendermaßen zu bezeichnen:

Al I = Bogenspektrum des Al-Atoms; Al II = Funkspektrum erster Ordnung (Al<sup>+</sup>-Ion); Al III = Funkspektrum zweiter Ordnung (Al<sup>++</sup>-Ion), usw.

Mit wachsender Ordnung liegen die Spektren im allgemeinen immer weiter nach kurzen Wellen hin.

Für die Spektren der aufeinanderfolgenden Elemente im periodischen System gilt der sog. Verschiebungssatz. Nach diesem ist das Spektrum eines einwertigen Ions demjenigen des in System vorangehenden neutralen Atoms analog, das Spektrum eines zweiwertigen Ions — dem des vorangehenden einwertigen, usw. So sind z. B. die Spektren Ca II, Sc III, Ti IV, V V alle dem Bogenspektrum des Kaliums, K I, ähnlich gebaut.

Eine andere empirische Gesetzmäßigkeit besagt, daß die Spektren der im System untereinander stehenden Elemente ähnlich sind. Beide Regeln sind atomtheoretisch leicht verständlich.

Die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten in der Anordnung der Linien in jedem einzelnen Spektrum sind das Seriengesetz und die Multiplettordnung. Beide gelten für alle Spektren; doch treten Serien hauptsächlich in den Spektren von Elementen mit wenigen Valenzelektronen (Alkalien, Erdalkalien) ausgeprägt auf.

Das Prototyp aller Seriengesetze ist die Balmerische Formel für die vier sichtbaren Linien des H-Atomspektrums:

$$\nu_{\omega} = A - \frac{R}{n^2} \quad (n = 3, 4, 5 \dots) \quad (8)$$

Bei anderen Elementen sind die Serienformeln etwas komplizierter, z. B.:

$$\nu_{\omega} = A - \frac{R}{(n + \sigma)^2} \quad (\text{Rydberg-Formel}). \quad (9)$$

Die Formel (9) enthält drei Konstanten: die universelle „Rydberg-Konstante“ R und die beiden für die Serie charakteristischen Konstanten A (Seriegrenze) und  $\sigma$  (Rydberg-Korrektur).

Die Gleichungen (8) und (9) stellen, wie man sich leicht überzeugt, jeweils eine Folge von Spektrallinien dar, die die in Fig. 4

angedeutete Anordnung zeigen: Jede Serie beginnt mit einem kleinsten Wert der „Laufzahl“  $n$  ( $n=3$  in der Balmerreihe), dem die längstwellige und stärkste Linie entspricht, und entwickelt sich mit wachsendem  $n$  nach größeren Wellenzahlen hin, wobei die Linien immer enger liegen und immer schwächer werden. Schließlich häufen sich die Linien unendlich dicht an der „Serienbegrenzung“  $A$  ( $n = \infty$ ).

Die Erklärung des Seriengesetzes wurde von Bohr gegeben. Eine Serie entsteht nach Bohr dadurch, daß ein einziges Atomelektron — das sog. Leuchtelektron — eine Reihe von Quantensprüngen ausführt, die alle einen gemeinsamen Endterm (in der Emission) oder Anfangsterm (in der Absorption) besitzen. Dieser gemeinsame Term ist die „Serienbegrenzung“  $A$ . Die anderen Terme, die an der Entstehung einer Linienserie beteiligt sind, bilden eine „Termreihe“:

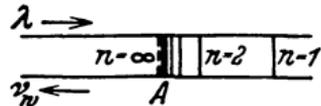


Fig. 4. Eine Spektralserie.

$$T_n = \frac{R}{n^2} \text{ (Balmer) oder } T_n = \frac{R}{(n + \sigma)^2} \text{ (Rydberg)}. \quad (10)$$

Die Existenz der Linienserien wird somit auf die Existenz der Termreihen zurückgeführt. In Fig. 2 und 3 stellt jede Gruppe von Verbindungslinien zwischen den Termhorizontalen eine Serie dar.

Die Terme einer Serie sind nach Bohr diejenigen, die sich nur nach den Werten der Hauptquantenzahl  $n$  des Leuchtelektrons unterscheiden. Bohr hat mit Hilfe des Atommodells mit den stationären Elektronenbahnen und Schrödingers mit Hilfe des wellenmechanischen Atommodells die Gleichungen (10) für solche Termreihen theoretisch abzuleiten vermocht; und auch der Absolutwert der Konstante  $R$  konnte rein theoretisch berechnet werden. (Vgl. Artikel „Atombau“.)

Da die Reihe der „Laufsterme“ in einer Serie der wachsenden Hauptquantenzahl des Leuchtelektrons entspricht, so muß diese Reihe schließlich, bei  $n = \infty$ , zu einer vollständigen Abtrennung dieses Elektrons vom Atom, also zu einer Ionisation führen. Bei  $n = \infty$  wird aber der Termwert nach (10) gleich 0.

In vielen Fällen, wenn man die Termgröße nicht aus den Serienformeln, sondern etwa durch Elektronenstoß bestimmt, bietet sich als natürlicher Nullpunkt der Term- und Energiezählung der unangeregte Atomzustand dar, und man rechnet die Terme in der Richtung zunehmender Energien. Diese Uneinheitlichkeit in der Wahl des Nullpunkts und der Zählrichtung muß oft beachtet werden.

Wenn man die ersten Terme einer Serie kennt, so kann man die Serienkonstanten bestimmen und somit auch die Grenze  $A$ . Wenn der konstante Term der Serie der Grundterm des Atoms ist (wie dies z. B. in den Absorptionsserien fast immer der Fall ist), so ist die Bestimmung der Serienbegrenzung gleichbedeutend mit der Bestimmung der Ionisationsenergie des Atoms, die man, in Elektronenvolt ausgedrückt, meist als Ionisierungsspannung bezeichnet. Diese Möglichkeit ist auch für die Chemie von großer Bedeutung, weil die Ioni-

sierungsspannungen wesentliche Bestandteile der Wärmetönungen bei der Entstehung und Umsetzung von polaren Verbindungen darstellen.

In Tab. 130 sind die Ionisierungsspannungen der wichtigsten Elemente, soweit diese bekannt sind, zusammengestellt.

Außer aus den Seriergrenzen, können die Ionisierungsspannungen auch direkt nach der von Franok und Hertz 1913 erfundenen Methode des unelastischen Elektronenstoßes bestimmt werden. Man stellt dabei fest, welche „kritische“ Geschwindigkeit ein Elektronenstrom besitzen muß, um einen gewissen Effekt (Ionisierung, Anregung einer bestimmten Spektrallinie usw.) hervorzurufen. Nach diesem Verfahren wurde die Existenz der diskreten energetischen Zustände der Atome direkt bewiesen und die von der Bohrschen Frequenzbedingung geforderte Beziehung zwischen den Atomenergien und den Frequenzen der Spektrallinien geprüft und bestätigt.

### (130) Ionisierungsspannungen einiger Elemente und Verbindungen in Volt.

#### a) Elemente.

Z		El <sup>+</sup> →El <sup>+</sup> Volt	El <sup>+</sup> →El <sup>++</sup> Volt	El <sup>+</sup> →El <sup>+++</sup> Volt	Z		El <sup>+</sup> →El <sup>+</sup> Volt	El <sup>+</sup> →El <sup>++</sup> Volt	El <sup>+</sup> →El <sup>+++</sup> Volt
1	H	13.54	—	—	27	Co	7.81	17.2	—
2	He	24.45	54.12	—	28	Ni	7.64	18.2	—
3	Li	5.37	75.28	—	29	Cu	7.69	20.5	—
4	Be	9.50	18.14	153.0	30	Zn	9.35	17.89	—
5	B	8.34	24.2	37.79	31	Ga	5.97	18.9	30.6
6	C	11.2	24.3	46.3	35	Br	11.80	15.1	25.7
7	N	14.49	29.56	47.2	36	Kr	13.9	26.4	31.23
8	O	13.57	35.00	54.88	37	Rb	4.16	—	—
9	F	18.6	32.3	—	38	Sr	5.67	11	—
10	Ne	21.48	40.9	—	45	Rh	7.7	—	—
11	Na	5.12	47	—	46	Pd	8.3	—	—
12	Mg	7.61	14.97	ca. 80	47	Ag	7.54	21	—
13	Al	5.05	18.75	28.3	48	Cd	8.95	16.8	—
14	Si	7.39	16.25	33.35	49	In	5.76	18.8	—
15	P	10.3	—	30.0	50	Sn	7.37	14.53	—
16	S	10.31	23.3	—	54	X	12.0	24.25	—
17	Cl	13.0	23.12	—	55	Cs	3.88	—	—
18	Ar	15.70	27.82	—	56	Ba	5.19	9.95	—
19	K	4.32	31.7	—	57	La	5.5	ca. 12.5	—
20	Ca	6.8	11.82	—	78	Pt	8.9	—	—
21	Se	6.7	12.8	24.6	79	Au	9.25	—	—
22	Tl	6.81	13.6	ca. 28	80	Hg	10.39	19.0	—
23	V	6.76	14.7	—	81	Tl	6.08	—	30.6
24	Cr	6.74	16.6	—	82	Pb	7.39	14.93	—
25	Mn	7.40	15.70	—	83	Bi	8.0	—	25.9
26	Fe	7.83	16.5	—	86	Rn	10.69	—	—

El<sup>+++</sup>→El<sup>++++</sup>: C — 64,2; Si — 44,95; Tl — 43,1; Sn — 40,6 Volt.

## b) Verbindungen.

(Erste Ionisierungsspannungen.)

H <sup>+</sup>	15·8	CO	14·1	HCN	14·8	NH <sup>+</sup>	11·2 (±1·5)
C <sup>+</sup>	12 (±2)	NO	9·5	CO <sup>+</sup>	14·4	(CN) <sup>+</sup>	13·5
N <sup>+</sup>	15·65	HCl	13·8	NO <sup>+</sup>	11·0	CH <sup>+</sup>	14·5
O <sup>+</sup>	12·5	HBr	13·2	N <sup>+</sup> O	12·9	C <sup>+</sup> H <sup>+</sup>	11·2
S <sup>+</sup>	10·7	HJ	12·8	H <sup>+</sup> O	12·7	C <sup>+</sup> H <sup>+</sup>	12·2
Cl <sup>+</sup>	13·2	CN	14 (±2)	H <sup>+</sup> S	10·4	C <sup>+</sup> H <sup>+</sup>	12·8
Br <sup>+</sup>	12·8	CS	10·6	SO <sup>+</sup>	13·1	C <sup>+</sup> H <sup>+</sup>	9·6
J <sup>+</sup>	9·7			CS <sup>+</sup>	10·4	C <sup>+</sup> H <sup>+</sup>	8·5
						H <sup>+</sup> CO	11·3

### (6) Das Röntgenspektrum<sup>1)</sup>.

Das Röntgenspektrum eines Elementes wird gewöhnlich dadurch angeregt, daß eine feste „Antikathode“, die dieses Element enthält, mit sehr schnellen Kathodenstrahlen bombardiert wird. Da die Röntgenstrahlen aus den inneren Teilen der Elektronenhülle stammen, die von der chemischen Bindung kaum beeinflußt werden, ist es fast gleichgültig, ob das Element in reiner Form oder als Verbindung vorliegt. Man kann das Röntgenspektrum auch in Fluoreszenz beobachten. Beim Durchstrahlen der Materie mit kontinuierlichem Röntgenlicht („Bremsstrahlung“) gibt jedes Element auch ein charakteristisches Absorptionsspektrum; über seinen Unterschied von den optischen Absorptionsspektren s. weiter unten.

Das charakteristische Röntgenspektrum jedes Elementes besteht aus relativ wenigen scharfen Linien, die einige (eine bis vier) weit voneinander getrennte Gruppen (Serien) bilden. Die Existenz dieser Gruppen wurde von Barkla entdeckt; er hat sie, in der Reihe der abnehmenden Wellenlängen, mit den Buchstaben **K**, **L**, **M**, **N** bezeichnet.

Die Bezeichnung „Serie“ weist schon auf eine Analogie zwischen den Liniengruppen im Röntgenspektrum und den optischen Serien hin. Tatsächlich zeigt jede Röntgenserie die in Fig. 4 angedeutete charakteristische Linienverteilung.

Der Entstehungsmechanismus der Röntgenserien wurde von Kossel 1916 angegeben. Die inneren Teile der Elektronenhülle bestehen aus „abgeschlossenen“ Elektronenschalen und -gruppen, deren Anzahl mit dem Fortschreiten im periodischen System wächst (vgl. Art. „Atombau“, S. 44). Wenn durch einen Elektronenstoß ein Elektron aus einer dieser inneren Schalen entrisen wird, so entsteht eine Lücke. Sie wird durch „Herabfallen“ von Elektronen aus den weiter nach außen gelegenen Schalen und Gruppen ausgefüllt; die dabei freiwerdende Energie wird als Röntgenlichtquant ausgesandt. Befindet sich die Lücke in der innersten „einquantigen“ Schale ( $n = 1$ ), so entsteht die energiereichste, also die **K**-Serie. Die **L**-Serie entspricht einer Lücke in der zweiquantigen

<sup>1)</sup> M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen (Berlin: Julius Springer 1931).

Schale ( $n = 2$ ), usw. Dieser Zusammenhang hat dazu geführt, daß man in der Theorie des Atombaus die innerste Elektronenschale als K-Schale, die darauffolgende als L-Schale, usw. bezeichnete.

Diese Vorstellung führt zu einer theoretischen Voraussage der Mannigfaltigkeit der Röntgenterme und der Linien eines Atoms. Die Mannigfaltigkeit ist genau dieselbe, wie im optischen Spektrum eines Alkalimetalls. Die Ursache liegt darin, daß ein überschüssiges Elektron außerhalb der abgeschlossenen Schalen genau dieselbe Anzahl von Zuständen ergibt, wie ein fehlendes Elektron. Als Analogie sei auf die organische Isomerielehre hingewiesen: vier gleiche Substituenten im Benzolring geben ebensoviel Isomeren, wie zwei, usw.

Die in der Röntgenspektroskopie übliche Bezeichnung von Linien durch griechische Buchstaben ist willkürlich, sie ist hauptsächlich von Siegbahn eingeführt worden und wird allgemein benutzt, obwohl es nicht schwer wäre, die Röntgenlinien durch die S. 380 erklärten allgemeinen Symbole darzustellen; so wäre z. B. die sog.  $K\alpha$ -Linie mit  $1s^2S_{1/2} \rightarrow 2p^2P_{3/2}$  zu bezeichnen, wobei 1s und 2p die Quantenzahlen der Elektronenlücke bedeuten.

Der beschriebene Entstehungsmechanismus der Röntgenlinien bedingt, daß sie niemals in Absorption auftreten können; denn die Schalen, in die das Elektron dabei „gehoben“ werden müßte, sind bereits voll besetzt. Das Absorptionsspektrum im Röntgengebiet besteht daher nur aus einer Reihe von Kanten, hinter denen sich Gebiete kontinuierlicher Absorption erstrecken. Jede Kante entspricht der Sprung des Elektrons aus einer bestimmten inneren Gruppe auf die Atomoberfläche, also der Seriegrenze einer Emissionsserie; das Kontinuum entsteht dadurch, daß das freigemachte Elektron sich mit jeder beliebigen kinetischen Energie vom Atom trennen kann.

Aus diesen Ausführungen ist ersichtlich, daß man die qualitative Struktur der Röntgenspektren aller Elemente leicht übersehen kann. Die einfachen Gesetze, die die Elektronenanordnung in den abgeschlossenen Schalen bestimmen, bringen es mit sich, daß auch die absolute Größe der Röntgenterme (und somit auch die Frequenz der Linien) einfachen Formeln gehorchen. Sie sind der Balmerformel (10) ähnlich und können ebenso wie diese theoretisch abgeleitet werden. Die von Moseley 1914 gefundene Röntgentermgleichung lautet:

$$T = \frac{R(Z - X)^2}{n^2} \quad (n = n_0, n_0 + 1, n_0 + 2 \dots) \quad (11)$$

Hier bedeutet R die Rydberg-Konstante, Z die Kernladungszahl und X eine für die betreffende Serie charakteristische sog. „Abschirmungskonstante“; für die K-Serie ist sie ungefähr gleich 1,  $n_0$  ist eine kleine ganze Zahl,  $n_0 = 1$  für die K-Serie,  $= 2$  für die L-Serie, usw. Die Formel (11) bedeutet, daß die Bindung eines Elektrons in einer inneren Schale ebenso fest ist, wie wenn dieses Elektron (bei derselben Hauptquantenzahl  $n$ ) einem „nackten“

Kern mit der Ladung  $Z - X$  gegenüberstünde. Die übrigen Elektronen „schirmen“ also die Kernladung um einen Betrag  $X$  ab, der für eine gegebene Serie bei allen Elementen derselbe bleibt.

Das Moseleysche Gesetz (11) ergibt für die Röntgenlinien eine gesetzmäßige Verschiebung jeder Linie mit wachsender Ordnungszahl: die Quadratwurzel aus der Frequenz muß eine lineare Funktion von  $Z$  sein. Diese Beziehung ermöglicht die Bestimmung der Ordnungszahl aus dem Röntgenspektrum und erleichtert ungemein die Anwendung des Röntgenspektrums zu chemisch-analytischen Zwecken, besonders zum Auffinden von seltenen oder unbekanntem Elementen.

### III. Molekülspektren.

#### (7) Erzeugung; Ramanspektren.

Die bei den Atomen üblichen Methoden zur Beobachtung von Spektren durch elektrische Anregung und Fluoreszenz werden auch bei den Molekülen angewandt. Eine viel größere Rolle als bei den Atomen spielt bei den Molekülen die Beobachtung der Absorptionsspektren; und fast ausschließlich auf Moleküle wird die sog. Raman-Spektroskopie <sup>1)</sup> angewandt. Bei der Streuung des monochromatischen Lichts durch eine Molekülarart findet man, wie 1928 von Raman, sowie von Landsberg und Mandelstam nachgewiesen wurde, im Spektrum des gestreuten Lichtes, außer der unverändert gestreuten Spektrallinie, noch verschiedene „verschobene“ Linien, die vor allem an der langwelligen Seite der ursprünglichen Linie liegen. Wenn man die Größe der Verschiebung ausmißt, so findet man, daß sie (in Wellenzahlen ausgedrückt), gerade den Schwingungs- oder Rotationsquanten des streuenden Moleküls entspricht (s. unten). Der Vorgang besteht also darin, daß das Molekül bei der Streuung einen Teil ( $\Delta \nu$ ) des Energiequants des einfallenden Lichtes „für sich verwendet“ und nur den Rest als Streustrahlung fortgehen läßt:

$$\nu' = \nu - \Delta \nu, \quad (14)$$

wo  $\nu$  die Wellenzahl des auffallenden,  $\nu'$  die des gestreuten Lichtes darstellt. Bei den (weniger intensiven) nach Violett verschobenen Linien handelt es sich um Streuung durch bereits angeregte (schwingende oder rotierende) Moleküle, die ihr Quant in das gestreute Licht abgeben (sog. antistokesche Linien).

Der „Ramaneffekt“ gestattet, die Rotations- und Schwingungsterme der Moleküle durch Untersuchung der Streuung von beliebigen Spektrallinien zu bestimmen; diese Methode hat vor der Analyse der Elektronenbanden den Vorzug, daß sie die Behandlung der komplizierten Bandensysteme vermeidet und vor allem auch bei flüssigen, festen und gelösten Stoffen klare Ergebnisse gibt (während die Elektronenbanden nur bei Dämpfen deutlich getrennt

<sup>1)</sup> K. W. F. Kohlrusch: Ramaneffekt, Sammlung „Struktur der Materie“, Bd. 12. Berlin: Julius Springer 1931; G. Placzek, Ramaneffekt, in: „Handbuch der Radiologie“, Bd. VI, 2 (Akadem. Verlagsges. Leipzig 1934).

auftreten). Vor der Untersuchung der ultraroten Rotationschwingungsspektren hat der Ramaneffekt den Vorzug, daß man in einem Spektralgebiet arbeiten kann, wo die Dispersion der üblichen Spektralapparate groß ist, und wo vor allem die photographische Platte ihre volle Empfindlichkeit besitzt. Auch gestattet der Ramaneffekt, die Frequenzen von Schwingungen zu bestimmen, die optisch „inaktiv“ sind.

### (8) Spektren zweiatomiger Moleküle<sup>1)</sup>.

**Allgemeines Termschema.** Zwei- und mehratomige Moleküle besitzen sog. Bandenspektren. Auch diese bestehen meist aus einzelnen Spektrallinien, die in sehr engen Gruppen angeordnet sind. Bei schwacher Dispersion erscheinen diese Gruppen als mehr oder weniger breite kontinuierliche Banden.

Diese Struktur der Molekülspektren erklärt sich aus dem Aufbau ihrer Termsysteme. Die Moleküle enthalten drei Arten „gequantelter“ Energie. Zunächst einmal kann das Elektronengebäude des Moleküls — ähnlich wie das des Atoms — in einem „Grundzustand“ und in mehreren „angeregten“, energiereicheren Zuständen existieren. („Elektronenenergie“  $W_e$ , „Elektronenterm“  $T_e = W_e/hc$ ). Jeder solcher Elektronenzustand ist durch eine bestimmte Kombination von „Elektronenquantenzahlen“ gekennzeichnet. Jedem Elektronenzustand können verschiedene Schwingungszustände der Atome im Molekülverband entsprechen (Schwingungsenergie  $W_v$ , Schwingungsterm  $T_v = W_v/hc$ ). Die Schwingungsterme werden durch den Wert der „Schwingungsquantenzahl“  $v$  ( $= 0, 1, 2, \dots$ ) charakterisiert. In jedem Schwingungszustand kann das Molekül verschieden stark rotieren (Rotationsenergie  $W_R$ , Rotationsterm  $T_R = W_R/hc$ ); die Rotationszustände unterscheiden sich nach den Werten der „Rotationsquantenzahl“  $J$  ( $= 0, 1, \dots$ )<sup>2)</sup>. Die Größe der Schwingungsterme ist von dem Elektronenzustand, die der Rotationssterme von dem Elektronen- und dem Schwingungszustand abhängig. Die Gesamtenergie eines Moleküls ist  $W = W_e + W_v + W_R$ , der Gesamtterm  $T = T_e + T_v + T_R$ . Bei Molekülen, die 3 und mehr Atome enthalten, entsprechen jedem Elektronenterm mehrere Reihen von Schwingungs- und Rotationstermen.

<sup>1)</sup> R. de L. Kronig: Band Spectra and Molecular Structure Cambridge Univ. Press. 1930; R. S. Mulliken: Interpretation of band-spectra, Revue of modern Physics 1930, 1932; E. Rabinowitsch: Bandenspektren, Ztschr. Elektrochem. 1931, 1932; Cl. Schäfer, F. Matossi: Das ultrarote Spektrum. Bd. 10 der Sammlung „Struktur der Materie“, Berlin: Julius Springer 1930; W. Weizel: Bandenspektren, Erg.-Bd. 1 des Handbuches der Experimentalphysik, Leipzig: Akad. Verl.-Anstalt 1932; W. Jevons, Report on Band Spectra of diatomic Molecules (Cambridge 1932); H. Sponer: Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme, 2 Bde. Berlin: Julius Springer 1935.

<sup>2)</sup> In bestimmten Fällen wird statt  $J$  die Bezeichnung  $K$  gebraucht (so auch in Fig. 5).

Fig. 5 gibt eine Vorstellung vom Aufbau des Termsystems am Beispiel eines einfachen zweiatomigen Moleküls. Die Figur zeigt nur zwei Elektronenterme — den Grundterm „A“ und einen angeregten Term „B“. Über den „reinen Elektronentermen“<sup>1)</sup> befindet sich je eine Reihe von Schwingungstermen ( $\nu = 1, 2, 3 \dots$ ). Zur Unterscheidung pflegt man die Schwingungsquantenzahlen des oberen Zustandes mit einem Strich ( $\nu'$ ), die des unteren mit zwei Strichen

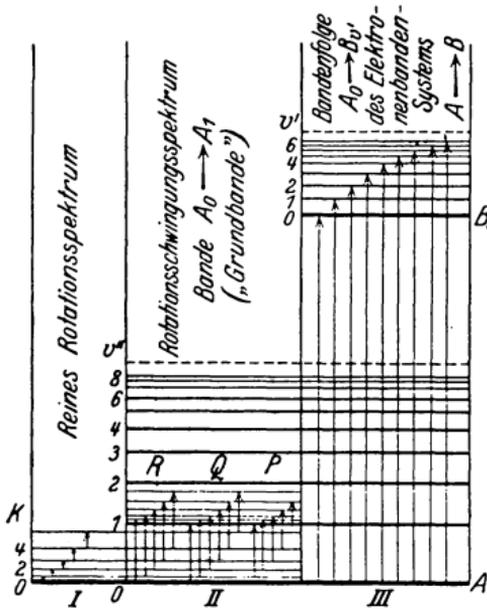


Fig. 5. Termsystem eines Bandenspektrums.

( $\nu''$ ) zu bezeichnen; analog unterscheidet man auch andere Konstanten, die sich auf diese beiden Zustände beziehen. Über jedem „rotationslosen“ Schwingungsterm usw. liegt eine Folge von Termen mit wachsender Rotationsquantenzahl ( $J$  oder  $K = 1, 2, \dots$ ). Diese Folgen sind in Fig. 5 zur Übersichtlichkeit nur über den Termen A (0) und A (1) eingetragen.

Jede Linie in den Bandenspektren entspricht einer Kombination von zwei Termen, d. h. bestimmten Sprüngen der verschiedenen Quantenzahlen. Linien, die sich nur nach dem Rotationsprung

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung „reiner Elektronenterm“ wird in zweifacher Bedeutung angewendet: entweder versteht man darunter den (praktisch unerreichbaren) Zustand ( $\nu_c$ ), in dem das Molekül wirklich gar keine Schwingungsenergie enthält; meist aber den praktisch tiefsten Schwingungszustand ( $\nu_0$ ), d. h. (s. unten) denjenigen, in dem das Molekül noch die „Nullpunktsenergie“ der Schwingung (halbes Quant  $h \nu/2$  bei harmonischer Schwingung) enthält.

unterscheiden, haben nur wenig verschiedene Wellenlängen, und bilden zusammen eine Bande. In Fig. 5 II ist das Zustandekommen der Schwingungsbände  $A(0) \rightarrow A(1)$  veranschaulicht; in Fig. 5 III stellt jede senkrechte Linie eine ganze Bande  $A(0) \rightarrow B(1)$   $A(0) \rightarrow B(2)$  usw. dar.

Banden, die einen gemeinsamen Elektronensprung haben, werden zu einem Bandensystem zusammengefaßt. Fig. 5 III stellt einen Teil des Bandensystems  $A \rightarrow B$  dar, und zwar eine sog. Bandenfolge — d. h. einen solchen Teil des Systems, der einen gemeinsamen Anfangs- (oder End-) Schwingungszustand hat (in unserem Fall — alle Bänder, die von dem schwingungslosen Zustand  $A(0)$  ausgehen).

**Elektronenstruktur; Potentialkurven.** Im Artikel „Molekülbau“<sup>1)</sup> ist beschrieben worden, wie das Elektronensystem eines

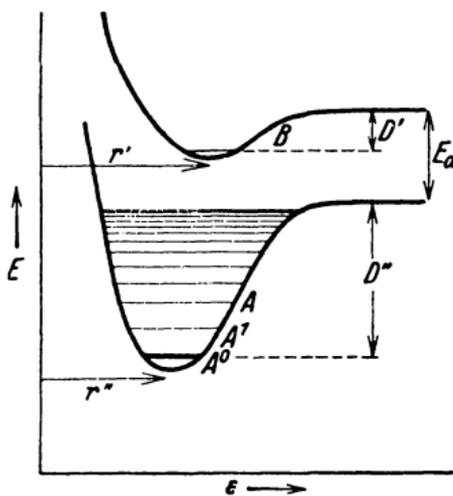


Fig. 6.

zweiatomigen Moleküls aus demjenigen von zwei getrennten Atomen entsteht. Je nach der Festigkeit der Bindung wird das Elektronensystem des Moleküls entweder dargestellt als Summe von zwei in erster Näherung selbständigen Elektronensystemen, die sich durch ihre eigenen „Atomquantenzahlen“ beschreiben lassen, und erst in weiterer Näherung durch ihre gegenseitige Anziehung „gestört“ und deformiert worden; oder als ein einziges System, in dem die Elektronen ihre Zugehörigkeit zu den einzelnen Kernen aufgegeben haben — das Ganze ist gewissermaßen ein Atom mit einem „Doppelkern“, das

sich von einem gewöhnlichen Atom durch eine unvollständige Kugelsymmetrie unterscheidet. Für die meisten wirklichen Moleküle wird wohl eine aus den beiden Vorstellungen gemischte Beschreibung der Wahrheit am nächsten kommen — die inneren Elektronenschalen der beiden Atome bleiben getrennt; die äußersten Schalen mit den Valenzelektronen fließen zu einem gemeinsamen System zusammen, dessen Zugehörigkeit zu den beiden Kernen die Festigkeit der Bindung bedingt. Diese Elektronen werden zweckmäßig durch „Molekülquantenzahlen“ beschrieben. So entsprechen z. B. den Atomquantenzahlen  $l$  (bzw.  $L$ ), die den Drehimpuls der Elektronen um den Kern bestimmen, beim Molekül die Quantenzahlen  $\lambda$  (bzw.  $\Lambda$ ), die den Drehimpuls um die Kernverbindungsline

<sup>1)</sup> S. 68.

messen. Ihre Werte werden durch die griechischen Buchstaben  $\sigma, \pi, \delta \dots$  ( $\lambda = 0, 1, 2 \dots$ ) für einzelne Elektronen und  $\Sigma, \Pi, \Delta \dots$  für das gesamte Elektronensystem angedeutet.

Jeder Elektronenzustand eines zweiatomigen Moleküls wird durch eine „Potentialkurve“ (Fig. 6) beschrieben, die die potentielle Energie als Funktion des Kernabstandes darstellt. Fig. 6 zeigt analog zu Fig. 5 zwei solche Zustände, einen tieferen A mit dem Kernabstand  $r''$  im stabilen Gleichgewicht, und einen angeregten B mit dem Kernabstand  $r'$ .  $D'$  und  $D''$  sind die Bildungsenergien des Moleküls aus getrennten Atomen — wobei aber die Bestandteile des oberen Zustands um den Betrag  $E_a$  energiereicher sind als die des unteren (z. B. kann eines von den beiden Atomen angeregt, sein). Jede Kombination von zwei Atomzuständen ergibt im allgemeinen mehrere Molekülzustände, also auch mehrere Potentialkurven, so daß ein vollständiges Diagramm von der Art der Fig. 6 eine Unmenge von Kurven enthalten würde, die sich vielfach nahe kommen und schneiden.

Die einzelnen Punkte der Kurven in Fig. 6 haben zunächst die Bedeutung der Energien, die das Molekül hätte, wenn man die Kerne in dem betreffenden Abstand festhalten könnte. Dies ist praktisch unmöglich; man kann aber den Kernabstand durch Anregung von Schwingungen vergrößern. Dabei läuft das Molekül durch die verschiedenen Punkte der Kurve mit verschiedener Kerngeschwindigkeit; die gesamte Energie wird durch die horizontale Striche in Fig. 6 dargestellt (die denen in Fig. 5 entsprechen), die potentielle Energie durch den entsprechenden Punkt der Kurve; die Schnittpunkte der Horizontalen mit der Kurve sind die Umkehrpunkte der Schwingung. Im sog. „schwingungslosen“ Zustand A, ruhen in Wirklichkeit die Kerne nicht in dem Abstand, der dem tiefsten Punkt der Potentialkurve entspricht, besitzen vielmehr eine „Nullpunktsenergie“ (halbes Quant,  $\hbar/2$ , bei harmonischer Schwingung); dieser Zustand ist in Fig. 6 durch den fetten Strich bezeichnet.

Dissoziations- und Prädissoziationsspektren. Nicht alle Potentialkurven haben Minima; manche zeigen vielmehr eine ständige Zunahme der Energie mit der Annäherung der Kerne. Wenn ein Molekül durch Lichtabsorption (selten durch Emission) in einen solchen Zustand gerät, so zerfällt es in Atome. Dasselbe passiert, wenn die Absorption zwar zu einem Zustand mit Minimum führt, aber bei einem Kernabstand, bei dem die Potentialkurve dieses Zustands oberhalb des Dissoziationsniveaus liegt (etwa in die linke Ecke der oberen Kurve in Fig. 6). Bei solchen Übergängen entstehen kontinuierliche Banden, da sich die Atome mit beliebiger kinetischen Energie trennen können.

Oft ist zwar der erreichte Zustand an sich stabil, seine Potentialkurve wird aber von einer andern, die einer Abstoßung der Kerne entspricht, gekreuzt. Da ein Elektronen-Anregungszustand etwa  $10^{-8}$  Sek. (oder mehr) andauert, während die Schwingungsperioden etwa  $10^{-13}$  Sek. betragen, führt ein angeregtes Molekül viele Schwin-

gungen aus, bevor es durch Lichtemission in den Grundzustand zurückkehrt. Bei diesen Schwingungen wird die Kreuzungsstelle der beiden Kurven wiederholt passiert, und gelegentlich kann das Molekül von der stabilen auf die Zerfallskurve hinüber springen und dissoziieren. Wenn durch solche Vorgänge die Lebensdauer des angeregten Zustands unterhalb die Rotationsperiode des Moleküls (etwa  $10^{-11}$  Sek.) herabgedrückt wird, so werden die Rotationsterme (nach dem S. 394 erklärten Zusammenhang) verschwommen und die Absorptionsbande diffus (sog. Prädissoziationspektren).

**Rotationsstruktur, Kernabstände.** Wie in Fig. 5 dargestellt, sind die Rotationsquanten klein im Vergleich zu den Schwingungsquanten (und noch mehr zu den Elektronentermen). Spektrallinien, die nur einer Änderung der Rotation (unter Erhaltung des Rotations- und Schwingungszustandes) entsprechen, liegen daher im weiten Ultrarot. Im linken Teil der Fig. 5 ist (durch vertikale Pfeile) das Zustandekommen eines solchen „reinen Rotationspektrums“ im Absorptionsspektrum eines zweiatomigen Moleküls veranschaulicht. Solche Spektren treten aber nur bei Molekülen mit Dipolstruktur auf (also nicht beim  $H_2$ ,  $N_2$  usw.). In den Banden, die durch Änderung des Elektronen- oder Schwingungszustandes des Moleküls entstehen (II und III in Fig. 5) bedingt die gleichzeitig erfolgende Änderung des Rotationszustandes eine „Feinstruktur“ (Zerfall der Banden in Einzellinien); durch Analyse dieser Feinstruktur können die Rotationsterme ermittelt werden.

Für die Änderung der Rotation besteht eine theoretisch begründete „Auswahlregel“: die Rotationsquantenzahl  $J$  oder  $K$  darf sich bei spektralen Übergängen höchstens um 1 ändern ( $\Delta J = \pm 1$  oder 0). Diese Regel bestimmt die Feinstruktur der Banden; wie in Fig. 6 II dargestellt, kann man in einer Bande drei Zweige unterscheiden, die den drei erlaubten Rotationsprüngen entsprechen (R-Zweig, oder positiver Zweig  $\Delta J$  in Absorption =  $-1$ , in der Emission =  $+1$ ; Q-Zweig oder Nullzweig,  $\Delta J = 0$ ; P-Zweig oder negativer Zweig  $\Delta J = +1$  in Absorption,  $-1$  in Emission).

Quantentheoretisch ist die Größe der Rotationsterme bei einem zweiatomigen Molekül in erster Näherung durch die Gleichung

$$T_R = J(J + 1)/(h/8\pi^2 cI) ; I = r^2 m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \quad (12)$$

bestimmt, worin  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $I$  das Trägheitsmoment des Moleküls,  $m_1$  und  $m_2$  die Massen der beiden Atome und  $r$  den Abstand ihrer Kerne bedeuten;  $J$  ist die Rotationsquantenzahl. Wie aus (12) ersichtlich, wachsen die Rotationsquanten mit zunehmender Rotationsquantenzahl immer stärker (proportional  $J(J + 1)$ ) an. Wenn die  $T_R$ -Werte aus dem Spektrum ermittelt sind, kann nach (11) das Trägheitsmoment  $I$  und daraus der Kernabstand  $r$  berechnet werden. Tab. 131 enthält einige so bestimmte Kernabstände.

**(131) Gleichgewichts-Kernabstände ( $r_0$ ) in zweiatomigen Molekülen in Angström-Einheiten ( $10^{-8}$  cm).**

$r_0$		$r_0$		$r_0$		$r_0$	
H <sup>2</sup>	0.749	LiH	1.6	NiH	1.48	CN	1.169
He <sup>2</sup>	1.046	LiD	1.593	CH	1.12	SiN	1.568
		NaH	1.88	SiH	1.53	PN	1.487
Li <sup>2</sup>	2.670	NaD	1.882	NH	1.08	CP	1.558
Na <sup>2</sup>	3.07	KH	2.24	ND	1.04	BeO	1.327
K <sup>2</sup>	3.91	CuH	1.460	PH	1.429	CaO	1.74
		AgH	1.614	BiH	1.804	SrO	1.82
C <sup>2</sup>	1.31	AuH	1.53	OH	0.964	BaO	1.787
		BeH	1.340	FH	0.864	BO	1.20
N <sup>2</sup>	1.094	BeD	1.339	ClH	1.272	AlO	1.614
P <sup>2</sup>	1.88	MgH	1.13	ClD	1.2715	CO	1.13
		CaH	2.01	BrH	1.410	SiO	1.51
O <sup>2</sup>	1.204	CaD	2.00	JH	1.617	TiO	1.617
S <sup>2</sup>	1.603	SrH	2.16			PbO	1.92
Se <sup>2</sup>	2.6	BaH	2.245	BeF	1.357	NO	1.146
Te <sup>2</sup>	2.86	ZnH	1.66	MgF	1.75	PO	1.458
		CdH	1.76	CaF	1.98	SO	1.489
F <sup>2</sup>	(1.3)	HgH	1.73	SiF	2.26		
Cl <sup>2</sup>	1.983	BH	1.226	ClJ	2.315	CS	1.532
Br <sup>2</sup>	2.28	AlH	1.643				
J <sup>2</sup>	2.660						

**Schwingungsstruktur, Bindungsenergien.** Zweiatomige Moleküle mit Dipolmomenten sowie alle mehratomigen Moleküle haben außer den „reinen“ Rotationspektren auch Spektren, die der gleichzeitigen Änderung des Schwingungs- und des Rotationszustandes entsprechen (Immer noch ohne Änderung der Elektronenstruktur). Diese „Rotations-Schwingungsspektren“, deren Zustandekommen in Figur 5 II veranschaulicht ist, liegen, entsprechend der Größe der Schwingungsquanten (Größenordnung  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) im nahen Ultrarot (teils sogar im sichtbaren Gebiet) und sind daher besser bekannt, als die reinen Rotationspektren. In den Bandenspektren, die einem Elektronensprung entsprechen (Elektronenbanden) bewirken die Schwingungsquanten, wie erwähnt, den Zerfall eines Bandensystems in einzelne Banden („Grobstruktur“ des Bandenspektrums) und können durch Analyse dieser Struktur ermittelt werden. Zur genauen Bestimmung der Schwingungsquanten braucht man die Kenntnis der Nulllinien der Banden, d. h. der Linien, die den Schwingungssprüngen der nicht-rotierenden Moleküle entsprechen (z. B.  $A_1^0 \rightarrow B_0^0$  usw. in Fig. 5). In vielen Fällen begnügt man sich statt dessen mit der Kenntnis der Bandkanten. Die Banden sind gewöhnlich nach einer Seite scharf abgegrenzt (Bandenkopf oder Bandkante) und laufen nach der anderen allmählich aus. Die Bandkante kommt in komplizierter Weise durch die Anordnung der einzelnen Linien zustande, die Abstände der

Kanten in einem System stimmen aber in erster Näherung mit denen der Nulllinien überein.

Die Folge der Schwingungsterme, die einem Elektronenterm zugehören, stellt sich in erster Näherung durch die Gleichung

$$T_v = (v + \frac{1}{2}) \omega_e - (v + \frac{1}{2})^2 x \omega_e \quad (13)$$

dar, worin  $v$ , wie erwähnt, die „Schwingungsquantenzahl“ (0, 1, 2 . . .) bedeutet. Der Koeffizient  $\omega_e$  gibt die Schwingungszahl des Moleküls für unendlich kleine Schwingungen an; der kleine Koeffizient  $x$  charakterisiert die Abweichung der realen von dem Idealfall einer harmonischen Bindung („Anharmonizitätskoeffizient“). Wie aus (13) ersichtlich, nehmen die Schwingungsterme mit wachsender Schwingungsquantenzahl  $v$  immer langsamer zu; sie konvergieren schließlich gegen eine bestimmte Grenze (vgl. Fig. 5 und 6). Diese Grenze gibt die größte Energie an, die das Molekül als Schwingungsenergie überhaupt aufzunehmen imstande ist; bei weiterer Energiezufuhr fliegen die Atome auseinander (Zusammenhang zwischen Bandenkonvergenz und Dissoziation nach Franck). Dies gibt die Möglichkeit, durch Beobachtung (oder durch Extrapolation) der Bandenkonvergenzstelle die Dissoziationsenergie des Moleküls zu bestimmen; allerdings muß beachtet werden, daß die Produkte der Dissoziation nicht immer normale, vielmehr oft elektronenmäßig angeregte Atome sind (vgl. Fig. 6), deren Anregungsenergie man kennen muß, wenn man die „spektroskopischen“ Dissoziationsenergien mit den „thermochemischen“ vergleichen will. Tab. 119 auf S. 346 enthält die wichtigsten auf dem beschriebenen Weg bestimmten Dissoziationswärmen.

In vielen Fällen sind nur das erste oder wenige Schwingungsquanten eines Moleküls bekannt. Schon die Größe des ersten Schwingungsquants (die nahe mit der Größe  $\omega_e$ , der Schwingungszahl für unendlich kleine Schwingungen, übereinstimmt) gibt aber eine Vorstellung von der Festigkeit der entsprechenden Bindung.

Das Auftreten diffuser oder kontinuierlicher Banden (Prädissoziations- und Dissoziationsspektren) zeigt, daß die aufgenommene Energie größer als die Dissoziationsenergie ist, und erlaubt somit die Bestimmung einer oberen Grenze für diese.

### (8) Spektren mehratomiger Moleküle<sup>1)</sup>.

Bei mehratomigen Molekülen besteht ebenfalls eine Einteilung in Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsenergie; doch sind Wechselwirkungen zwischen diesen drei Bewegungsarten bei komplizierteren Molekülen viel stärker und die Trennung ist daher weniger scharf.

Die Untersuchung von Elektronenspektren mehratomiger Moleküle hat noch relativ wenig Material geliefert; die meisten

<sup>1)</sup> H. Sponer, l. c. S. 388; E. Teller, in: „Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik“, Bd. 9. Leipzig: Akadem. Verlagsges. Leipzig 1934.

Spektren sind kontinuierlich, da sehr viele komplizierte Moleküle bei Elektronenanregung zerfallen.

Dagegen hat die Untersuchung der Rotations- und insbesondere der Schwingungsspektren — wesentlich unterstützt durch den Ramaneffekt — in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Die Ergebnisse sind besonders wichtig für die Chemie, weil sie Auskunft über die genaue Atomanordnung in den Molekülen geben, und auch zum Verständnis der spezifischen Wärmen und der Reaktionsgeschwindigkeiten beitragen.

An der Schwingung eines mehratomigen Moleküls nehmen im allgemeinen alle Atome teil und beschreiben oft sehr komplizierte Bahnen. Man kann aber alle Schwingungen zurückführen auf eine Anzahl von Normalschwingungen, bei denen sich die Atome auf geraden Linien bewegen und alle gleichzeitig durch die Extremlagen durchgehen. Wenn ein Molekül  $N$  Atome enthält, so beträgt die Anzahl von Normalschwingungen  $3N - 6$  (gleich der Anzahl der inneren Freiheitsgrade).

Es gibt unter den Normalschwingungen solche, bei denen die Atome vorwiegend in der Richtung der Valenzstriche schwingen (Valenzschwingungen) und solche, bei denen hauptsächlich die Valenzwinkel beansprucht werden (Deformationsschwingungen). Fig. 7 zeigt den Unterschied am Beispiel eines linearen und eines dreieckigen Moleküls.

Valenzschwingungen haben allgemein höhere Frequenzen als Deformationsschwingungen, weil in den Richtungen der Valenzen die stärksten Kräfte wirksam sind.

Die Frequenz hängt außer von der Kraft auch von den Massen der an der Schwingung beteiligten Atome ab. Trotzdem gibt es Fälle, in denen dieselben Frequenzen fast unverändert in Molekülen mit sehr verschiedenen Massen wiederkehren. Dazu gehören besonders die Schwingungen, bei denen sehr leichte Atome (vor allem H-Atome) gegen den Molekülrest schwingen. Hier kommt es kaum noch auf die Masse des — praktisch „unendlich“ schweren — Molekülrestes an. Daher treten z. B. in den Spektren aller Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen dieselben charakteristischen „C—H-Schwingungen“ (etwa  $3000 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Man kann in solchen Fällen aus dem Auftreten bestimmter Frequenzen im Spektrum auf die Existenz bestimmter Bindungen schließen. Aus kleinen Änderungen

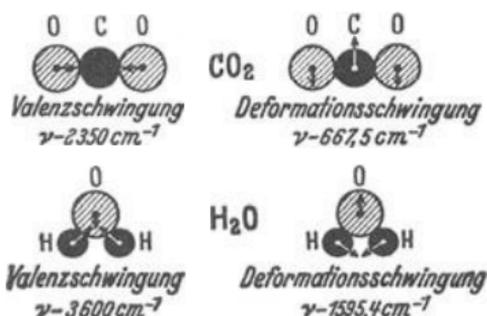
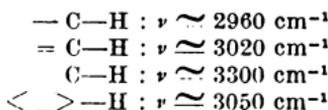


Fig. 7.

in den Frequenzen kann man weitere Schlüsse auf den Molekülbau ziehen; z. B. ist die C—H-Frequenz davon abhängig, ob dieses C-Atom an einer einfachen, doppelten oder dreifachen Bindung beteiligt ist:



In anderen Fällen sind an einer Schwingung wesentlich nur Atome innerhalb einer bestimmten Gruppe beteiligt, und die Frequenz kehrt dann in allen Molekülen, die diese Gruppe enthalten, unverändert wieder, z. B. ist für die NO<sup>2</sup>-Gruppe die Frequenz 1400 cm<sup>-1</sup> charakteristisch, usw.

Diese Beziehungen stellen ein empfindliches Mittel zur Strukturanalyse von mehratomigen Molekülen dar.

In Tabelle 133 sind die wesentlichsten Ergebnisse zusammengestellt, die bis jetzt bezüglich der Atomanordnung in den Molekülen auf spektroskopischem Wege gewonnen worden sind. Die geometrische Anordnung ergibt sich aus der Zahl, Größe und Art der Normalschwingungen (z. B. aus ihrem Auftreten im Ultrarot-Spektrum oder im Ramaneffekt); zur Festlegung der genauen Kernabstände können die Trägheitsmomente (d. h. die Rotationspektren) herangezogen werden.

**Tabelle 132. Atomanordnung in Molekülen.**

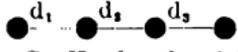
<p><b>A. Linear.</b></p>  <p>CO<sup>2</sup>      d<sub>1</sub> = d<sub>2</sub> = 1·16 Å            CS<sup>2</sup>      d<sub>1</sub> = d<sub>2</sub> = 1·6 Å            HC≡N     d<sub>1</sub> = 1·06; d<sub>2</sub> = 1·15 Å            N≡N=O    d<sub>1</sub> + d<sub>2</sub> = 2·38 Å</p>  <p>H—C≡C—H    d<sub>1</sub> = d<sub>3</sub> = 1·057 Å                              d<sub>2</sub> = 1·204 Å            N≡C—C≡N    d<sub>1</sub> = d<sub>3</sub> = 1·2 Å                              d<sub>2</sub> = 1·5 Å</p> <p>Linear sind auch:            OCS; C<sup>4</sup>H<sup>2</sup>; ClCN; BrCN u. JCN</p>		<p>HSH      d<sub>1</sub> = d<sub>2</sub> = 1·35 Å                        α = 92° 20'            OSO      d<sub>1</sub> = d<sub>2</sub> = 1·37 Å            OOO      d<sub>1</sub> = d<sub>2</sub> = 1·3 Å</p> <p>Dreieckig sind auch:            NO<sup>2</sup>, ClO<sup>2</sup>, Cl<sup>2</sup>O, NOCl, F<sup>2</sup>O.</p>
<p><b>B. Dreieckig.</b></p>  <p>HOH      d<sub>1</sub> = d<sub>2</sub> = 0·955 Å                        α = 104° 40'</p>		<p><b>C. Pyramiden.</b></p>  <p>NH<sup>3</sup>      d<sub>1</sub> = 1·61 Å; d<sub>2</sub> = 1·01 Å                        α = 109°            PCl<sup>3</sup>     d<sub>1</sub> = 3·1 Å; d<sub>2</sub> = 2·0 Å                        α = 100°            AsCl<sup>3</sup>    d<sub>1</sub> = 3·4 Å; d<sub>2</sub> = 2·2 Å            AsF<sup>3</sup>     d<sub>2</sub> = 1·7 Å            auch PH<sup>3</sup>, PF<sup>3</sup>, PBr<sup>3</sup> usw.</p>

Tabelle 132. (Fortsetzung.)

D. Tetraeder mit Zentralatom		E. Verwickeltere Moleküle.	
CH <sup>4</sup>	CH = 1.1 Å; α = 109°28'	CH <sup>3</sup> F	C—F = 1.4 Å
CCl <sup>4</sup>	CCl = 1.76 Å	CH <sup>3</sup> Cl	C—Cl = 1.85 Å
	Cl—Cl = 2.81 Å	CH <sup>3</sup> Br	C—Br = 2.0 Å
SiCl <sup>4</sup>	Si—Cl = 2.1 Å	CH <sup>3</sup> J	C—J = 2.05 Å
	Cl—Cl = 3.29 Å	CCl <sup>2</sup> H	Cl—Cl = 3.0 Å
TiCl <sup>4</sup>	Ti—Cl = 2.3 Å	H <sup>2</sup> CO	H—H = 1.88 Å
	Cl—Cl = 3.61 Å		C—O = 1.2 Å
SnCl <sup>4</sup>	Sn—Cl = 2.3 Å	H <sup>2</sup> CCl <sup>2</sup>	Cl—Cl = 3.2 Å
	Cl—Cl = 3.81 Å		C—Cl = 1.9 Å
CBr <sup>4</sup>	C—Br = 2.0 Å		∠ClCCl = 110—115°
	Br—Br = 3.35 Å		
auch CF <sup>4</sup> , SiH <sup>4</sup> , GeCl <sup>4</sup> usw.			

## B. Optische Spektralanalyse<sup>1)</sup>.

Von G. Scheibe, München und G. Limmer, Chemnitz.

### Allgemeines.

Wie aus der vorhergehenden Theorie der Spektren hervorgeht, sendet jedes Element eine Reihe von charakteristischen Linien aus. Diese Linien ermöglichen einen qualitativen Nachweis des Elementes; ihre Intensität läßt in vielen Fällen auch quantitative Schlüsse ziehen. Auch die Banden der Moleküle sind für analytische Zwecke verwendbar.

Während die Röntgenspektralanalyse den Vorzug einfacher Spektren und übersichtlicher Beziehungen zwischen Linienintensität und Zusammensetzung des zu untersuchenden Stoffes für sich hat, ist die optische Spektralanalyse leichter zu handhaben und erfordert einen geringeren Aufwand an Apparatur, außerdem ist sie empfindlicher.

Das optische Spektrum rechnet man vom Ultraviolett (etwa 200—4000 Å E), an das sich das sichtbare Spektrum (etwa 4000 bis 8000 Å E) anschließt, bis zum Ultrarot (über 8000 Å E). Der Zusammenhang zwischen Wellenlänge und „Farbe“ kann aus Fig. 1 entnommen werden. Das Gebiet zwischen 200 und 1200 Å E ist nur mit dem Reflexionsgitter zugänglich, über 1200 Å E kann man Flußspatoptik verwenden. (Gut durchlässiger Flußspat ist sehr selten.) Dieses äußerste Ultraviolett nennt man „Schumanngebiet“. Über 1800 Å E wird Quarzoptik durchlässig, über 3000 Jenaer Uviolglas, über 3600 gewöhnliches Glas. Im Ultrarot arbeitet man häufig mit Quarz- oder Steinsalzoptik. Unter 1900 Å E muß im Vakuum gemessen werden, da dort bereits der Sauerstoff der Luft zu absorbieren beginnt. Für das Auge ist, wie oben schon erwähnt,

<sup>1)</sup> Literaturverzeichnis über die gesamte erwähnte Literatur auf S. 423.

nur das Gebiet von etwa 4000—8000 Å E zugänglich, deshalb nimmt man das Bolometer oder die Thermozelle für das Ultrarot, die Photoplatte für die übrigen Gebiete zu Hilfe. Die gewöhnliche Bromsilberplatte ist für ein Gebiet von etwa 2300—4700 Å E empfindlich, darunter muß man wegen der Absorption der Gelatine entweder die fast gelatinefreien Schumannplatten verwenden, oder man muß die Bromsilberplatten mit einer fluoreszierenden Substanz (z. B. mit weißer Vaseline) „sensibilisieren“. Mit Farbstoffen sensibilisierte Platten lassen Wellenlängengebiete bis zu 10 000 Å E erreichen (Näheres s. unter „Photographie“, S. 453).

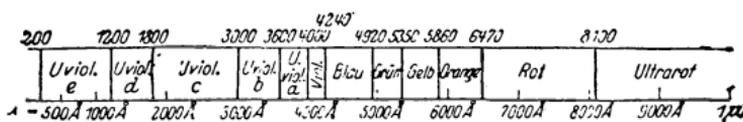


Fig. 1. Einteilung des optischen Spektrums.

Da man in der Praxis wegen der höheren Lichtstärke meist Prismenspektrographen verwendet, die je nach dem Spektralgebiet verschiedene Dispersion haben, muß man die Spektrographen erst mit einer Reihe von Linien bekannter Wellenlänge eichen. Dazu eignen sich besonders die Spektren von Gasen, die in Geißleröhren beobachtet werden, besonders Helium, Wasserstoff, unter Umständen auch Neon und außerdem das Spektrum der Quecksilberbogenlampe. Für genaue Messungen nimmt man am besten das Eisenspektrum. Näheres darüber später! In der Tabelle 2 sind Linien angegeben, die man vorteilhaft zur Eichung verwenden kann.

### Emissionsspektralanalyse.

Nach der Begründung der Emissionsspektralanalyse durch R. W. Bunsen und G. Kirchhoff (1860) wurde diese Methode um die Jahrhundertwende von Hartley, de Gramont, Leonard Pollock u. a. für chemisch-analytische Zwecke ausgebildet. Auf Grund der Fortschritte in der Theorie der Spektren wurden neuerdings einige Nachteile behoben, die der Methode noch anhafteten, und damit wurde eine Grundlage geschaffen, auf der sich die Emissionsanalyse rasch weiter entwickelt. Sie gewinnt einen immer größeren Anwendungsbereich, besonders in den Laboratorien der Technik.

Die Bedeutung der Emissionsspektralanalyse beruht vornehmlich auf ihrer Schnelligkeit, die zu einer Analyse, ohne daß eine vorherige Trennung nötig wäre, auch für mehrere Elemente nur Viertelstunden benötigt. Ferner hat sie vor der chemischen Analyse häufig die große Empfindlichkeit voraus, die auch 0,001% eines Zusatzstoffes noch sicher zu bestimmen gestattet und dabei kaum merkliche Mengen an Substanz verbraucht. Schließlich stellt die bei der Analyse meist hergestellte photographische Spektralaufnahme ein unbestechliches und beständiges Dokument dar.

Da die Emissionsspektralanalyse auf dem Ausstrahlen von Licht durch die zu untersuchende Substanz beruht, und da nur

dampfförmige Substanzen Licht von diskreten, genau identifizierbaren Wellenlängen aussenden, da ferner aber die Analyse die einzelnen Elemente des Stoffes ergeben soll, müssen Temperatur und sonstige Anregungsbedingungen so sein, daß der Stoff verdampft und die vorhandenen Moleküle in Atome zerlegt werden. Praktisch verwendet man Flammen (Bunsen-, Azetylen-, Knallgasflammen), den elektrischen Lichtbogen und schließlich den kondensierten Funken. Die ersteren geben die schwächsten, der letztere die energischsten Anregungsbedingungen. Die Anregung der Atome wird durch Wärmebewegung, also durch Stoß erzielt. Bei Bogen und Funken werden Stöße häufiger und intensiver durch die Beschleunigung von Ionen und Elektronen im elektrischen Feld. Ist einem Atom auf diese Weise die Energie  $\Delta E$  zugeführt worden, so vermag es sie nach der Bohr-Einsteinschen Gleichung

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

als Licht wieder zu emittieren, wobei  $h$  das Plancksche Elementarquantum und  $\nu$  die Schwingungszahl des Lichtes bedeutet. Über die Gesetzmäßigkeiten der Atomspektren berichtet das Kapitel „Spektroskopie“ (S. 379).

Am leichtesten werden bei den Metallatomen die sog. Valenzelektronen angeregt. Solange noch das neutrale Atom vorliegt, spricht man vom Bogenspektrum, weil im Lichtbogen die Energie meist nicht ausreicht, um einzelne Elektronen abzutrennen und das zurückbleibende Ion seinerseits zur Lichtemission anzuregen. Die Spektren der Ionen bezeichnet man wegen ihres Auftretens im Funken als Funkenspektren. Man bezeichnet die verschiedenartigen Spektren mit römischen Ziffern z. B. Al I = Spektrum des Aluminiumatoms, Al II = Spektrum des einwertigen Aluminiumions, Al III = Spektrum des zweiwertigen usw.

Die qualitative Emissionsspektralanalyse beruht darauf, daß man die wichtigsten Linien sämtlicher Elemente kennt (vgl. Tabelle 1) und sie in dem Spektrum einer unbekanntes Substanz wieder zu finden vermag. Aus dem obigen geht hervor, daß hierbei die Art der Anregung nicht gleichgültig ist; so findet man in der Bunsenflamme nur die am leichtesten anregbaren Elemente, nämlich die Alkalien und Erdalkalien.

Eine quantitative Spektralanalyse läßt sich begründen, wenn man annehmen kann, daß die Intensität einer Spektrallinie in einfacher Abhängigkeit von der Zahl der leuchtenden Atome und diese wieder in einfacher Abhängigkeit von der Zahl der vorhandenen Atome ist. Hat man nur ein Element im leuchtenden Dampf, so ist diese Voraussetzung im allgemeinen erfüllt. Sind jedoch noch andere Elemente vorhanden, so beeinflußt bei gleichem Prozentsatz an Atomen ihre Art die Stärke einer bestimmten Spektrallinie unter Umständen sehr wesentlich. Während man z. B. in einer Geißleröhre auch sehr verdünnte Edelgase noch nachweisen kann, wenn sie rein vorliegen, lassen sie sich, wenn auch nur geringe Mengen Luft beigemengt sind, nicht mehr finden. Der Grund ist, daß die zur Anregung nötige Energie bei den Edelgasen erheblich höher ist als bei Stickstoff und Sauerstoff und bei einem Gemisch daher

die Energie fast ausschließlich von den leichter anregbaren Gasen verbraucht wird. Hieraus folgt, daß man bestimmte Gesetzmäßigkeiten zwischen dem Prozentgehalt einer Substanz an einem Zusatzelement Z und der Intensität seiner Spektrallinien nur für eine bestimmte Grundsubstanz G festlegen kann.

Weitere Ausführungen findet man in einschlägigen Spezialwerken 10, 11, 25, 29, 33, 34, 47, 58).

### Anregung der Lichtemission.

Für gewisse Elemente, besonders die Alkalien und Erdalkalien, hat auch heute noch die Anregung in der Bunsenflamme Bedeutung. Für Zwecke besonders der quantitativen Analyse verteilt man am besten die Lösung der zu untersuchenden Substanz mit einem Zerstäuber in der dem Brenner zugeführten Luft (Beckmann 3, Lundegardh 34). Da diese Methode nur für Spezialgebiete in Betracht kommt, sei hier auf die Literatur verwiesen.

Bedeutend allgemeiner anwendbar ist der elektrische Lichtbogen. Da sich nur hochschmelzende Metalle unmittelbar als Elektroden verwenden lassen, erzeugt man bei leicht schmelzenden Metallen oder Salzen einen Lichtbogen zwischen reinen Kohleelektroden und gibt die Substanz in eine Höhlung der unteren Kohle. Hierbei ist störend, daß die Kohle selbst, wenn auch wenige, Linien gibt, ferner, daß immer die sog. Zyanbanden auftreten, die im violetten Teil des Spektrums andere Linien verdecken. Die käuflichen Bogenlampenkohlen enthalten erhebliche Mengen Verunreinigungen, wie Fe, Ca, Si. Ziemlich reine Kohlen erhält man nach Heyne durch Ausglühen der Kohlen bei etwa 3000° C im H<sub>2</sub>-Strom oder bei 2000° im Cl<sub>2</sub>-Strom (19, 20); solche Kohlen verwendeten Mannkopf und Peters (36) zum empfindlichen und gut reproduzierbaren Nachweis von Elementen in der Kathodenglimmschicht des Bogens. Die umfangreichen geochemischen Untersuchungen von V. M. Goldschmidt wurden mit dieser Methode durchgeführt. Das Elektroschaltwerk Göttingen stellt reine Kohlen her.

Weitaus den größten Anwendungsbereich hat der *kondensierte Funke*. Er eignet sich für metallisch leitende Substanzen, wie auch für Lösungen. Er wurde von Lundegardh auch zur quantitativen Bestimmung von Gasen benutzt <sup>1)</sup>. Er wird mittels eines Funkeninduktors von mindestens 4 cm Schlagweite oder bei Wechselstrom vorteilhafter mit einem Hochspannungstransformator von etwa 10 000 Volt und 300—800 Volt-Amp. Leistung erzeugt. Parallel zum Funken F (Fig. 2) werden einige größere Kondensatoren (C) geschaltet, die je nach der Leistung des Transformators (Tr) 6000 bis 10 000 cm Kapazität besitzen. Zwischen Kondensatoren und Funkenstrecke liegt noch eine variable Selbstinduktion (S), die z. B. durch Aufwickeln eines blanken Cu-Drahtes auf einer paraffinierten Papprolle und Abgreifen einer entsprechenden Anzahl Windungen hergestellt werden kann. Die veränderliche Selbstinduktion ist zum Ausschalten der Luftlinien und besonders für die unten zu be-

<sup>1)</sup> Es gelang z. B. noch 0,03% CO<sup>2</sup> in Luft nachzuweisen (35).

sprechenden quantitativen Verfahren wichtig<sup>1)</sup>. Für die allgemeine Durchführung der Analysen ist ein Funkenstativ nötig, das metallische Elektroden rasch auszuwechseln gestattet. Im allgemeinen sind nur die Metalle empfindlich nachweisbar. Für As, P, S wurde neuerdings von Rollwagen und Ruthardt eine besondere Form des Funkens angegeben (40 a.). Für Lösungen ist eine Elektrode nach Gerlach sehr brauchbar, die aus einer vergoldeten Messingkalotte besteht, die mit einer Flüssigkeit gefüllt wird und in die von einer Goldhilfselektrode der Funke überschlägt. Zum Nachweis besonders kleiner Mengen von Elementen (z. B. weniger als 4  $\gamma$  Hg) eignet sich nach Gerlach und Schweitzer (10, 12) die Teslaentladung, die auch für Flüssigkeiten sehr brauchbar ist. Eine Flüssigkeitsmethode, die mit Kohlelektroden und sehr kleinen Flüssigkeitsmengen hohe Genauigkeit erzielt, wurden von G. Scheibe und A. Rivas angegeben (47b).

Gerlach und Ruthardt (9, 11) finden eine gute Anregung der Spektren im „Abreibbogen“.

Auch der mit einem Röhrensender (Chem.-Kal. 1935 III, 512) erzeugte Hochfrequenzfunke scheint sich zu bewähren (13).

#### Spektralapparate.

In manchen Fällen genügt bereits eines der bekannten Hand-spektroskope für eine visuelle Betrachtung des Spektrums. Es sei an die bekannte Verfolgung des Bessemerprozesses und die Analyse der Alkalien und Erdalkalien erinnert. Fast immer ist aber eine photographische Fixierung mit einem Spektrographen vorzuziehen. Für das sichtbare Gebiet lassen sich die Handspektroskope der verschiedenen Firmen in kleine recht leistungsfähige Spektrographen verwandeln. Z. B. lassen sich mit solchen „Kleinspektrographen“ die wichtigen Legierungsbestandteile des Eisens, Mn, Cr, Ni, V, W, Mo, Co, Ti noch bis 0.2% nachweisen (47). Für Untersuchungen großer Empfindlichkeit kommt man ohne einen Quarzspektrographen für das ultraviolette Gebiet nicht aus. Als Anhaltspunkt für die nötige Größe mögen folgende Angaben dienen: Bei tadelloser optischer Leistung genügt für Leichtmetalle, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Sb, Bi, eine Länge von etwa 8—10 cm für das Spektrum von 5000—2000 Å E, für die Platinmetalle sind mindestens 14 cm Länge und für Fe, Ni, Co, Wo, V, Cr mindestens 20—25 cm Länge erforderlich. Das Schema eines Quarzspektrographen und die Anordnung von Funken und Kondensorlinse gibt die Fig. 2. Die Kondensorlinse (K), die ebenfalls aus Quarz sein muß, soll den Funken nicht scharf auf dem Spalt, sondern im Prisma des Spektrographen abbilden<sup>2)</sup>. Damit man beim Einspannen

<sup>1)</sup> Ausführliche Angaben über geeignete Entladungsbedingungen für quantitative Analysen s. G. Scheibe u. A. Schöntag, Arch. Eisenhüttenwes. 8 (1934/35) 533.

<sup>2)</sup> Zeiß empfiehlt eine Zwischenabbildung des Funkens auf einer Quarzlinse mit Rechteckblende, die ihrerseits wieder den Kondensator auf dem Spalt des Spektrographen abbildet. Die Blende soll die Elektrodenenden mit ihren unregelmäßigen Funkenansätzen aus dem Strahlenbündel heraus abblenden.

neuer Proben die Justierung des Funkens in der optischen Achse leicht wieder herstellen kann, setzt man hinter den Funken eine gewöhnliche Glaslinse (L), mit der man ihn scharf auf einer festen Fläche (Fl) abbildet. Die Stelle der Abbildung markiert man, und man hat dann nur immer durch Einstellung des Funkenstativs dafür zu sorgen, daß das Bild des Funkens an derselben Stelle erscheint (Näheres 47).

Ein Element qualitativ festzustellen, heißt, seine stärksten Linien aufzusuchen. Der Vorgang kommt also auf eine Wellenlängenmessung hinaus. Man stellt sich hierzu eine Eichkurve des

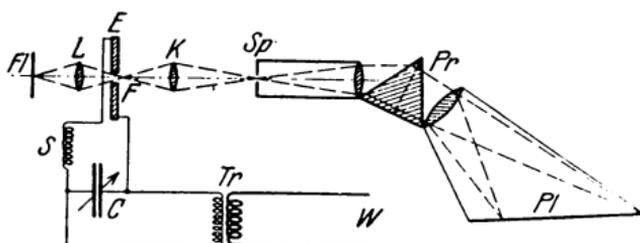


Fig. 2. Quarzspektrograph zur Aufnahme von Funkenspektren. E Elektroden, F Funke, K Kondensator, Sp Spalt, Pr Prisma, Pl photographische Platte, L Linse zur Abbildung des Funkens auf der Fläche Fl, S Selbstinduktion, C Kapazität, Tr Transformator, W Leitung zur Wechselstromquelle.

Spektrographen her, indem man das Spektrum eines bekannten Stoffes aufnimmt, dessen Linien gut ausgemessen und leicht wiederzuerkennen sind. (Geeignet sind Gold, Silber, Kupfer, Zinn und die im Geißlerrohr erscheinenden Linien von H und He, auch die Linien der Hg-Bogenlampe, Tabelle 2.) Man trägt dann die Abstände der Spektrallinien auf der Platte gegen die aus einer Tabelle oder einem Atlas entnommenen Wellenlängenwerte auf. Die Abstände der Linien kann man mit einem Meßmikroskop oder besser mittels einer Vereinigung von Projektionsapparat und Meßeinrichtung (Meßprojektor nach Scheibe, 47) ausmessen. Der Meßprojektor läßt bei geringer Ermüdung hohe Genauigkeit erreichen.

Will man größere Genauigkeit erzielen, so bringt man bei der Aufnahme ein Spektrum einer bekannten Substanz direkt über oder unter das der unbekanntes. Dies geschieht mit Hilfe der Hartmannschen Spaltblenden (Fig. 3), die nacheinander anschließende Teile des Spaltes abdecken bzw. freigeben und so gestatten, die Spektren zweier oder mehrerer Substanzen, die nacheinander aufgenommen werden, direkt zur Berührung zu bringen, ohne daß am Spektrographen selbst die geringste Änderung vorgenommen wird, da die Spektrallinien ja die optischen Bilder des Spaltes sind. Man interpoliert dann die unbekanntes Linie zwischen zwei benachbarten Linien der Vergleichssubstanz. Als solche eignet sich wegen seines Linienreichtums besonders das Eisen<sup>1)</sup>, für das beschriftete

<sup>1)</sup> Eisen von spektroskopischer Reinheit ist das Carbonsyleisen der I. G. Farbenfabrik Ludwigshafen.

Tafeln in 10facher Vergrößerung und dazu gehörige Wellenlängentabellen im Handel sind<sup>1)</sup>. Diese Tafeln gestatten ein besonders bequemes Arbeiten am oben erwähnten Meßprojektor, weil man sie direkt an der Projektionswand zur Bestimmung der Eisenlinien des Vergleichsspektrums verwenden kann.

Es sei ein Beispiel einer Wellenlängeninterpolation gegeben: Die Wellenlänge der auszumessenden Linie soll mit  $l_x$  bezeichnet werden, die der bekannten Eisenlinien mit  $l_1$  und  $l_2$ , entsprechend

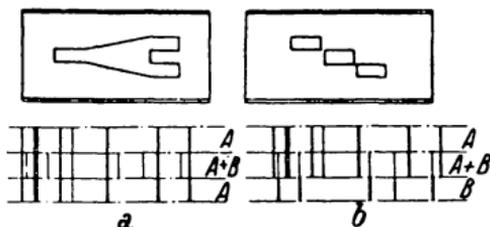


Fig. 3. Spaltblenden nach Hartmann und schematische Darstellung der durch sie erzeugten Spektren. A und B bedeuten reine Metalle, A + B ihre Legierung.

bezeichnet man die mikrometrischen Verschiebungen der Platte am Meßprojektor mit  $a_x$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ . Dann ist, wenn  $a$  mit  $l$  wächst,

$$\frac{l_2 - l_1}{l_x - l_1} = \frac{a_2 - a_1}{a_x - a_1} \text{ folglich } l_x = l_1 + (l_2 - l_1) \frac{a_x - a_1}{a_2 - a_1}$$

(Näheres siehe unter 47 der Literatur.)

Einfacher gestaltet sich die Analyse, wenn das Element, nach dem man sucht, in reinem Zustand zur Verfügung steht. Man nimmt dann mit Hilfe der Hartmannschen Spaltblenden ein Spektrum der zu untersuchenden Substanz unter einem des reinen Elements auf. Setzen sich dessen stärkste Linien in das Spektrum der Substanz hinein fort, so ist das Element nachgewiesen.

### Analysenmethoden.

In dem vorstehenden Abschnitt ist das Prinzip einer qualitativen Analyse bereits festgelegt. Durch die Arbeiten von de Gramont, Hartley u. a. wurden die Linien der Elemente festgestellt, die auch noch bei den kleinsten Mengen als „letzte“ erscheinen, nach denen man also in erster Linie suchen muß. Die Tabelle 1, S. 393 gibt eine Auswahl der wichtigsten „empfindlichen“ Linien. Von den zitierten Forschern wurde dann auch noch ein quantitatives Verfahren ausgebildet, das darauf beruht, daß bei sinkendem Prozentsatz eines Elementes in einer Substanz zunächst die schwächsten Linien und dann mehr und mehr von den stärkeren Linien nicht mehr beobachtet werden. Die Zahl der noch erkennbaren Linien kann also empirisch in Beziehung gesetzt werden zu dem Prozentgehalt. Wenn die

<sup>1)</sup> Zu beziehen durch die Firma R. Fuess, Berlin-Steglitz.

Eichung mit der gleichen Apparatur und unter den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt wird, läßt sich so tatsächlich angeben, ob eine Substanz 0·001, 0·01, 0·1 oder 1% eines Elementes enthält.

Es ist verschiedentlich auf die Fehlerquellen dieser Methode hingewiesen worden. Gerlach versuchte, diese Unzulänglichkeiten durch die Methode der „homologen Linienpaare“ zu überwinden. Es gelten dafür folgende Überlegungen. Erzeugt man das Spektrum eines Elementes mit hoher Kapazität, so erscheinen neben den Bogenlinien auch Funkenlinien. Wird nun in den Entladungskreis Selbstinduktion eingeschaltet, so werden die Funkenlinien mehr und mehr geschwächt. Man muß also, um ein Spektrum immer gleichen Aussehens zu bekommen, auch immer gleiche Entladungsbedingungen anwenden.

Liegen bei einem Element eine Bogenlinie und eine stärkere Funkenlinie nahe beieinander, so kann man durch Erhöhung der Selbstinduktion an einen Punkt gelangen, in dem die Funkenlinie gerade gleich stark wie die Bogenlinie erscheint. Dieses Verfahren wird von Schweitzer (48, 10) zur Festlegung der Entladungsbedingungen verwandt.

Jedes Element (G) sendet stärkere und schwächere Linien aus. Setzt man diesem Element ein anderes (Z) in verschiedenen Prozentsätzen zu, so wird es ganz bestimmte Prozentgehalte geben, bei denen je eine Linie von Z intensitätsgleich ist mit einer von G. Um die Schätzung durch das Auge zu erleichtern, wird man solche „homologe Paare“ möglichst nahe bei einander wählen (Verfahren von Gerlach). Es läßt sich so eine Tabelle aufstellen, in der unter genauer Angabe der Entladungsbedingungen (z. B.: Gleichheit der Funkenlinien 3352 Å E und Bogenlinie 3331 Å E von Sn für Pb in Sn) die homologen Linienpaare und der Prozentgehalt bei dem sie intensitätsgleich sind, angegeben sind.

Derartige Tabellen s. Literatur (10, 47).

Die gleiche Helligkeit der Linien eines homologen Paares läßt sich verhältnismäßig genau schätzen; so daß man z. B. bei 1·5% Pb in Sn die Linien (2614 und 2594) noch nicht intensitätsgleich findet, während dies bei 1·3% der Fall ist. Die Prozentstufen, für die man homologe Paare findet, sind aber meist viel größer, so daß man die Genauigkeit der Methode nicht ausnützen kann. Um alle Prozentgehalte von Z in G ermitteln zu können, verwendet man eine einfache photometrische Einrichtung nach Scheibe und Neuhäuser, die die erwähnten Stufen zu überbrücken gestattet (47).

Man läßt einen Sektor mit logarithmischem Ausschnitt vor dem Spalt rotieren, so daß die Beleuchtung des Spaltes seiner Höhe nach abnimmt.

Der Schwellenwert der photographischen Platte ist eine konstante Größe. Er wird je nach der Linienintensität nach kürzerer oder längerer Zeit erreicht. Diese Zeiten entsprechen verschiedenen Höhen des Sektorenausschnittes. Die Linien bekommen ein keilförmiges Aussehen, und bei richtiger Belichtungszeit ist ihre Länge ein Maß für ihre Intensität. Mit einer Eichkurve läßt sich so eine Analyse durchführen.

Statt des gleichmäßig verlaufenden logarithmischen Sektors kann man auch vorteilhaft einen nach einer Potenzreihe abgestuften Sektor verwenden, der infolge diskontinuierlicher Schwärzung bessere Ablesung gestattet. Im Sichtbaren läßt sich in einigen Fällen eine quantitative Analyse durch Photometrieren von Linien in wenigen Minuten durchführen, z. B. Cr, V, Mo, Ni, Mn in Eisen zwischen 0,05 und 20% mit einer Genauigkeit von etwa 10% (47).

Größere Genauigkeit erlaubt das „Dreilinienvverfahren“ (47) und das größere Konzentrationsbereiche umfassende Zweilinienvverfahren (47a), besonders in Verbindung mit einem thermoelektrischen oder lichtelektrischen Photometer (47).

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß die Emissionsspektalanalyse in sehr vielen Fällen mit Nutzen angewandt werden kann. Besonderen Vorteil wird aus ihr die Technik ziehen, wo es sich darum handelt, immer wiederkehrende Kontrollen und Identitätsproben rasch mit geringem Aufwand an Zeit und Material durchzuführen.

Tabelle 1. Die empfindlichsten Linien der wichtigsten Elemente <sup>1)</sup>  
(Wellenlängen in Å E.)

Die Ziffern III, II, I deuten die Reihenfolge an, in der die Linien bei abnehmender Konzentration verschwinden. Nach jeder Linie ist das zugehörige Element angegeben.

1. Ultraviolett.

2066.4 <sup>2)</sup>	B	2502.0	Zn	2599.4	Fe	2767.9	Tl
2265.0	Cd	06.9	Si	2605.7	Mn	69.7	Te
88.0	Cd	10.9	Ni	13.8	I Sc	73.4	Hf
88.1	As	16.1	Si	14.2	Pb	80.2	As
96.8	C	16.9	Hf	30.6	Cs	95.5	I Mg
2303.0	Ni	19.8	Co	41.5	Au	98.9	Rb
16.0	Ni	25.6	Cs	50.3	Be	2802.7	Mg
35.3	Ba	28.5	Si	50.9	Be	16.2 <sup>2)</sup>	Mo
49.8	As	28.5	Sb	51.2	Ge	17.0	Y
69.9	Cu	30.7	Te	51.6	Ge	31.4	W
79.4	La	34.0	P	59.4	Pt	33.1	Pb
83.3	II Te	35.6	P	63.2	Pb	35.6	Cr
85.8	I Te	36.5	I Hg	76.0	Au	40.0	Sn
88.9	I Co	53.3	P	91.4	Ge	43.3	Cr
2413.2	Ag	54.9	P	94.7	Co	48.2	Mo
16.1	Ni	58.0	Zn	2706.5	Sn	52.1	III Mg
29.5	Sn	63.1	W	09.6	Ge	60.5	As
37.8	Ag	72.3	W	10.3	In	63.3	Sn
78.6	C	76.1	Mn	39.6	Fe	77.9	Sb
96.8	B	93.7	Mn	45.0	As	79.4	W
97.7	B	98.1	Sb	55.7	Fe	81.6	Si

<sup>1)</sup> Zusammengestellt nach G. Scheibe und C. F. Linström (47) unter Benutzung von F. Twyman (52). Eine Tabelle der Linien, nach Elementen geordnet, findet sich im Chemikerkalender 1932. Eine besonders wertvolle Zusammenstellung von Linien s. Tabellen zur qualitativen Analyse von W. Gerlach u. E. Riedl, Leipzig 1936.

<sup>2)</sup> Zum Nachweis in Eisen benutzt.

94.9	Cp	3216.7	Y	3414.8	Ni	3661.4	Ru
98.0	Bi	20.8	Ir	21.2	Pd	63.3	Hg
2900.3	Cp	32.5	Sb	34.9	Rh	83.5	Pb
09.1	Os	32.7	Li	36.7	Ru	92.4	Rh
11.4	I Cp	42.3	Y	47.4	K	3706.0	Ca
24.0	V	42.7	Pd	51.2	B	10.3	Y
33.1	Mn	47.5	I Cu	52.0	Re	19.9	Fe
36.5	Mg	56.1	In	53.5	Co	26.9	Ru
39.3	Mn	62.3	Sn	60.6	Re	23.0	Ru
42.0 *)	Ti	67.5	Sb	64.5	Sr	34.9	Fe
49.2	Mn	69.5	II Ge	64.9	Re	40.0	Pb
63.3	Cp	74.0	II Cu	66.2	Cd	59.3	Ti
67.3	Hg	80.7	I Ag	67.7	Cd	61.3	Ti
93.3	Bi	82.3	Zn	74.9	Sr	74.3	Y
98.0	Pt	90.6	Th	96.2	Zr	75.7	II Ti
3024.6	Bi	3300.5	Th	99.0	Ru	77.7	Hf
39.1	I Ge	02.3	Na	99.1	Er	96.3	I Mo
39.4	In	02.6	Zn	3513.7	Ir	99.3	Rh
50.8	Ni	02.9	Na	17.0	Pd	3801.0	Sn
54.3	Ni	03.0	Zn	19.2	Tl	32.3	Mg
57.6	Ni	11.1	Ta	38.8	Th	38.3	Mg
64.7	Pt	18.9	Ta	72.5	Zr	64.1	Mo
67.7	Bi	21.1	Be	72.7	Pb	73.1	Co
72.9	Hf	21.4	Be	78.7	Cr	91.8	Ba
82.2	Al	30.6	Sn	93.0	Ru	3903.0	Mo
92.7	Al	45.0	Zn	93.5	Cr	05.5	Si
93.1	V	45.5	Zn	96.2	Ru	06.3	Er
3102.3	V	49.0	Ti	96.2	Rh	07.5	Sc
10.7	V	49.4	Ti	3600.7	Y	11.9	Sc
18.4	V	58.4	Nb	01.1	Th	23.0	Pt
22.8	Au	61.2	Ti	05.3	Cr	33.7	I Ca
30.4	Be	72.8	Ti	09.6	Pd	40.6	Rb
31.1	Be	83.9	Ag	10.5	Cd	44.0	Al
31.6	Hg	87.9	Zr	13.8	I Sc	49.1	La
34.8	Hf	88.3	Zr	34.7	Pd	51.2	Nd
58.9	Ca	92.0	Zr	39.6	Pb	61.5	I Al
71.7	La	99.8	Hf	42.8	Sc	66.4	Pt
75.0	Sn	3404.6	Pd	50.2	Hg	68.5	II Ca
79.3	Ca	05.1	Co	51.8	Sc	88.5	La
3215.6	W	10.2	Zr	58.0	Rh		

**2. Sichtbares Gebiet (ab 4000 Å E).**

4008.8	W	4101.0	Nb	4205.0	Eu	4305.5	Sr
19.1	Th	01.8	In	15.5	II Sr	05.8	Pr
20.4	Sc	21.3	Co	15.6	Rb	74.8	Rh
23.7	Sc	29.7	Eu	26.7	III Ca	75.0	Y
30.8	II Mn	30.7	Ba	41.7	U	79.2	V
33.0	Ga	56.2	Nd	46.9	Sc	81.7	Mo
44.2	K	65.6	Ce	54.3	Cr	81.9	Th
46.6	Hg	72.1	Ga	57.7	Re	83.5	Fe
47.2	K	74.3	Hf	60.9	Os	90.9	Sm
57.8	I Pb	77.3	Nd	74.8	Cr	91.1	Th
59.0	Nb	77.5	Y	89.7	Cr	4404.8	Fe
77.7	Sr	79.4	Pr	94.6	W	03.5	V
79.7	Nb	86.6	Ce	4302.1	I W	19.6	Er
93.2	Hf	4201.8	I Rb	03.6	Nd	20.5	Os

4421.1	Sm	4754.0	II	Mn	5206.0	Cr	5688.8	II	Na	
24.4	Sm	92.6		Au	08.4	Cr	5700.8		Cu	
34.3	Sm	92.9		Co	09.0	Ag	69.6		Hg	
46.4	Nd	94.0		Os	18.2	Cu	82.1		Cu	
51.6	Nd	99.9		Cd	27.6	Pt	82.6		K	
60.3	V	4810.5	I	Zn	69.5	I	Fe	90.7	Hg	
63.0	Nd	13.5		Co	95.6		Pd	5801.9	K	
67.3	Sm	17.5		Pd	5301.0		Pt	12.4	K	
4511.3	In	40.3		Co	28.0		Fe	32.1	K	
13.0	Re	63.2		Th	50.5	I	Tl	37.4	Au	
24.7	Sn	83.7	I	Y	54.4		Rh	90.0	I	Na
27.4	Ce	89.2		Re	79.1		Rh	95.9	I	Na
28.5	Ce	99.9		La	95.3		Pd	5915.4		U
33.2	Ti	4900.1	I	Y	5449.5	I	Ir	6016.6	II	Mn
38.9	Cs	19.8		Th	60.7	I	Hg	30.7		Mo
54.0	Ba	21.0		La	65.4	I	Ag	6103.6	II	Li
54.5	Ru	34.1		Ba	75.8		Pt	54.4	III	Na
55.3	Cs	62.3		Sr	76.9		Ni	62.2		Ca
71.8	Rb	71.9		Li	78.5		Pt	6231.8		Al
84.5	Ru	79.0		Na	92.9		U	43.4		Al
93.2	Cs	81.7		Ti	5506.5	I	Mo	98.5		Rb
4603.2	Li	83.2		Na	12.1		Ce	6346.7		Si
07.3	Sr	5027.4		U	27.8		U	62.3		Zn
75.6	Er	85.8		Cd	28.5	II	Mg	6430.8		Ta
78.2	Cd	87.4		Y	33.0	I	Mo	38.5		Cd
80.1	Zn	5105.5		Cu	35.5		Ba	49.2		U
85.9	Ge	53.2		Cu	42.8		Pd	85.4		Ta
87.8	Zr	63.8		Pd	52.2		Bi	6516.1		Ta
4710.1	Zr	67.3		Mg	70.5	II	Mo	6707.9	I	Li
14.4	Ni	72.7	I	Mg	90.1		Ca	7664.9		K
22.2	Zn	83.6	I	Mg	99.4		Rh	99.1		K
22.5	Bi	93.1		Rh	5608.8		Pb	7800.3		Rb
39.5	Zr	5204.5		Cr	82.8	II	Na	7947.6		Rb

Tabelle 2.

Linien, die zur Eichung von Spektrographen geeignet sind.

(Für genaue Eichungen ist das Eisenspektrum zu verwenden  
am besten mit Hilfe der auf S. 405 erwähnten Tafeln.)

Wasserstoff		Quecksilber		
3835.4 (H $\eta$ )	} uv	2536.5	} uv	
3889.0 (H $\zeta$ )		2652.1		
3970.1 (H $\epsilon$ )		2967.3		
4101.7 (H $\delta$ )	v	3125.7		
4340.5 (H $\gamma$ )	b	3131.6		
4861.3 (H $\beta$ )	b—gr	3131.8		
6562.8 (H $\alpha$ )	r	3650.2		
		3654.8		
		4046.6		} v
		4077.8		

(S. folgende Seite)

Helium		Quecksilber	
3888.6	uv	4347.5	} b
4026.2	v	4858.3	
4471.5	} b	4916.0	} gr
4713.1		5460.7	
4921.9	} gr	5789.6	} g
5015.6		5790.7	
5875.7 (D <sub>3</sub> )	gb	6234.4	or
6678.1	} r	6907.5	r
7065.2		10140	} ur
7281.5		11287	
10830	ur	13571	

### Fluoreszenzanalyse.

Von Materie absorbiertes Licht kann außer in andere Energiearten auch wieder in Strahlung verwandelt werden. In gasförmigen Stoffen kann das austretende Licht dieselbe Wellenlänge haben wie das erregende. Man nennt dies „Resonanzstrahlung“. In Flüssigkeiten und festen Körpern erhält man meist größere Wellenlängen. Man spricht von Fluoreszenz, wenn das Sekundärlicht sofort wieder ausgestrahlt wird, von Phosphoreszenz, wenn es noch längere Zeit nach der Einstrahlung nachweisbar ist. Beide Erscheinungen sind verwandt und können z. B. durch Temperaturänderungen ineinander übergeführt werden. (Eine hübsche Methode zur Bestimmung der Fluoreszenz erregenden Strahlung geben Heyne und Pirani an, 21.)

Das ausgestrahlte Licht ist hinsichtlich Intensität und „Farbe“ für ein Molekül charakteristisch, somit kann man durch die Fluoreszenz z. B. empfindliche organische Moleküle erkennen und auch in ihrer Menge bestimmen. Zur Anregung des Fluoreszenzlichtes, das in diesem Falle im Sichtbaren beobachtet wird, verwendet man in den meisten Fällen das Ultraviolettlicht der Quarz-Quecksilberlampe<sup>1)</sup>, von der man den sichtbaren Teil durch ein Filter (es gibt neuerdings Glasfilter, die praktisch nur ultraviolettes Licht des Wellenlängenbereichs 2700—4400 Å E durchlassen) absorbiert, um das Fluoreszenzlicht ungestört beobachten zu können.

Die Fluoreszenzanalyse ist wegen ihrer raschen Ausführung und ihrer Sparsamkeit überall da von Nutzen, wo ein fluoreszierender Stoff in kleinen Mengen nachgewiesen (Materialprüfung) oder in seiner Menge bestimmt werden soll. Ferner, wo eine Abtrennung eines fluoreszierenden Stoffes von nicht oder in anderer Farbe fluoreszierenden Stoffen vorgenommen werden soll.

<sup>1)</sup> Konstruktion der Quarzlampengesellschaft m. b. H., Hanau. Sehr brauchbar ist eine Lampe nach Hippel von Schott u. Gen. Jena. Auch Wolframbogenlampen (Osram-Gesellschaft) sind in Verbindung mit obigem Filter brauchbar.

Im folgenden sei an einigen Beispielen die Verwendungsmöglichkeit der Fluoreszenzanalyse gezeigt<sup>1)</sup>.

Die meisten Alkaloide geben starke Fluoreszenz noch in großer Verdünnung. Chinin läßt sich z. B. als Sulfat durch seine blaue Fluoreszenz noch in Verdünnung 1 : 10<sup>8</sup> nachweisen. Durch Vergleichen der Stärke und Farbe der Fluoreszenz kann die Extraktion von Alkaloiden und Trennung von Nebenalkaloiden verfolgt werden. Azeton, viele Benzolderivate und sonstige fluoreszierende Substanzen können in Alkohol und anderen nicht fluoreszierenden Substanzen festgestellt werden. Auch quantitative Bestimmungen sind durch Photometrieren des Fluoreszenzlichtes z. B. mit dem Stufenphotometer möglich. Novokain, Kokain und Stovain können unterschieden werden. Eine rasche Unterscheidung von Seide, Kunstseide und Baumwolle ist möglich. Auch die verschiedenen Arten von Kunstseide lassen sich unterscheiden. Öle und Fette können identifiziert werden. Zur Erkennung und Bestimmung des Reinheitsgrades von Drogen kann das Verfahren ebenfalls gute Dienste leisten. Nimmt man den Spektrographen zu Hilfe, so lassen sich dadurch Fluoreszenzen im Ultraviolett nachweisen und der Anwendungsbereich der Methode wird erweitert. Es wird so die Unterscheidung von Zellulosen (Hydro- und Oxyzellulose, Zelluloseazetat, Nitrozellulose) möglich. Auch verschiedene Zuckerarten zeigen Unterschiede.

### Absorptionsspektralanalyse.

Läßt man ein Lichtstrahlenbündel, das alle Wellenlängen eines bestimmten Wellenlängenintervalls enthält (weißes Licht in erweitertem Sinn) auf einen gasförmigen, flüssigen oder festen Stoff fallen, so kann das Licht, abgesehen von Reflexionsverlusten 1. ungeschwächt hindurchgehen (farblose Substanz), 2. vollständig absorbiert werden (schwarze Substanz), 3. in seinen verschiedenen Wellenlängen verschieden stark absorbiert werden (farbige Substanz im weiteren Sinn).

#### Definitionen und Gesetze.

In jedem sehr kleinen Schichtelement  $ds$  ist die Schwächung einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  ( $-dI_\lambda$ ) proportional der Intensität  $I_\lambda$  des einfallenden Lichtes und der durchstrahlten Schicht  $ds$  (Lambertsches Gesetz)

$$-dI_\lambda = k' \cdot I_\lambda \cdot ds; \quad -dI_\lambda/I_\lambda = k' \cdot ds$$

Unter Berücksichtigung, daß für  $s = 0$  die auftreffende Strahlungsintensität  $I_{0,\lambda}$  ist, erhält man durch Integration obiger Formel über die Schichtdicke 0 bis  $s$ :

$$\ln I_{0,\lambda} - \ln I_\lambda = k' \cdot s \text{ oder } \ln (I_{0,\lambda}/I_\lambda) = k' \cdot s$$

<sup>1)</sup> Weitere Beispiele und ein ausführliches Literaturverzeichnis finden sich bei P. W. Danokwortt (6) und Haitinger (14).

$k'$  heißt der Extinktionskoeffizient. Er ist definiert durch den reziproken Wert derjenigen Schichtdicke, bei der das Verhältnis  $I_0\lambda : I_\lambda = e$ , also  $\ln I_0\lambda / I_\lambda = 1$  wird ( $e =$  Basis der natürlichen Logarithmen).

Benutzen wir den Briggschen Logarithmus und für die Definition von  $k$  den reziproken Wert der Schichtdicke, bei der  $I_0\lambda / I_\lambda = 10$  wird, so ist  $k = k' \cdot \log e = k' \cdot 0.4343$ . In den meisten Fällen wird  $k$  verwendet.

Als Extinktion bezeichnet man:  $\varepsilon = \log I_0\lambda / I_\lambda = k \cdot s$ .

Bei Lösungen ist im einfachsten Fall die Extinktion nicht nur proportional der Schichtdicke  $s$ , sondern auch der Konzentration  $c$ , wenn das Lösungsmittel keine Absorption besitzt oder seine Absorption, sei es rechnerisch, sei es durch die experimentelle Anordnung, in Abzug gebracht wurde.

Es ist dann  $\varepsilon = \log I_0\lambda / I_\lambda = k \cdot s \cdot c$ .

Ist dieser einfachste Fall erfüllt, so bleibt die Extinktion gleich, wenn  $s_1c_1 = s_2c_2 = \dots = \text{konst.}$  (Beersches Gesetz). Es ist üblich  $s$  in cm,  $c$  in gr/Mol. pro Liter zu messen.

Bestimmt man  $k$  für eine größere Zahl von Wellenlängen und trägt man diese als Abszissen, die zugehörigen Werte von  $k$  als Ordinaten auf, so erhält man die Absorptionskurve einer Substanz. Da sich Werte von  $k$  zwischen 0,0001 und über 100 000 leicht messen lassen, so ist das Auftragen von  $\log k$  häufig vorteilhafter. Statt der Maßeinheit  $m\mu$  ( $1 m\mu = 10^{-7}$  cm) wird für die Wellenlänge jetzt meist die 10mal kleinere Angströmeinheit benutzt. Auch die Zahl der Schwingungen  $\nu_n$  pro sec. (Frequenz) = Lichtgeschwindigkeit/Wellenlänge =  $3 \cdot 10^{10} / \lambda$  (in cm) oder die Zahl der Schwingungen  $\nu_w$  (Wellenzahl) pro cm dienen zur Charakterisierung der Lichtart.

Die Absorption eines Stoffes als Funktion der Wellenlänge (oder Schwingungszahl) ist eine charakteristische Eigenschaft in erster Linie seiner Bausteine, der Moleküle oder Ionen, in zweiter Linie auch des Aggregatzustandes und der Anordnung im Krystallgitter. Ganz rein hat man die Absorption der Moleküle im verdünnten Gaszustand. Die Feinstruktur des Spektrums zeigt hier häufig, daß das Molekül Lichtenergie nur in einzelnen gequantelten Stufen aufnehmen kann und die Entwirrung des Spektrums erlaubt in einfachen Fällen Trägheitsmoment der ganzen Moleküle, Festigkeit der Bindung der Atome und Elektronen zu berechnen.

In verdünnten Lösungen (Lösungsmittel als nicht absorbierend angenommen) wird das Spektrum ebenfalls von einzelnen Molekülen erzeugt, die jedoch mit dem umgebenden Lösungsmittel eine Einheit bilden (Solvate). Hier läßt sich im allgemeinen die Quantelung der einzelnen Molekülzustände nicht mehr erkennen. Solange die Kräfte zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel diejenigen zwischen den gelösten Molekülen untereinander erheblich übertreffen, bleibt bei Veränderung der Konzentration das Spektrum unverändert. Das Beersche Gesetz ist gültig. Dies ist der Fall bei sehr vielen vorkommenden Lösungen und Konzentrationen.

Das Absorptionsspektrum ist also zur Erkennung und Konzentrationsbestimmung gelöster Stoffe brauchbar. Zu diesem Zweck wird bekanntlich auch der Brechungsindex bzw. die Molarrefraktion herangezogen. In einem Gemisch oder einer Lösung setzt sich aber diese immer nahe additiv aus den Werten für die Komponenten zusammen. Bei kleinen Mengen eines Bestandteiles (Verunreinigung) wird die Genauigkeitsschwelle der Refraktionsbestimmung unter Umständen erreicht und diese versagt als analytische Methode. In diesen Fällen kann die Messung des Absorptionsspektrums weiter führen. Liegen die Spektren der Stoffe eines Gemisches in verschiedenen Spektralgebieten, so kann das Spektrum des nur in geringer Menge vorhandenen Bestandteils durch Erhöhung der Schichtdicke immer zur Messung gebracht werden. Konzentrationen von 0.001%, und weniger sind noch bestimmbar.

### Anwendungen.

Sucht man z. B. in einem Reaktionsgemisch, dessen Komponenten nur im Ultraviolett bis Blau absorbieren nach einem möglicherweise entstandenen Farbstoff, dessen Absorption von Grün bis Rot liegen kann, so genügt ein Blick ins Handspektroskop, um kleinste Mengen von diesem zu entdecken, die auf anderem Wege nicht nachzuweisen wären. Besonderen Wert besitzt die Methode bei Stoffen, deren chemische Eigenschaften noch nicht bekannt sind. So konnten Pohl (39) und Windaus die Bildung von antirachitischem Vitamin aus Ergosterin beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht spektrophotometrisch verfolgen. Ebenso kann die Abtrennung von Verunreinigungen von einem Naturstoff spektrophotometrisch verfolgt werden, wie das am Kautschuk von G. Scheibe und R. Pummerer (45) durchgeführt wurde.

Ist in den obigen Fällen die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes Voraussetzung, so kann umgekehrt, wie oben erwähnt, die Ungültigkeit die Nähwirkung von Molekülen und Ionen anzeigen. Das Spektrum der als Indikatoren bekannten Farbstoffe ist empfindlich gegenüber der Veränderung der H-Ionenkonzentration innerhalb eines bestimmten Bereiches und kann daher zur Bestimmung dieser Konzentration verwendet werden<sup>1)</sup>.

Auch Neutralsalze haben Einfluß auf das Spektrum der Indikatoren, was zu Fehlern bei der H-Ionenbestimmung Anlaß geben kann.

Diese Änderungen im Spektrum durch die Nähwirkung von Molekülen werden nach Hantzsch durch Konstitutionsänderungen bedingt. Ganz allgemein kann das Spektrum zu Feststellungen über die Konstitution von Molekülen benutzt werden. Bei allen Salzen mit einem gemeinsamen farbigen Ion tritt im völlig dissoziierten Zustand in wäßriger Lösung das Spektrum dieses Ions im hydratisierten Zustand in gleicher Weise auf. Wird die erste Sphäre eines solchen Ions statt mit Wassermolekülen mit anderen Molekülen

<sup>1)</sup> Über Indikatoren siehe Teil II, S. 360.

oder Ionen besetzt, so ändert sich im allgemeinen auch das Spektrum.

Die organischen Moleküle lassen in ihrem Spektrum in der Regel den Zusammenhang mit den Lösungsmittelmolekülen weniger erkennen, auch beeinflussen sich die Gruppen desselben Moleküls häufig nur wenig. Daher können oft die Spektren einzelner Bausteine, z. B. der Karbonylgruppe, Nitro- und Phenylgruppe u. a. wiedererkannt werden und Fingerzeige für die Konstitution geben.

In anderen Fällen kann aber auch die Beeinflussung der Gruppen untereinander verwertet werden. Zwei Äthylengruppen in konjugierter Stellung haben das Maximum der Absorption bei etwa 2250 ÅE, einzelne und weiter auseinander liegende unter 2000 ÅE. Meist zieht man die Schlüsse durch Vergleiche der Spektren mit denen von Substanzen möglichst naher Verwandtschaft. Zum Beispiel gleicht das Spektrum des sog. Triphenylvinylalkohols mehr dem von Verbindungen mit einer Ketongruppe und Phenylkernen als dem von Verbindungen mit einer Äthylenbindung und Phenylkernen. Die Konstitution ist also die eines Triphenyläthanons [Ley und Manecke (32, 17, 22)].

#### Methoden.

Aus dem Vorstehenden folgt, daß der Absorptionsspektroskopie hauptsächlich zwei Aufgaben erwachsen: 1. die Bestimmung der Absorptionskurve, 2. bei bekannter Absorption die Bestimmung der Konzentration. Für beide Aufgaben bildet die Grundlage die Gleichung:

$$k \cdot c \cdot s = {}^{10} \log. (I_0/I_\lambda) \quad (I)$$

Neben der Feststellung von Konzentration und Schichtdicke ist also immer ein Lichtintensitätsverhältnis für eine oder mehrere Wellenlängen zu bestimmen. Die verschiedenen Möglichkeiten zur Lösung dieser Aufgabe sollen nun besprochen werden. Dabei ist nur eine Auswahl von bewährten und mit bescheidenen Mitteln durchzuführenden Methoden beabsichtigt. Weitere Methoden findet man in Spezialwerken (2, 30, 31, 47, 55, 56).

Zu jeder Absorptionsmessung gehören eine Lichtquelle, Gefäße mit definierter Schichtdicke zur Aufnahme der Substanz, eine Vorrichtung, um ein bekanntes Lichtintensitätsverhältnis herzustellen, und ein Spektroskop bzw. Spektrograph, um dieses Intensitätsverhältnis bei verschiedenen Wellenlängen bestimmen zu können.

Als Lichtquellen für das sichtbare Gebiet und ein kontinuierliches Spektrum werden meist der positive Krater eines Kohlelichtbogens oder eine Halbwattlampe mit stiftförmig gewickeltem Faden verwendet <sup>1)</sup>. Lichtquellen, die nur einzelne Wellenlängen emittieren, sind die Quecksilberdampfampe oder ein Geißlerrohr mit Helium- oder Wasserstofffüllung.

<sup>1)</sup> Die Osrampunktlichtlampe ist zur Erzielung paralleler Strahlenbündel gut verwendbar.

Für das Ultraviolett liefern bis  $230\text{ m}\mu$  der Eisenbogen oder Wolframbogen, die mit etwa 5 Amp. zwischen 5 mm dicken Stäben brennen, Spektren mit sehr dicht liegenden Linien, die als Ersatz für ein rein kontinuierliches Spektrum meist ausreichen. Mit dem durch Parallelschalten einer Kapazität von einigen 1000 cm kondensierten Funken zwischen Aluminium, Zink oder Kupfer lassen sich noch intensive Linien bis  $2000\text{ \AA E}$ , bei längerer Bellichtung bis  $1860\text{ \AA E}$  erzielen. Auch der Bogen in der Quarz-quecksilber- oder Amalgamlampe läßt sich in manchen Fällen mit Vorteil verwenden. Ein mit  $\text{H}_2$  von 1–2 mm Druck gefülltes Entladungsrohr, betrieben mit Wechselstrom von 2000–6000 Volt Spannung, liefert ein gutes Kontinuum von  $3000\text{ \AA}$  bis ins Schumanngebiet (1). Auch Teslaentladungen unter Wasser sind bis  $2000\text{ \AA}$  brauchbar (50).

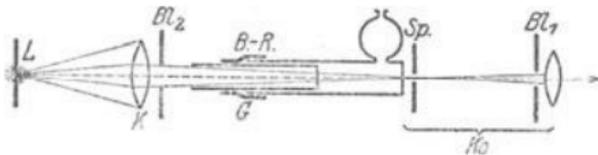


Fig. 4. B.-R. Balyrohr mit Gummidichtung G. Ko. Kollimator des Spektrographen mit Spalt Sp. Blende  $Bl_1$  und  $Bl_2$  müssen so abgepaßt sein, daß durch das Balyrohr keine Ausblendung des Strahlenkegels erfolgen kann. (Nach Weigert, Optische Messungen.)

An Gefäßen verwendet man entweder Küvetten mit festen Wänden (aus Glas für das sichtbare, aus Quarz für das ultraviolette Gebiet<sup>1)</sup>) oder sog. Baly-Gefäße, die aus zwei ineinander verschiebbaren Rohren bestehen (Fig. 4). Diese können auch mit mikrometrischer Feinverstellung (auf  $\frac{1}{1000}$  mm) hergestellt werden. Die Schichtdicke muß so genau (auf mindestens  $0,5\%$ ) bestimmt sein, daß durch sie kein merklicher Fehler in die Messung hineingebracht wird.

Die Spektroskope und Spektrographen können auf zwei verschiedene Arten verwendet werden. Für jede auf den Spalt einfallende Wellenlänge entsteht durch Kollimator und Fernrohr- bzw. Kameraobjektiv ein Bild des Spaltes, bei einem glühenden festen Körper ein kontinuierliches Spektralband. Entweder betrachtet man nun diese Bilder (eventuell unter Zuhilfenahme der Photoplatte) mit einer Lupe (Okularmethode) oder man befestigt an der Stelle der Spaltbilder einen zweiten Spalt. Bringt man jetzt das Auge

<sup>1)</sup> Die Kittung der Küvetten macht insbesondere für Quarzplatten bei organischen Flüssigkeiten und Säuren Schwierigkeiten. Dicke Glasringe, die oben und unten optisch plan poliert sind, können durch Aufpressen zweier Quarzplatten mittels eines federnden Halters als Küvetten für jedes Lösungsmittel verwendet werden. Sie sind auch leicht zu reinigen. Hersteller die bekannten optischen Firmen.

unmittelbar an diesen Spalt, so kann man durch ihn, wie durch ein Schlüsseloch, die vor dem Spalt des Spektralapparates liegenden Gegenstände in dem monochromatischen Lichte erkennen, das der Stellung des Spaltes im Spektrum entspricht (Maxwell'scher Okularspalt).

Die Messung des Lichtintensitätsverhältnisses kann mit beiden Methoden kombiniert werden. Eine sowohl für das sichtbare wie auch für das ultraviolette Gebiet viel angewandte Methode beruht darauf, daß man für Auge und photographische Platte eine Intensitätsschwelle  $I_s$  angeben kann, bei der eben noch ein Eindruck zu bemerken ist. Steigt die Absorption einer Substanz als Funktion der Wellenlänge, so wird diese Schwelle an einer bestimmten Stelle des Spektrums erreicht. Für diese Wellenlänge gilt:

$$k = \frac{1}{s \cdot c} \cdot \log \frac{I_0}{I_s}$$

Da  $\log I_0/I_s$  bei Verwendung einer konstanten Lichtquelle für die gleiche Platte nahe gleich bleibt, so ist durch systematisches Verändern von  $s$  oder  $c$  (Gültigkeit des Beerschen Gesetzes vorausgesetzt)  $k$  für mehrere Wellenlängen bestimmbar. Für die meisten Zwecke braucht  $\log I_0/I_s$  nicht bekannt zu sein. Man trägt statt  $k$  den reziproken Wert von  $s$  oder den  $\log 1/s$  auf und erhält eine Kurve, die sich von der Absorptionskurve nur durch einen konstanten Faktor unterscheidet (Hartley-Baly-Methode).

Diese Methode eignet sich zur Identifizierung von Stoffen mit schmalen Absorptionsbanden, z. B. der meisten Farbstoffe. Sie wurde für das sichtbare Gebiet von Formanek (8) ausgebildet. In einem Spektrum geringer Dispersion grenzt am Rande eines Absorptionsbandes Hell und Dunkel so scharf aneinander, daß man die Stelle, wo der Lichteindruck für das Auge eben verschwindet, mit einem Fadenkreuz gut einzustellen vermag.

Wenn man die Schichtdicke verändert<sup>1)</sup>, kann man dann leicht eine Kurve der Abhängigkeit von Wellenlänge und Schichtdicke zeichnen, die allerdings durch die physiologischen Eigenschaften des Auges bzw. durch die Eigenschaften der Photoplatte etwas von der wahren Form der Absorptionskurve abweicht. Die Hartley-Baly-Kurve für Azobenzol ist in Fig. 5 gegeben. Eine Relativbestimmung von  $k$  in verschiedenen Spektralbereichen ist mit einer Genauigkeit von höchstens 20% möglich. Weigert und Hymann haben ein Verfahren angegeben, mit dieser Methode auch  $k$  absolut zu bestimmen (55).

Zur absoluten Bestimmung von  $k$  und gleichzeitig zur Eliminierung der Empfindlichkeitskurven von Auge und Platte gelangt man durch ein Vergleichsspektrum, mittels dessen man  $I_{0,\lambda}/I_{\lambda}$  für jede Wellenlänge bestimmt. Das Licht zum Vergleichsspektrum entnimmt

<sup>1)</sup> Besonders bequem ist die Vereinigung von Tauchtrog und Spektroskop nach G. Scheibe zu verwenden. Hersteller R. Fuess, Berlin-Steglitz.

man am besten der gleichen Lichtquelle, wie das des Hauptspektrums, wodurch man unabhängig von Helligkeitsschwankungen wird. Gute Intensitätsvergleiche sind aber nur möglich beim nahen Aneinanderstoßen der Vergleichsflächen. Durch „Hüfner-Rhombus“, Zwillingprisma oder „Fresnelsche“ Prismen wird dies erreicht.

Ferner ist das Auge unfähig, den Grad einer Intensitätsverschiedenheit zu schätzen, es vermag nur Intensitätsgleichheit auf etwa 1%, festzustellen. Wenn man also das Licht des Vergleichsspektrums gegenüber dem Hauptspektrum auf einen bekannten Betrag schwächt, so kann man unter Umständen eine oder mehrere

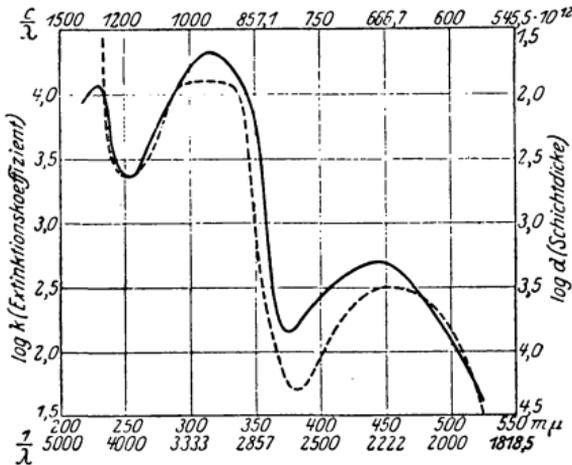


Fig. 5. — Extinktionskurve; --- Hartley-Baly-Kurve.

Wellenlängen angeben, wo die Helligkeit in beiden Spektren gleich ist. Man stellt zunächst fest, ob die beiden Lichtbündel im Spektroskop oder Spektrographen im ganzen Spektrum gleiche Helligkeit ergeben und schaltet dann in das eine Lichtbündel eine Kivette mit Lösung, in das andere eine mit Lösungsmittel und zur Lichtschwächung einen rotierenden Sektor ein, der z. B. auf  $\frac{1}{10}$  schwächt.

Bei den Wellenlängen, bei denen die zu untersuchende Substanz ebenfalls nur noch  $\frac{1}{10}$  des auffallenden Lichts durchläßt, werden somit beide Spektren gleich hell, und man erhält den Extinktionskoeffizienten zu:

$$k = \frac{1}{c \cdot s} \cdot \log \frac{I_0 \lambda}{I_2} = \frac{1}{c \cdot s} \cdot \log \frac{10}{1} = \frac{1}{c \cdot s} \cdot 1.$$

Verändert man  $s$  und bei Gültigkeit des Beerschen Gesetzes auch  $c$ , so läßt sich die ganze Absorptionskurve aufnehmen.

$k$  kann so im steil ansteigenden Teil von Absorptionskurven auf 3–4% genau bestimmt werden.

Für das Auge ist die durch einen rotierenden Sektor genügend hoher Drehzahl durchgelassene Lichtintensität proportional dem

Sektorauschnitt. Für die photographische Platte gilt das im allgemeinen nicht, vielmehr ist die Schwärzung eine komplizierte Funktion vom Sektorauschnitt. Es spielt hier außerdem eine Rolle, daß bei gleicher Lichtsumme intermittierende Beleuchtung eine andere Schwärzung ergibt als kontinuierliche. Trotzdem läßt sich bei der folgenden Anordnung die obige einfache Formel ohne weitere Korrektur verwenden <sup>1)</sup>.

Als Lichtquelle dient der Eisenbogen, oder, falls man bis 2180 ÅE kommen will, der Kupfer-Eisenbogen, der eine Mattquarzplatte beleuchtet. Diese sendet ihr Licht auf die Kondensorlinse. Durch Blenden werden zwei Lichtbündel ausgeblendet, in die die Küvetten mit Lösung und Lösungsmittel gestellt werden. Ein rotierender Sektor mit veränderlichem Ausschnitt erlaubt in dem durch das Lösungsmittel gegangenen Lichtbündel die Intensität

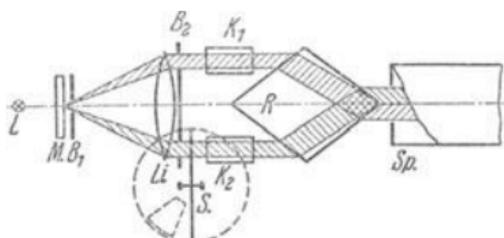


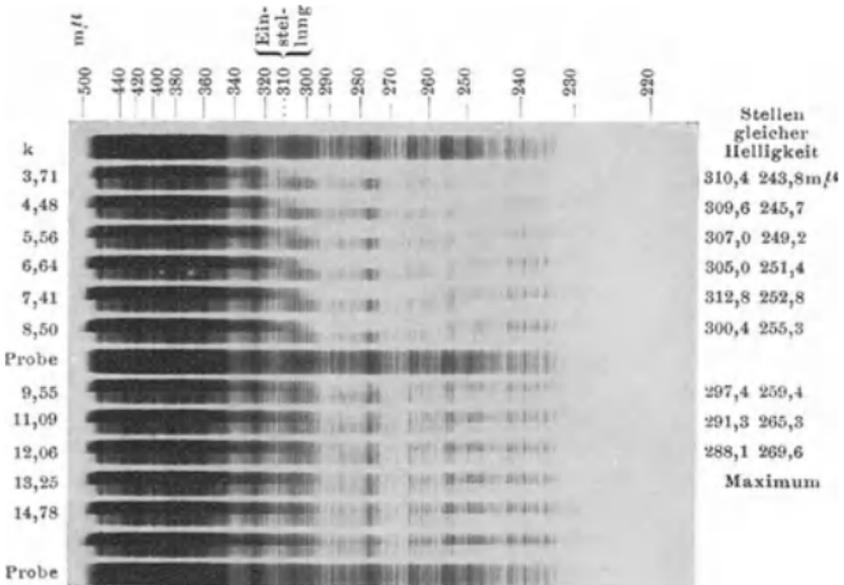
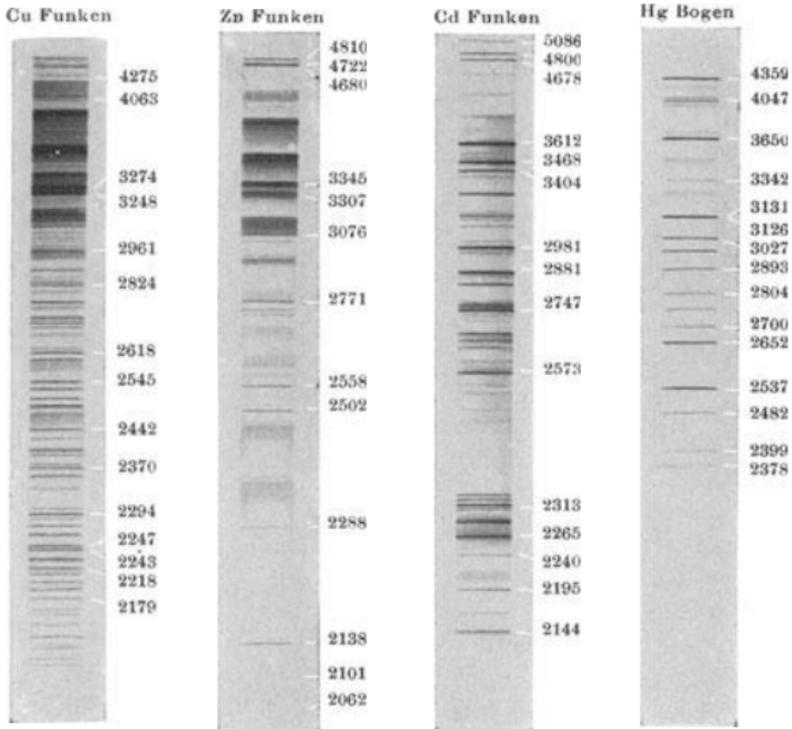
Fig. 6. Schema einer Absorptionsanordnung nach Scheibe.

L Lichtquelle, M Mattquarzplatte, B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> Blenden, Li Linse, S rotierender Sektor, K<sub>1</sub> Küvette mit Lösung, K<sub>2</sub> Küvette mit Lösungsmittel, R H üfner-Rhombus, Sp Spektrograph.

zwischen 5 und 25% zu variieren. Er läuft mit 100 bis 300 Touren in der Minute. Der Hüfnersche Rhombus sorgt für das nahe Aneinandergrenzen der beiden Spektren, indem seine Kante, senkrecht zum Spalt, entweder unmittelbar an diesen gebracht wird oder durch einen Achromaten auf diesem scharf abgebildet wird. Durch Variieren der Küvettendicke *s* und des Sektorauschnittes und damit des Verhältnisses  $J_0/J$  kann man jede gewünschte Extinktion herstellen. Die Stelle gleicher Helligkeit, die man auf der Platte mit einer nicht über 10fach vergrößernden Lupe aufsucht, gibt dann die Wellenlänge, zu der die betreffende Extinktion gehört.

<sup>1)</sup> Als erster hat Henri (18) eine bequeme photographische Methode angegeben, indem er Vergleichsspektrum und Absorptionsspektrum hintereinander mit verschiedenen Belichtungszeiten  $t_1$  und  $t_2$  aufnahm. Für die Stellen gleicher Schwärzung setzt er dann  $\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^p$ , wo *p* die Schwarzschild'sche Konstante (je nach der Plattensorte 0,8–0,95) bedeutet. Nach G. Scheibe und Riedel ist aber *p* noch eine Funktion von  $t_2/t_1$ , was bei Messungen, deren Genauigkeit 10% übersteigen soll, berücksichtigt werden muß. — S. G. Scheibe (46, 47).

Tafel I.



Azeton in Cyklohexan Konzentration 0,162 molar.



Durch Sensibilisierung der Platten kann die Methode zwischen 1860 ÅE und 9500 ÅE verwendet werden<sup>1)</sup>.

Statt des rotierenden Sektors kann auch das von Winther (57) benutzte Gitter und die Reflexion an Quarzplatten zur Lichtschwächung verwendet werden [Schaum und Selig (43)].

#### Genauigkeit von Absorptionsmessungen.

Wir wollen hier eine Bemerkung über die Genauigkeit der Methode machen, die in gleicher Weise für alle Extinktionsmessungen gilt. Wir bestimmen die Extinktion  $\varepsilon$  und errechnen hieraus die proportionale Größe  $k$ . Die Größen  $s$  und  $c$  können so genau bestimmt werden, daß ihr Fehler außer Betracht bleiben kann. Nehmen wir weiter an, daß auch die Apparatur zur Lichtschwächung exakt arbeitet, so rührt der Fehler lediglich von der Unsicherheit in der Schätzung der Intensitätsgleichheit her. Im besten Fall beträgt diese für das Auge 1%, für die photographische Platte 3%. Beträgt dieser Fehler z. B. 5%, so könnte die Extinktion statt  $\varepsilon_1 = \log I_0/I$  auch sein:  $\varepsilon_2 = \log I_0/I \cdot (1 \pm 0.05)$ . Die Differenz  $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$  der beiden, also der Fehler, wäre dann  $\log(1 \pm 0.05) = \text{etwa } \pm 0.02$ . Die absolute Größe des Fehlers ist also unabhängig von dem Intensitätsverhältnis  $I_0/I$ . Er wirkt sich also in  $\varepsilon$  und  $k$  um so weniger aus, je größer dieses Verhältnis ist. Praktisch wird die Extinktion meist etwa gleich 1 gemacht, so daß der Fehler 2% betragen würde. Diese Genauigkeit wird bei sorgfältigem Arbeiten auch erreicht (44).

Die Reflexionsverluste hängen nach der Fresnelschen Gleichung  $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$  vom Brechungsindex ab. Bei nicht zu großen Unterschieden des Lösungsmittels und der Lösung sind, wie ein Überschuß lehrt, merkliche Fehler nicht zu befürchten. Das gilt auch für Farbstofflösungen, da diese nur bei großer Verdünnung gemessen werden können.

#### Methoden zur Bestimmung der Absorption bei bestimmter Wellenlänge.

Will man die Absorption einer Substanz bei einer bestimmten Wellenlänge messen, etwa um zeitliche Änderungen zu verfolgen (als Analysenmethode bei kinetischen Messungen), so sind die vorstehenden Methoden weniger geeignet als die mit Maxwellschem Okularspalt. Diese haben noch den weiteren Vorteil, daß sie so verwendet werden können, daß nicht das gesamte Licht der Lichtquelle die Substanz trifft, sondern nur das der zu messenden Wellenlänge. Bei photochemisch zersetzlichen Substanzen kann das von Wichtigkeit sein.

Die neueren Konstruktionen der Apparate von Vierordt, Hüfner, Glan und der Apparat von König-Martens-Grünbaum verwenden den Maxwellschen Okularspalt. In den Büchern

<sup>1)</sup> Konstruktionen von Fuess-Berlin-Steglitz und Zeiß-Jena. Das Aussehen einer Meßplatte gibt Tafel I. Die Stellen gleicher Helligkeit sind auf der Platte selbst leichter zu erkennen als auf der Reproduktion. Denkt man sich die Vergleichsspektren weg, so bekommt man das Bild einer Hartley-Baly-Aufnahme.

von Weigert, Ley, Lifschitz (55, 56, 31, 2) u. a. findet sich eine ausführliche Beschreibung. Hier möge zunächst eine mit geringen Mitteln im Laboratorium herzustellende Anordnung beschrieben werden.

Mit einem Spektroskop mit Okularspalt (Monochromator) visiert man zwei Küvetten an, deren eine die zu messende Substanz, deren andere das Lösungsmittel enthält. Das durch die Lösungsmittelküvette tretende Licht wird durch einen rasch rotierenden Sektor z. B. auf  $\frac{1}{10}$  geschwächt. Führt man nun den Okularspalt durch das Spektrum, so erscheinen bei den Wellenlängen, wo die zu messende Substanz die Extinktion 1 hat, die beiden Küvetten gleich hell. Durch Verändern von Schichtdicke der Küvetten und

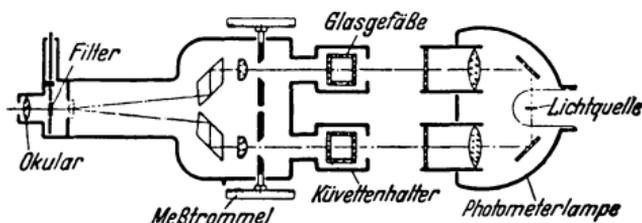


Fig. 7. Pulfrich-Photometer der Firma Carl Zeiß, Jena.

Konzentration der Lösung und des Sektorausschnittes kann man die gleiche Helligkeit bei anderen Wellenlängen erhalten und so das ganze Absorptionsspektrum ausmessen.

Als Lichtquelle dient am besten eine Spiralfadenlampe (Autolampe), die im Brennpunkt einer großen Konvexlinse steht, hinter die noch eine Mattglasplatte gebracht wird. Letztere erscheint dann überall gleich hell. Die Fig. 6 zeigt eine ähnliche Anordnung.

Das viel verwendete König-Martens-Spektralphotometer ist die Verbindung eines Spektralapparats mit einem Polarisationsphotometer. Hat man das Instrument mittels geeigneter Spektrallinien geeicht (Tabelle 2), so kann man für eine gewählte Wellenlänge die Absorptionsmessung durchführen, indem man zuerst auf gleiche Helligkeit beider Hälften des Gesichtsfeldes ohne die Substanz (Stellung des Analysatornikols  $\alpha_0$ ), dann mit der Substanz einstellt (Stellung  $\alpha_1$ ). Man erhält das Verhältnis der auftretenden Lichtenergie zur durchgelassenen:

$$I_{0\lambda}/I_{1\lambda} = \tan^2 \alpha_1 / \tan^2 \alpha_0.$$

(Man mißt am besten die doppelten Winkel zwischen zwei Stellungen gleicher Helligkeit!)

Bringt man die Substanz nacheinander in einen bzw. im anderen Zweig des Strahlengangs zur Messung, so erhält man für das Intensitätsverhältnis:

$$I_{0\lambda}/I_{1\lambda} = \tan \alpha_0 / \tan \alpha_1,$$

wenn  $\alpha_1$  und  $\alpha_0$  die entsprechenden Stellungen gleicher Helligkeit bedeuten.

Weite Verbreitung hat heute auch das Pulfrich-Stufenphotometer gefunden, bei dem die Lichtschwächung durch Intensitätsblenden erreicht wird (Fig. 7). Eine Reihe von Lichtfiltern mit ziemlich schmalen spektralen Bezirk ermöglicht eine Absorptionsmessung bei bestimmten Farben.

Der Ersatz des Auges durch die lichtelektrische Zelle (37, 49) ermöglicht Messungen von  $6000 \text{ \AA}$  E an bis ins äußerste Ultraviolett. Eine Anordnung nach Pohl (39) gibt Fig. 8 schematisch.

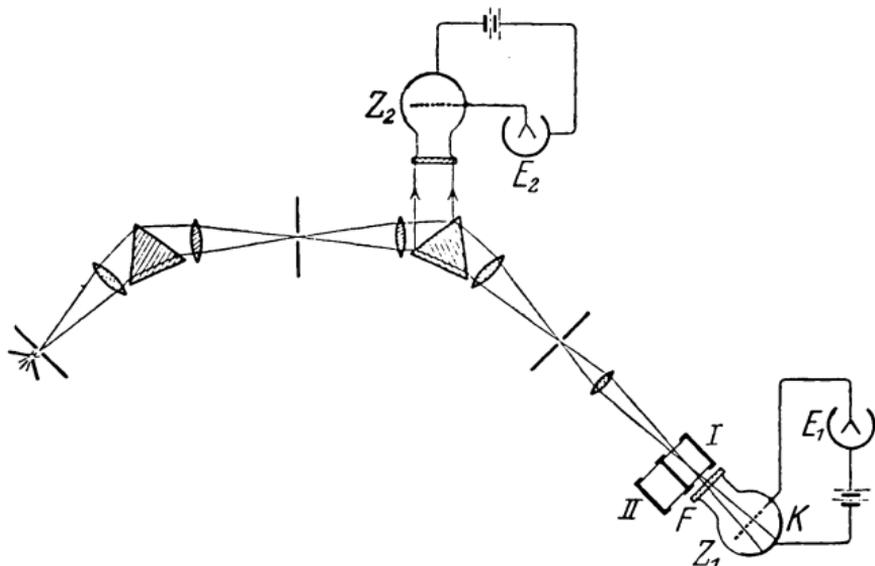


Fig. 8. Die Anordnung besteht aus zwei hintereinandergeschalteten Monochromatoren.  $Z_1$  ist die lichtelektrische Zelle.  $E_1$  das Elektrometer. I ist die Küvette für die Lösung, II für das Lösungsmittel.  $Z_2$ ,  $E_2$  dient zur Ausschaltung der Helligkeitsschwankungen der Lichtquelle.

Bei dieser Methode sind die notwendigen Lichtmengen außerordentlich klein, so daß die größtmögliche Sicherheit gegen photochemische Zersetzungen besteht. Die Genauigkeit beträgt etwa  $2-3\%$ .

Größere Genauigkeit erzielt man durch Kompensation des Photostromes mit einer Gegenspannung, die der Lichtstärke proportional ist. Halban hat zwei Apparaturen ausgearbeitet, mit einer und mit zwei lichtelektrischen Zellen, die eine Genauigkeit bis  $0.2\%$  erlauben. Wegen der Einzelheiten muß auf die Literatur verwiesen werden (15, 16).

Auch Sperrschichtphotozellen wurden für Absorptionsphotometrie verwendet. Ihre Empfindlichkeitsverteilung im Spektrum geht ungefähr der des Auges parallel, was für viele Untersuchungen Vorzüge hat. Leider arbeiten die Zellen bei höheren Stromstärken nicht mehr ganz proportional mit der auftretenden Intensität

auch zeigen sie eine gewisse Nachwirkung, was bei exakten Messungen berücksichtigt werden muß. Genauigkeitsangaben bei käuflichen Apparaten (Kolorimetern) sind deshalb mit Vorsicht zu betrachten.

#### Auswertung der Messungen.

Bei allen spektrophotometrischen Messungen arbeitet man vorteilhaft mit graphischen Darstellungen in der Art der Fig. 5. Die Absorptionskurve selbst aufzutragen ist weniger vorteilhaft als die Logarithmen der Extinktion  $\varepsilon$  oder des Absorptionskoeffizienten  $k$ . Neben dem größeren Bereich zeigt die log. Kurve den prozentischen Fehler der Extinktion überall als gleich große Maßstrecke. Aus

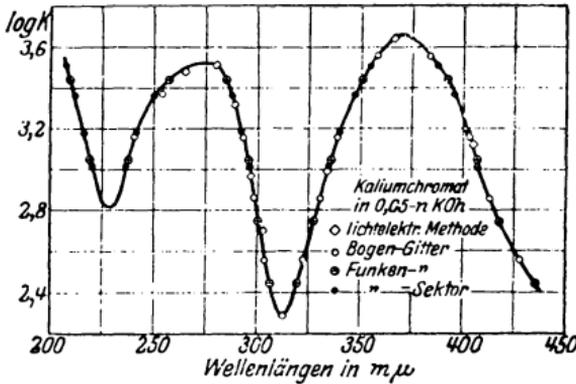


Fig. 9. Graphische Darstellung und Vergleich verschiedener Methoden zur meßbaren Lichtschwächung (Sektor, Gitter) nach G. Rössler (40).

der Gleichung  $\log \varepsilon - \log s = \log k + \log c$  sieht man, daß die auf gleiche Schichtdicke reduzierte log. Extinktionskurve sich von der log. Kurve des Absorptionskoeffizienten nur um  $\log c$  unterscheidet d. i. eine Parallelverschiebung im Koordinatennetz. Weigert nennt daher die log. Kurve die typische Farbkurve. Mit ihr kann ein Farbstoff wiedererkannt werden, ohne daß man seine Konzentration zu kennen braucht, falls nur Begleitstoffe nicht an derselben Stelle des Spektrums absorbieren. Sind Absorptionskurve und Konzentration der Begleitstoffe bekannt, so besteht die Möglichkeit der Bestimmung sogar im letzten Fall.

Zur Bestimmung der Konzentration nur eines absorbierenden Stoffes in einer Lösung ist prinzipiell nur sein Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge notwendig. Da die Absorptionen mehrerer Stoffe sich additiv zusammensetzen nach der Gleichung

$$\frac{\text{Extinktion}}{s} = k_1 c_1 + k_2 c_2 + k_3 c_3 + \dots$$

braucht man für so viele Wellenlängen die Kenntnis der Absorptionskoeffizienten der Komponenten eines Gemisches, als dieses Komponenten enthält. Man kann dann ebensoviele Gleichungen

aufstellen, als Unbekannte gesucht sind, und die vollständige Analyse eines komplizierten Gemisches durchführen. Ein Beispiel mit vier Farbstoffen gibt Weigert (54). Sind farbige Stoffe an einem Gleichgewicht beteiligt, so läßt sich auch die Gleichgewichtskonstante ermitteln. Das Verfahren ist dann wertvoll, wenn eine chemische Analysenmethode das Gleichgewicht verschieben würde. Eine Besprechung und mathematische Diskussion der Möglichkeiten der Absorptionsmessungen findet man bei Ruff (41) und Hüttig (23).

Um die Genauigkeit einer spektrophotometrischen Methode im Ultraviolett prüfen zu können, ist die Kenntnis der Absorptionskurve eines gut ausgemessenen Stoffes wertvoll, der leicht rein zu erhalten ist. Wir geben die Kurve für Kaliumchromat in 0,05 normaler Kalilauge nach Rössler (40), die mit den Messungen Halbans (16) in guter Übereinstimmung ist. Auf eisenfreie Kalilauge ist zu achten bzw. ihre Absorption durch Gegenschalten zu kompensieren (Fig. 9).

Eine wichtige Aufgabe ist die Aufnahme einer Wellenlängeneichkurve für den benutzten Spektrographen. Näheres darüber siehe unter Emissionsspektralanalyse (S. 398). Die Eichkurve trägt man vorteilhaft auf Hartmannsches Dispersionspapier (Schleicher & Schüll, Düren) auf.

### Kolorimetrie.

Ist das Beersche Gesetz für eine Substanz gültig, so kann man häufig Konzentrationsbestimmungen ohne spektrale Zerlegung ausführen, lediglich durch Vergleich der Farbintensität der zu messenden Lösung mit einer bekannten Gehalts. Da die Absorptionskurven aller Stoffe unsymmetrisch sind, erscheint auch der Farbton zweier Lösungen der gleichen Substanz im allgemeinen nicht gleich, nur wenn  $s_1 \cdot c_1 = s_2 \cdot c_2$  tritt völlige Farbgleichheit ein. Diese Erscheinung unterstützt erheblich die Beurteilung der Intensitätsgleichheit, da das Auge auf Farbtöne nach einiger Übung sehr empfindlich reagiert. Blendet man noch bestimmte Teile des Spektrums aus, am einfachsten durch Farbfilter, so kann man den Farbumschlag beim Entfernen vom Gleichheitspunkt noch deutlicher machen. Als Handregel läßt sich sagen, daß Farbfilter von der Komplementärfarbe der zu untersuchenden Lösung wirksam sind. Durch Betrachtung der Spektren mit einem Handspektroskop eignet man sich rasch die nötige Übung im Aussuchen der Filter an. Diese lassen sich bequem mit wasserlöslichen Farbstoffen als auf Glasplättchen ausgegossene Gelatinefilme herstellen<sup>1)</sup>.

Die meisten Kolorimeter beruhen auf der Gleichung:

$$s_1 \cdot c_1 = s_2 \cdot c_2,$$

müssen also eine Einrichtung zur Veränderung der Schichtdicke besitzen.

<sup>1)</sup> Da die meisten gefärbten Stoffe nur einen kleinen Teil des sichtbaren Spektrums absorbieren, so vermindert auch die Blendung des Auges durch das nicht absorbierte Licht die Meßgenauigkeit. Auch aus diesem Grunde sollte man bei genaueren Arbeiten immer Filter anwenden.

Die künstlichen Konstruktionen benutzen zum Aneinanderbringen der Vergleichsfelder Fresnelprismen oder den Hüfnerschen Rhombus oder den Lummer-Brodhun-Würfel. Kann man aus Sparsamkeitsgründen nicht große Flüssigkeitsmengen und sehr weite Zylinder verwenden, so beeinträchtigt der Flüssigkeitsmeniskus die Genauigkeit. Durch Glasplättchen, die auf Hartgummiringen im Kolorimeterrohr schwimmen, kann man abhelfen [Krüss (30) S. 13]. Genauer ist die Verwendung eines zweiten eingetauchten Zylinders

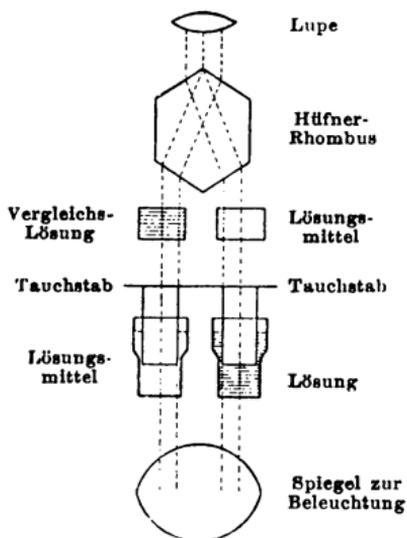


Fig. 10. Kolorimeter nach Bürker (Hersteller Leitz, Wetzlar).

zur Schichtdickenveränderung (Dubosq). In den meisten Kolorimetern ist der Strahlengang nicht völlig symmetrisch, wodurch Fehler entstehen können. In der Konstruktion nach Bürker (5) ist völlig symmetrischer Strahlengang erreicht (s. Fig. 10)<sup>1)</sup>.

Da das Auge Helligkeitsunterschiede von 1% noch zu erkennen vermag, so ergibt eine Rechnung analog der auf S. 417, daß die Genauigkeit kolorimetrischer Bestimmungen 0.5% erreichen kann. Unter Verwendung von Farbfiltern ist diese Genauigkeit auch leicht zu erreichen.

Genauigkeitsbetrachtungen und Methodisches findet man bei Pestow (38).

Thiel und Diehl (51) verwenden zur absoluten Extinktionsmessung eine neutral graue Lösung in einem Kolorimeter nach dem

<sup>1)</sup> Ein Kolorimeter, bei dem die Veränderung der Schichtdicke durch Verschieben einer keilförmigen Küvette erreicht wird, wurde von Authenrieth und Königsberger angegeben (Hersteller Hellige, Freiburg i. Br.). Ein Mikrokolorimeter, das nur 1 ccm Lösung benötigt, gibt Kleinmann an (26).

Dubosq-Prinzip (Leitz, Wetzlar). Nahezu monochromatisches Licht wird mit Farbfiltern hergestellt.

Das Stufenphotometer nach Pulfrich (Zeiß, Jena, s. oben) (Fig. 7) kann auch mit Vorteil für kolorimetrische Messungen verwendet werden. Hier wird ebenfalls die Verwendung von Vergleichssubstanzen vermieden, da man im Strahlengang eine meßbar lichtschwächende Blende zur Verfügung hat. [Über die vielseitige Verwendbarkeit des Stufenphotometers s. C. Urbach, (53).] Durch nahezu monochromatische Filter vor dem Okular erhält man gleiche Farbe in beiden zu vergleichenden Feldern.

Auch dem Auge farblos erscheinende Lösungen, die aber im ultravioletten Gebiet absorbieren, lassen sich mit einer Lichtquelle, die ultraviolettes Licht aussendet, „kolorimetrieren“, wenn man nach Eisenbrand (7) fluoreszierende Lösungen, in Glasröhrchen eingeschmolzen, als Indikator verwendet. Erreichen Konzentration und Schichtdicke einen bestimmten Wert, so verschwindet die Fluoreszenz.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Kolorimetrie sind bei sehr vielen Analysen gegeben, besonders bei der Bestimmung kleiner Mengen von Stoffen, z. B. von Verunreinigungen. Die Analysen sind an Genauigkeit und Schnelligkeit den gravimetrischen häufig überlegen.

Einzelheiten und Beispiele findet man bei Löwe (33), Krüss (30), Weigert (55, 56), Berl-Lunge (4) und Samter (42).

#### Literaturverzeichnis<sup>1)</sup>.

1. Bay u. Steiner: Z. Physik 59 (1929) 48. — • 2. Baur-Lifschitz: Spektroskopie und Kolorimetrie. Handbuch der angewandten physikalischen Chemie. Leipzig 1927. — 3. Beckmann: Z. physik. Chem. 34 (1900) 593 u. 35 (1900) 443, 652. — • 4. Berl-Lunge: Chemische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. Berlin 1931 u. folg. — 5. Bürker: Z. angew. Chem. 36 (1923) 427. — • 6. Dankwortt: Luminiszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht, 3. Aufl. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1934. — 7. Eisenbrand: Z. angew. Chem. 42 (1929) 445. — • 8. Formánek u. Knop: Untersuchungen und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Berlin 1908—1927. — 9. Gerlach u. Ruthardt: Z. anorg. allg. Chem. 209 (1932) 337. — • 10. Gerlach u. Schweitzer: Die chemische Emissionsspektralanalyse I. Leipzig 1930. — • 11. Gerlach, Wa. u. We.: Die chemische Emissionsspektralanalyse II. Leipzig 1933. — 12. Gerlach u. Schweitzer: Z. anorg. allg. Chem. 195 (1931) 255. — 13. Goroncy u. Urban: Z. anorg. allg. Chem. 211, (1933) 28. — • 14. Haitinger, M.: Sammelreferat über Fluoreszenzanalyse. Mikrochemie 11 (1932) 429. — 15. Halban: Z. physik. Chem. 96 (1920) 214. — 16. Halban: Z. physik. Chem. 100 (1922) 208. — • 17. Henrich: Theorien der organischen Chemie. Braunschweig 1924. — 18. Henri: Physik. Z. 14 (1913) 515; Ber. dtsh. chem. Ges. 45 (1912) 2819. — 19. Heyne: Z. angew. Chem. 43 (1930) 711. — 20. Heyne: Z. angew. Chem. 45

<sup>1)</sup> Ein ausführliches Literaturverzeichnis findet sich in dem Buche von Scheibe-Linström (47). Zusammenfassende Arbeiten und Werke sind im obigen Verzeichnis durch • gekennzeichnet.

(1932) 612. — 21. Heyne u. Pirani: Z. techn. Physik 14 (1933) 31. — • 22. Hückel: Die theoretischen Grundlagen der organischen Chemie. Leipzig 1931. — 23. Hüttig: Z. physik. Chem. 87 (1914) 129. — • 24. Kayser: Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente. Berlin 1926. — • 25. Kayser u. Konen: Handbuch der Spektroskopie. Leipzig: S. Hirzel bis 1933. — 26. Kleinmann: Die chemische Fabrik 1928, 263, 278. — • 27. Kolthoff: Der Gebrauch von Farbindikatoren. Berlin 1926. — • 28. Kolthoff (Schmitt): Die kolorimetrische und potentiometrische  $p_H$ -Bestimmung. Berlin: Julius Springer 1932. — • 29. Konen: Naturwiss. 14 (1926) 1108. — • 30. Krüss: Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse. Hamburg u. Leipzig 1909. — • 31. Ley: Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig: S. Hirzel 1911. — 32. Ley u. Manecke: Ber. dtsh. chem. Ges. 56 (1923) 777. — • 33. Löwe: Optische Messungen des Chemikers und Mediziners. Dresden u. Leipzig 1933. — • 34. Lundegardh: Die quantitative Spektralanalyse. Jena: Gustav Fischer 1929; 2. Teil 1934. — 35. Lundegardh: Z. Physik 66 (1930) 109. — 36. Mannkopff u. Peters: Z. Physik 70 (1931) 444. — • 37. Ornstein, Moll, Burger: Objektive Spektralphotometrie. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1932. — 38. Pestow: Methodik der Kolorimetrie. Z. anal. Chem. 89 (1932) 9. — 39. Pohl: Naturwiss. 15 (1927) 433. — 40. Rössler: Ber. dtsh. chem. Ges. 59 (1926) 2606. — 40a. W. Rollwagen u. K. Ruthardt: Metallwirtsch. 15 (1936) 187. — 41. Ruff: Z. physik. Chem. 76 (1911) 21. — • 42. Samter: Analytische Schnellmethoden. Halle 1923. — 43. Schaum: Z. wiss. Photogr. 22 (1923) 148. — 44. Scheibe, May, Fischer: Ber. dtsh. chem. Ges. 57 (1924) 1330. — 45. Scheibe u. Pummerer: Ber. dtsh. chem. Ges. 60 (1927) 2163. — • 46. Scheibe: Photographische Absorptionsspektrophotometrie. Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. II, S. 2337. 1929. • 47. Scheibe u. Linström: Chemische Spektralanalyse. Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1933. — 47a. G. Scheibe u. A. Schöntag: Arch. Eisenhüttenwes. 8 (1934/35) 533. — 47b. G. Scheibe u. A. Rivas: Z. angew. Chem. 49 (1936) 443. — 48. Schweitzer: Z. anorg. allg. Chem. 164 (1927) 127. — • 49. Simon u. Suhrmann: Lichtelektrische Zellen und ihre Anwendung. Berlin: Julius Springer 1932. — 50. Snyder: J. Amer. chem. Soc. 49 (1927) 2570. — 51. Thiel u. Diehl: Marburger Sitzungsber. 67 (1932) 11. — • 52. Twyman: Wavelength Tables for Spektrum Analysis. London: Hilger 1931. — • 53. Urbach: Stufenphotometrische Absorptionsmessungen in der medizinischen Chemie. Wien u. Leipzig: Heim 1932. — 54. Weigert: Ber. dtsh. chem. Ges. 49 (1917) 1496, 1530. — • 55. Weigert: Optische Methoden der Chemie. Leipzig 1927. — • 56. Weigert: „Optische Messungen“. Ostwald-Luther-Druckers Physikochemische Messungen. Leipzig 1931. — 57. Winther: Z. wiss. Photogr. 22 (1923) 125. • 58. L.W. Ströck: Spectrum analysis with carbon arc cathode layer. London: Hilger 1936.

## Chemische Analyse mit Röntgenstrahlen

s. Chem.-Kal. 1936 III, S. 413.

## Temperaturstrahlung.

(I. Koppel 1932.)

**Kirchhoffsches Gesetz.** Ein Körper, welcher die gesamte auftreffende Licht- und Wärmestrahlung absorbiert, wird als „vollkommen schwarz“ bezeichnet; es ist dann sein Absorptionsvermögen  $A_{\lambda T} = 1$ , seine Reflexion  $R = 0$ , seine Durchlässigkeit  $D = 0$ . Die Emission des vollkommen schwarzen Körpers bei der absoluten Temperatur  $T$  sei  $E_{\lambda T} = F(\lambda, T)$ . Bei derselben Temperatur sei für einen beliebigen Körper die Absorption  $a_{\lambda T}$  und die Emission  $e_{\lambda T}$ ; dann gilt:

$$\frac{e_{\lambda T}}{a_{\lambda T}} = E_{\lambda T} \text{ (Kirchhoffs Gesetz).}$$

Das Verhältnis Emission: Absorption ist eine für alle Körper gleiche Funktion von Wellenlänge und Temperatur, und diese Funktion ist das Gesetz der Wärmestrahlung des schwarzen Körpers, weil  $A_{\lambda T} = 1$ . Da  $a_{\lambda T}$  ein echter Bruch, so ist stets  $E_{\lambda T} > e_{\lambda T}$ . Weiterhin folgt, daß für jeden endlichen und von 0 verschiedenen Wert von  $e_{\lambda T}$  auch  $a_{\lambda T}$  endlich und von 0 verschieden sein muß, d. h., daß jeder Körper diejenigen Strahlen absorbiert, die er aussendet.

### Gesetze der schwarzen Strahlung.

**Gesamtstrahlung.** Als angenähert „vollkommen schwarz“ kann Ruß oder mit Platinschwarz bedecktes Platin betrachtet werden. Der vollkommen schwarz strahlende Körper wird praktisch am besten verwirklicht durch einen gleichmäßig temperierten Hohlraum, dessen Inneres man durch eine kleine Öffnung anvisiert (Hohlraumstrahler).

Ein solcher schwarzer Körper (Hohlraumstrahler) der Temperatur  $T$  strahlt nach einer Seite in den Halbraum für die Flächen- und Zeiteinheit eine Energiemenge  $S$  ab, die bestimmt wird durch

$$S = \sigma T^4 \text{ (Stefan-Boltzmannsches Gesetz).}$$

Die Ausstrahlung gegen eine Umgebung, die sich auf der Temperatur  $T_0$  befindet, ist

$$S = \sigma (T^4 - T_0^4).$$

$$\sigma = 5.77 \cdot 10^{-5} \text{ erg/cm}^2/\text{sec} \cdot \text{grad}^4 = 1.378 \cdot 10^{-12} \text{ cal/cm}^2/\text{sec} \cdot \text{grad}^4.$$

Für den nichtschwarzen Körper (dessen Strahlung immer geringer ist) kennt man nur empirische Gesetze ähnlicher Form. Eine gewisse allgemeine Bedeutung haben die Strahlungsgesetze des blanken Platins, insbesondere als Minimalgesetze für die Metallstrahler:  $M = a T^5$  ( $a = 1.40 \cdot 10^{-16} \text{ cal/cm}^2 \text{ sec grad}^5$ ). Bei der Temperaturmessung nicht schwarzstrahlender Körper mit Gesamtstrahlungs-pyrometern (vgl. Teil III, S. 140) müssen daher geelgnete

empirische Korrekturen angebracht werden, die zum Teil aus dem Reflexionsvermögen abzuleiten sind.

### Spektrale Strahlungsverteilung.

**Verschiebungsgesetz.** Die Kurve, welche für eine bestimmte Temperatur die Abhängigkeit der Strahlungsintensität  $E$  von der Wellenlänge darstellt, hat stets ein Maximum, das sich mit steigender Temperatur nach kürzeren Wellenlängen verschiebt, so daß

$\lambda_{\max} T = 0.288 \text{ cm} \cdot \text{grad}$  (Wien's Verschiebungsgesetz)  
(für blankes Platin:  $\lambda_{\max} T = 0.262 \text{ cm} \cdot \text{grad}$ ).

Für  $T = 3800^\circ$  erreicht das Maximum das sichtbare Gebiet (760  $\text{m}\mu$ ) und für die Sonnentemperatur  $T = 6000^\circ$  liegt es bei  $\lambda_{\max} = 500 \text{ m}\mu$ , nicht weit von der D-Linie ( $\lambda = 589$ ).

**Spektrale Strahlungsverteilung.** Wenn ein schwarzer Strahler der Temperatur  $T$  einseitig ein geradlinig polarisiertes Strahlenbündel des Wellenlängenintervalls  $\lambda$  bis  $\lambda + d\lambda$  aussendet, so ist die von der Flächeneinheit in der Zeiteinheit in den Raumwinkel  $\omega$  gestrahlte Energie  $= E d\lambda$ , und für die Abhängigkeit der (polarisierten) spezifischen Strahlungsintensität von Wellenlänge und Temperatur gilt die Gleichung:

$$E_{\lambda T} = c^2 h \lambda^{-5} [e^{ch/k\lambda T} - 1]^{-1} = c_1 \lambda^{-5} [e^{c_2/\lambda T} - 1]^{-1}$$

(Plancksches Strahlungsgesetz).

Hierin ist:

$c$  = Lichtgeschwindigkeit  $= 2.998 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum  $= 6.55 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$

$k$  = Boltzmanns Konst.  $= R/N = 1.371 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{grad}^{-1}$

$c_1 = c^2 h = 5.88 \cdot 10^{-6} \text{ erg} \cdot \text{cm}^2 \text{ sec}^{-1} = 0.140 \cdot 10^{-13} \text{ cal} \cdot \text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$

$c_2 = ch/k = 1.43 \text{ cm} \cdot \text{grad}$ .

Für kleine  $\lambda T$  geht das Plancksche Gesetz über in die Wien'sche Strahlungsformel  $E_{\lambda T} = c_1 \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T}$ , die im sichtbaren Gebiet bis  $T = 2700^\circ$  ohne wesentliche Abweichung an Stelle der Planckschen benutzt werden kann (s. optische Temperaturmessung S. 140). Aus dem Planckschen Gesetz ergibt sich auch der Verschiebungssatz sowie die Stefan-Boltzmannsche Formel.

### Strahlungsdruck.

Im thermischen Gleichgewicht übt die elektromagnetische Strahlung in einem isotropen Hohlraum auf die Wände einen Druck aus; zwischen diesem Druck  $p$ , der Energiedichte und der Strahlung besteht die Beziehung:

$$p = \frac{u}{3}.$$

Bezeichnet  $\pi \cdot J$  die Energie der unpolarisierten Strahlung, die pro Zeit- und Flächeneinheit von der Wand bei der gleichen

Temperatur in den Halbraum emittiert wird, so ist im thermischen Gleichgewicht  $u = \frac{4\pi \cdot J}{v}$ , wo  $v$  die Lichtgeschwindigkeit im Hohlraum bezeichnet ( $v = \frac{c}{n}$ ); somit ist

$$p = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{J}{v}.$$

Trifft eine ebene Welle senkrecht auf eine Fläche mit dem Reflexionsvermögen  $\rho$ , und ist die Strahlungsenergie, die pro Zeit- und Flächeneinheit die Fläche trifft,  $E$ , so wird auf die Fläche der Druck  $p = \frac{E}{v} (1 + \rho)$  ausgeübt.

Der Druck der Sonnenstrahlung auf eine absolut schwarze Fläche ( $\rho = 0$ ) bei senkrechtem Einfall ist unter Voraussetzung der Solarkonstanten  $S = 1.933 \text{ cal cm}^2 \text{ min}^{-1} = 1.35 \cdot 10^8 \text{ erg cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  theoretisch  $p = 0.45 \cdot 10^{-4} \text{ dyn cm}^{-2}$ .

Zur Messung des Strahlungsdrucks wird die bestrahlte Fläche am Arm einer empfindlichen Drehwaage befestigt und zur Vermeidung jeder Radiometerwirkung im Hochvakuum ( $10^{-6}$ – $10^{-7}$  mm Hg) die Winkeldrehung der Waage unter der Einwirkung der Strahlung gemessen. Nach Gerlach u. Golsen [Z. Phys. 15 (1923); Ann. Phys. 73, 624 (1924)] ist die Übereinstimmung zwischen dem aus der Energie  $E$  und dem Reflexionsvermögen  $\rho$  berechneten Strahlungsdruck und den beobachteten Werten auf  $\pm 5\%$  sichergestellt.

## Lichtbrechung.

(Koppel 1933.)

Tritt ein Lichtstrahl aus dem Medium 1 in das Medium 2 von anderer optischer Dichte, so wird er abgelenkt (gebrochen); einfallender Strahl, gebrochener Strahl, Einfallslot liegen in derselben Ebene. Der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Einfallslot heißt Einfallswinkel ( $i$ ), derjenige zwischen gebrochenem Strahl und Einfallslot heißt Brechungswinkel ( $r$ ). Für  $i$  und  $r$  gilt das Brechungsgesetz (Snell):  $\sin i : \sin r = \text{konst.} = n = v_1 : v_2$ . Hierin heißt  $n$  die Brechungszahl, wenn der einfallende Strahl im optisch dünneren Medium 1 verläuft;  $v_1$  und  $v_2$  sind die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes in den Medien 1 und 2. Das Gesetz gilt ebenso für einen Lichtweg in umgekehrter Richtung. Durchläuft ein Strahl 3 unmittelbar aneinandergrenzende Medien (1, 2, 3) steigender optischer Dichte, z. B. Luft, Wasser, Glas, so gilt  $n_{12} = v_1 : v_2$ ,  $n_{13} = v_1 : v_3$ ,  $n_{23} = v_2 : v_3$ ; hieraus folgt  $n_{13} = n_{12} \cdot n_{23}$  (Gleichung 1), man kann also dann aus zwei bekannten Brechungszahlen die dritte berechnen.

Die relative Brechungszahl  $n$  mißt die Lichtablenkung beim Übergang aus Luft in den untersuchten Stoff; aus  $n$  ergibt sich nach dem vorigen Absatz die absolute Brechungszahl  $n_{\text{abs}} = n \cdot$

1.000293; der Koeffizient ist das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeiten im Vakuum und in normaler Luft ( $0^\circ$ , 760 mm). Nur für Gase werden absolute Brechungszahlen benutzt.

Die Brechungszahlen sind abhängig von der Wellenlänge des Lichtes und von Temperatur, Druck und Aggregatzustand der Medien; bei Lösungen natürlich auch von der Konzentration.

**Grenzwinkel (Totalreflexion).** Für einen Einfallswinkel von  $90^\circ$  (streifender Eintritt, s. Fig. 1) gilt bei Übergang vom optisch dünneren ins dichtere Medium  $n = \sin 90^\circ / \sin \beta = 1 / \sin \beta$ . In den Winkelraum ( $90^\circ - \beta$ ) und in den anschließenden Luftraum kann von der „Lichtquelle“ kein Licht gelangen. Bei umgekehrtem Lichtweg kann der Grenzstrahl des Winkels „mit streifendem Austritt“ in das dünnere Medium übergehen, alles Licht aus dem Winkel ( $90^\circ - \beta$ ) aber wird an der Grenzfläche „total“ reflektiert und bleibt im dichteren Medium. Der Grenzwinkel der Totalreflexion ist aus der obigen Beziehung zu berechnen, wenn  $n$  bekannt ist.

Werte des Grenzwinkels:

für	Wasser	Kronglas	Schwerkron	Schwerflint
$n =$	1.3330	1.5111	1.6228	1.6477
$\beta =$	$48^\circ 30'$	$41^\circ 20'$	$38^\circ 0'$	$37^\circ 20'$

### Refraktometer.

Die Bestimmung der Brechungszahl erfolgte früher durchweg in der Weise, daß man an einem Prisma von bekanntem brechenden Winkel aus dem zu untersuchenden Stoff (Flüssigkeiten im Hohlprisma) am Teilkreis eines Spektrometers die Ablenkung eines Lichtstrahles (meist die Minimalablenkung) feststellte. Da die Winkelmessung und die Einstellung des Spektrometers langwierige Vorarbeiten erfordert, benutzt man neuerdings für praktische Zwecke durchweg Refraktometer, bei denen von der Beziehung zwischen  $n$  und dem Grenzwinkel der Totalreflexion Gebrauch gemacht wird.

Das Refraktometer von Pulfrich besteht im wesentlichen aus dem rechtwinkligen Glasprisma (Brechungszahl  $N$ ) und aus dem über einem Teilkreis drehbaren Fernrohr (Auge in Fig. 1). Zur Aufnahme von Flüssigkeiten ist auf dem Prisma ein Trog aufgekittet. Das schwach konvergente monochromatische Licht (Fig. 1) streift unter der Flüssigkeit die Oberfläche des Prismas, durchsetzt dies innerhalb des Winkels  $\beta$  und tritt nach abermaliger Brechung an der senkrechten Prismenfläche in Luft aus, wo es vom Fernrohr aufgenommen wird. Das Fernrohr wird auf die Grenze hell-dunkel eingestellt und mißt die Gesamtablenkung des streifend einfallenden Lichtes. Bezeichnet man wieder, wie oben, die Stoffe Luft, Flüssigkeit, Glas mit 1—2—3, so ist  $n_{12} = N$  bekannt und  $n_{12}$  wird gesucht; nach dem Brechungsgesetz ist  $n_{23} = \sin 90^\circ / \sin \beta = 1 / \sin \beta$  und  $n_{13} = \sin \alpha / \sin \gamma = \sin \alpha / \sin (90^\circ - \beta) = \sin \alpha / \cos \beta = N$ . Hieraus folgt:  $\sin \beta = 1 / n_{23}$  und  $\cos \beta = \sin \alpha / N$ . Nach der obigen Gleichung 1

ist aber  $n_{22} = n_{12}/n_{11} = N/n_{11}$ , und da  $\sin^2 \beta + \cos^2 \beta = 1$ , so folgt  $n_{12}^2/N^2 + \sin^2 \alpha/N^2 = 1$  oder  $n_{12}^2 = N^2 - \sin^2 \alpha$ . ( $\beta$  und  $n_{22}$  sind nur Rechenhilfsgrößen.)

Auch für feste Stoffe ist dies Instrument anwendbar. Bei der „Neukonstruktion“ des Pulfrichschen Refraktometers [Z. physik. Chem. 18, 294 (1895)] sind Vorrichtungen zur Temperaturregulierung, zum schnellen Austausch verschiedener monochromatischer Lichtquellen und zum Vergleich mehrerer Flüssigkeiten (geteilter Trog) vorgesehen; es eignet sich also zum Arbeiten bei verschiedenen Temperaturen, zur Dispersionsmessung und zur Feststellung der Unterschiede der Brechungszahlen von Lösung und Lösungsmittel.

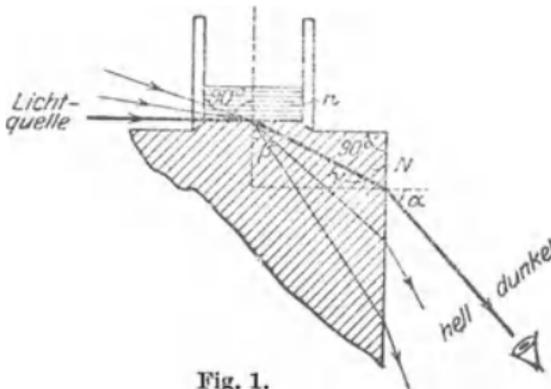


Fig. 1.

Um die unbequeme Rechnung zu vermeiden, sind den Instrumenten Tabellen beigegeben, die für die vorkommenden  $\alpha$ -Werte (von  $10'$  zu  $10'$ ) die Brechungszahlen unmittelbar entnehmen lassen. Die Eichung kann mit Wasser erfolgen, dessen Brechungszahl  $n_D$  gut bekannt ist:

$$n_D = 1.33382 - 125 \cdot 10^{-8} t - 2 \cdot 10^{-6} t^2.$$

Bei Messungen von Brechungszahlen muß stets die Temperatur angegeben werden.

Besonders für Untersuchungslaboratorium geeignet ist das Zeißsche Eintauchrefraktometer, bei dem das (spitzwinklig geschliffene) Prisma mit einer Achromatisations- und der Ablesevorrichtung fest zu einem handlichen, fernrohrähnlichen Apparat verbunden ist. Das Prisma taucht in die in einem Bechergläschen befindliche, zu untersuchende Flüssigkeit ein, die von unten mit Tageslicht beleuchtet wird; nach dem Achromatisieren sieht man mittels des Okulars an einer willkürlich geteilten Skala eine scharfe Grenze hell-dunkel, deren genaue Stelle mikrometrisch festgelegt wird. Die Bechergläschen für die Reihenuntersuchungen stehen in einem Temperierbade; bei  $17.5^\circ$  ist die Grenze hell-dunkel für destilliertes Wasser genau bei Teilstrich 15.00. Der Meßbereich des Instrumentes ist nicht sehr groß, aber man kann das Prisma

auswechseln, so daß man Flüssigkeiten aller Art untersuchen kann. Ablesegenauigkeit bei einiger Übung und wiederholter Einstellung  $\frac{1}{30}$  Skalenteil, bei Wasser etwa 0.01—0.02% Gelöstem entsprechend. Für eine große Reihe von Stoffen gibt es handliche Analysentabellen von Wagner (S. 436), für Sonderzwecke eicht man sich die Skala und gibt den Zusammenhang zwischen Konzentration und Verschiebung der Grenze hell-dunkel graphisch wieder.

Hat man nur eine ganz geringe Substanzmenge zur Verfügung, so bringt man sie zwischen die Flächen des Prismas und eines aufgelegten Hilfsprismas, das durch ein Gefäß mit Bajonettverschluß an dem Apparat angesetzt wird.

Alsdann entspricht das Eintauchrefraktometer einem Abbeschen Totalrefraktometer mit kleinerem Meßbereich, aber größerer Meßgenauigkeit. Über dies Instrument und die Spezialapparate (Butyrometer, Zuckerrefraktometer u. dgl.) vgl. die physikalischen Lehrbücher, die Zeißschen Spezialkataloge, in Stählers Handbuch Bd. III die Ausführungen von Löwe, insbesondere das Büchlein von F. Löwe, Optische Messungen des Chemikers und Mediziners, Dresden und Leipzig 1925.

### Interferometer.

Viel genauer als die Brechungszahlen selbst lassen sich die Unterschiede der Brechungszahlen von Gasen und verdünnten Lösungen mit Hilfe von Interferometern feststellen. Bei diesen wird ein Lichtstrahl in zwei Teile zerlegt, die nach Erzeugung eines Gangunterschiedes wieder vereinigt werden und dann Interferenzerscheinungen (Streifensysteme) zeigen. Durchlaufen die Teilstrahlen Stoffe von verschiedener Brechung, so wird natürlich der bestehende Gangunterschied und damit die Interferenzerscheinung geändert; indem man diese Änderung durch eine geeignete, etwa durch Schraube mit geteilter Trommel betätigte Kompensationseinrichtung rückgängig macht, wird der Unterschied der Brechungszahlen meßbar.

Für die Zwecke des Chemikers hat sich als brauchbar erwiesen das Löwische Interferometer [Löwe: Physik. Z. 11, 1047 (1910); Chem. Z. 45, 403 (1921); Optische Messungen des Chemikers, Dresden 1925]. Bei diesem erscheinen im Gesichtsfelde des Fernrohrs zwei Interferenzsysteme übereinander. Die beiden Teillichtstrahlen, welche das untere System erzeugen, gehen durch zwei Kammern (bei Gasen 1 m, bei Lösungen 0.1—5 cm lang), von denen die eine das Untersuchungsobjekt, die andere das Vergleichsmedium (Luft, Wasser) enthält. Das obere Interferenzstreifensystem bleibt während der Messung unverändert und dient als Marke, um die Verschiebungen der Interferenzstreifen im unteren Teil des Gesichtsfeldes durch Drehung der mit der Kompensationsvorrichtung verbundenen Meßtrommel ausgleichen zu können. Zur Benutzung des Instrumentes stellt man sich Eichkurven her, die die Beziehung zwischen Trommelteilen und Brechungszahlen angeben. Für die fortlaufende Untersuchung der Zusammensetzung strömender Gasen sind die — allerdings teureren — Interferometer sehr brauchbar.

### Molekular- und Atomrefraktion.

Da sich Brechungszahl  $n$  und Dichte  $d$  mit Temperatur, Druck und Aggregatzustand ändern, hat man schon früh versucht, eine Beziehung zwischen  $n$  und  $d$  zu finden, die von diesen Variablen unabhängig ist. Tatsächlich zeigte sich, daß z. B. der Ausdruck  $(n - 1) M/d$  ( $M = \text{Molekulargewicht}$ ), den man als „Molekularrefraktion“ bezeichnet, dieser Forderung zum Teil entspricht und sich überdies ziemlich genau additiv aus den „Atomrefraktionen“ der am Aufbau der Molekel beteiligten Atome berechnen läßt, ähnlich wie sich in gewissen Fällen Molekularräume aus den Atomräumen berechnen lassen. Bei genaueren Messungen machten sich aber immer deutlicher Abweichungen von der Additivität geltend, die auf konstitutive Einflüsse (Ringbildungen, Doppelbindungen) zurückzuführen waren. Bei der weiteren Durchforschung dieses Gebietes, die das Ziel hatte, die Molekularrefraktion zur Konstitutionsbestimmung zu benutzen (Spektrochemie), zeigte sich, daß die Gesetzmäßigkeiten schärfer hervortreten, wenn die Molekularrefraktion  $R$  durch die Formel  $R = (n^2 - 1) M/(n^2 + 2) d$  definiert wird. Diese Formel war von Lorenz-Lorentz unter gewissen vereinfachenden Annahmen für die Brechungszahlen unendlich langer Wellen theoretisch abgeleitet worden; sie liefert aber auch von Temperatur, Druck und Aggregatzustand ziemlich unabhängige Werte, wenn man die Brechungszahlen für sichtbares Licht benutzt. Bei großen Temperaturunterschieden allerdings zeigen auch die Werte nach dieser Formel einen merklichen Gang, so daß auch wieder andere empirische Ausdrücke für die Molekularrefraktion in Vorschlag gebracht worden sind.

Wenn man die  $R$ -Werte für eine Anzahl von Stoffen bekannter einfacher Konstitution kennt, so lassen sich aus ihnen — unter Voraussetzung der Additivität — die bereits oben erwähnten „Atomrefraktionen“ für die einzelnen Elemente berechnen. Für die gesättigten aliphatischen und viele hydroaromatische Kohlenwasserstoffe oder deren Halogenderivate lassen sich die Molekularrefraktionen nun wiederum aus den Atomrefraktionen von C, H, Cl usw. additiv berechnen. Bei Sauerstoffverbindungen aber müssen für Hydroxyd-, Äther-, Ketonsauerstoff verschiedene Atomrefraktionen benutzt werden; ebenso zeigen N und S in den verschiedenen Bindungsformen verschiedene Atomrefraktionen. Versucht man, die additive Berechnung mit den aus gesättigten Verbindungen abgeleiteten Atomrefraktionen auf Verbindungen mit Doppelbindungen, Ringen usw. zu übertragen, so erhält man nur dann die den gefundenen Werten entsprechenden Molekularrefraktionen, wenn man für die doppelte oder dreifache Bindung wie für Ringschlüsse gewisse „Inkrement“ einführt, die aber bei mehreren Doppelbindungen z. B. auch wieder von deren relativer Lage abhängen.

Noch empfindlicher für konstitutive Einflüsse als die Molekularrefraktionen selbst sind ihre Differenzen für verschiedene Lichtarten, die „Molekulardispersionen“.

Folgende Atomrefraktionen und -Dispersionen, die Eisenlohr durch Kombination der Werte für zahlreiche flüssige

organische Verbindungen abgeleitet hat, sind zur Zeit die sichersten. Sie beziehen sich durchweg auf die Lorenz-Lorentzsche Formel  $(n^2 - 1)M/(n^2 + 2)d$ . Die angeführten Dispersionen stimmen nur z. T. mit den Differenzen  $H\beta - H\alpha$  usw. überein, weil sie aus anderem Zahlenmaterial abgeleitet sind.

**Atomäquivalente nach Eisenlohr.**

		H $\alpha$	D	H $\beta$	H $\gamma$	H $\beta - H\alpha$	H $\gamma - H\alpha$
(CH <sup>2</sup> -Gruppe) ...	CH <sup>2</sup>	4.598	4.618	4.668	4.710	0.071	0.113
Kohlenstoff .....	C	2.413	2.418	2.438	2.466	0.025	0.056
Wasserstoff .....	H	1.092	1.100	1.115	1.122	0.023	0.029
Carbonylsauerstoff .....	O''	2.189	2.211	2.247	2.267	0.057	0.078
Äthersauerstoff ..	O<	1.639	1.643	1.649	1.662	0.012	0.019
Hydroxylsauerstoff .....	O'	1.522	1.525	1.531	1.541	0.006	0.015
Chlor, an Alkyl gebunden ....	Cl	5.933	5.967	6.043	6.101	0.107	0.168
an Carbonyl gebunden .....	Cl'	6.310	6.336	6.430	6.508	0.131	0.203
Brom .....	Br	8.803	8.865	8.999	9.152	0.211	0.340
Jod .....	J	13.757	13.900	14.224	14.521	0.482	0.775
Äthylenbindung .	$\overline{C=C}$	1.686	1.733	1.824	1.893	0.138	0.200
Acetylenbindung .	$\equiv$	2.328	2.398	2.506	2.538	0.139	0.171

Für die anderen Elemente (N, S, P, Si, B und die Metalle) sind die Verhältnisse noch nicht so weit geklärt, daß sich sichere Werte angeben lassen.

Über „Bindungsrefraktionen“ s. v. Steiger, Ber. chem. Ges. 59, 256 (1926). — Molekularrefraktionen organischer Flüssigkeiten in Tab. C b (S. 438).

**Zahlenbeispiele.**

Substanz	t°	n <sub>D</sub>	d	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$		aus
				beob.	ber.	
Wasser ...	16.2	1.33327	0.99894	3.71	3.73	2 H + O'
Chloroform	15.8	1.44842	1.4975	21.36	21.42	C + H + 3 Cl
Benzol ....	17.8	1.50186	0.8805	26.15	26.31	6 C + 6 H + 3 F

**A. Brechungszahlen von Gasen und Dämpfen gegen den luftleeren Raum (0°, 760 mm).**

Ist  $n_0$  der Brechungsindex bei Normalbedingungen (0°, 760 mm),  $n_p^t$  der Index für t° C und p mm Druck, so gilt in weiten Grenzen  $n_p^t - 1 = (n_0 - 1) \frac{p}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}$ , d. h. der Überschuß der Brechungszahl des Gases über die des Vakuums ist der Gasdichte proportional.

**a) Luft.**

Für trockene atm. Luft ist für die D-Linie ( $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ ) bei  $0^\circ$  und 760 mm

$$n_0(D) = 1.000293.$$

$n'_\lambda$  ist nach der obigen Formel zu berechnen.

Für andere Wellenlängen ( $\lambda$ ) findet man  $n_0(\lambda)$ , indem man die (Dispersions-) Werte  $\Delta n = (n(\lambda) - n(D)) 10^7$  addiert.

$\lambda$	=	334	405	436	480	505	546	589	644	671
$\Delta n$	=	+ 110	+ 50	+ 40	+ 24	+ 19	+ 7	0	-8	-10

Demnach ist  $n_0(334) = 1.000293 + 0.000011$ . — Für nicht angegebene Wellenlängen ist graphisch zu interpolieren.

**b) Anorganische Gase und Dämpfe bei  $0^\circ$ .**

(Alphabetisch nach Formeln geordnet; die unter  $n_0$  stehenden Werte sind zu lesen: 1.00...).

Stoff	$\lambda \text{ m}\mu$	$n_0$	Stoff	$\lambda \text{ m}\mu$	$n_0$	Stoff	$\lambda \text{ m}\mu$	$n_0$
		1.00			1.00			1.00
Ar	480	0284	H <sup>2</sup>	671	0139	NO	671	0293
	644	0281	H <sup>2</sup> O	480	0255	NO <sup>2</sup>	644	0509
Br	480	1185		546	0253	Ne	480b.	} 0067
	546	1174		671	0250		644	
	671	1152	He	436b.	} 0034	O <sup>2</sup>	334	0283
BrH	480	0622		668				436
	546	0615	J <sup>2</sup>	546	2160		589	0271
	671	0608		671	2100		671	0270
C <sup>2</sup> N <sup>2</sup>	589	0822	JH	480	0939	O <sup>3</sup>	480	0533
CNH	589	0438		546	0926		546	0520
CO	480	0339		671	0911		671	0508
	589	0335	Kr	480	0432	PH <sup>3</sup>	weiB	0789
	671	0333		579	0428	PCI <sup>3</sup>	589	1740
CO <sup>2</sup>	334	0466		671	0423	SF <sup>4</sup>	589	0783
	480	0453	N <sup>2</sup>	436	0301	SH <sup>3</sup>	486	0651
	589	0450		546	0299		546	0644
	671	0447		589	0297		656	0636
Cl <sup>2</sup>	480	0792		671	0295	SO <sup>2</sup>	436	0690
	546	0784	NH <sup>3</sup>	334	0413		588	0670
	671	0776		546	0384		667	0660
ClH	480	0452		668	0377	SO <sup>3</sup>	589	0737
	546	0448	N <sup>2</sup> O	480	0514	X	480	0713
	671	0444		546	0510		579	0703
F <sup>2</sup>	589	0195		671	0505		671	0697
H <sup>2</sup>	436	0141	NO	480	0298			
	589	0140		589	0294			

**c) Gase und Dämpfe organischer Stoffe.**

(Alphabetisch nach Namen geordnet; die Formeln findet man in Tab. 2, Teil II, S. 58f.; CO, CO<sup>2</sup>, C<sup>n</sup>N<sup>n</sup>, CNH in der vorstehenden Tabelle; Werte unter n<sub>0</sub> sind zu lesen 1·00....)

Stoff	$\lambda$ m $\mu$	n <sub>0</sub>	Stoff	$\lambda$ m $\mu$	n <sub>0</sub>
<b>Kohlenwasserstoffe:</b>					1·00
Acetylen.....	546	0570	Methylacetat ...	589	1138
Acetylen.....	671	0560	Methyläther.....	589	0891
Äthan .....	523	0757	Methylalkohol ..	589	0623
Äthan .....	668	0748	<b>Halogenverbindungen:</b>		
Äthylen .....	523	0662			1·00
Äthylen .....	668	0652	Äthylbromid ....	589	1223
Benzol .....	589	1700	Äthylchlorid ....	589	1179
Benzol .....	671	1686	Äthylenchlorid ..	589	1344
Methan.....	529	0448	Äthylidenchlorid.	589	1410
Methan.....	658	0440	Äthyljodid .....	589	1608
Pentan .....	589	1711	Chlorkohlenstoff .	589	1779
			Chloroform .....	546	1412
<b>Sauerstoffverbindungen:</b>			Kohlendioxydchlorid	weiß	1159
		1·00	Methylbromid ..	589	0964
Acetaldehyd ....	589	0811	Methylchlorid ...	589	0870
Aceton .....	589	1100	Methylcyanid ...	589	0776
Äthyläther .....	589	1544	Methyljodid .....	589	1269
Äthylalkohol ...	589	0885	Schwefelkohlen-		
Äthylformiat ...	589	1191	stoff	589	1485

**B. Brechungszahlen fester Stoffe.**

a) Brechungszahlen regulärer isotroper Krystalle gegen Luft für verschiedene Wellenlängen bei Raumtemperatur.

$\lambda$ m $\mu$	Dia- mant (14°)	Stein- salz (18°)	Syl- vin (18°)	Fluß- spat (18°)	Alaun K-Al	Alaun K-Fe	Alaun K-Cr	Alaun NH <sup>4</sup> -Al
185	—	1·8933	1·8270	1·5099	—	—	—	—
274	—	1·6269	1·5638	1·4596	—	—	—	—
396	2·4658	1·5690	1·5121	1·4422	1·4691	—	—	—
486	2·4356	1·5534	1·4983	1·4371	1·4613	1·4893	1·4875	1·4648
589	2·4173	1·5443	1·4904	1·4338	1·4560	1·4817	1·4814	1·4594
656	2·4099	1·5407	1·4872	1·4325	1·4538	1·4783	1·4786	1·4569
671	2·4086	1·5400	1·4866	1·4323	1·4520 <sup>1)</sup>	1·4764 <sup>1)</sup>	1·4764 <sup>1)</sup>	1·4551

<sup>1)</sup> Bei  $\lambda = 718$  m  $\mu$ .

**b) Brechungszahlen isotroper (meist glasiger) Stoffe bei Zimmertemperatur.**

Stoff	$\lambda$ m $\mu$	n	Stoff	$\lambda$ m $\mu$	n
Achat .....	589	1.540	Harz, Dammar..	550	1.52
Asphalt .....	589	1.635	„ Kolophon..	550	1.53
Balsam, Kanada <sup>1)</sup>	589	1.524	„ Kopal ....	550	1.49
„ „ <sup>2)</sup>	589	1.541	„ Mastix ...	550	1.53
„ Peru ...	589	1.593	„ Phenol <sup>3)</sup> .	589	1.65
Bernstein .....	589	1.53			bis 1.66
		bis 1.58	„ Schellack .	550	1.51
Butter .....	589	1.45	Opal .....	589	1.44
Glas s. Tab. B c					bis 1.45
Gummi arab. ...	550	1.45	Phosphor <sup>4)</sup> .....	589	2.144
			Quarzglas s. Tab.c		
			Wachs, Bienen ..	589	1.455

<sup>1)</sup> Frisch, flüssig. <sup>2)</sup> Lange erhitzt. <sup>3)</sup> Kunstharz. <sup>4)</sup> Weiß.

**c) Brechungszahlen für optische Gläser und Quarzglas (Opt. Gläser vom Jenaer Glaswerk Schott u. Gen.).**

Außer Dichte und Brechungszahlen ist in Spalte 8 auch die Abbesche Zahl  $\nu = (n_d - 1)/(n_F - n_C)$  angegeben, aus der noch die mittlere Zerstreuung  $(n_F - n_C)$  und  $n_F$  berechnet werden kann. Die Linie d ist die D<sup>\*</sup> (Helium)-Linie; für Kron ist  $n_D \sim n_d - 0.00008$ , für Flint:  $n_D = n_d - 0.00015$ .

Glas-art	Name	Dichte	A' (768.5)	C (656.3)	d (587.6)	g (435.9)	$\nu$
BK 7	Bor-Kron .....	2.53	1.51132	1.51385	1.51633	1.52623	64.0
K 7	Kron .....	2.54	1.50561	1.50855	1.51112	1.52159	60.6
ZK 1	Zink-Kron .....	2.70	1.52719	1.53036	1.53315	1.54457	58.0
BaK 4	Barit-Kron....	3.11	1.56226	1.56573	1.56883	1.58149	56.0
SK 10	Schwer-Kron ..	3.66	1.61575	1.61949	1.62280	1.63644	56.9
BaF 3	Barit-Flint ...	3.29	1.57479	1.57892	1.58267	1.59857	46.5
LF 4	Leicht-Flint ..	3.20	1.56981	1.57434	1.57845	1.59616	41.7
F 3	Flint .....	3.54	1.60273	1.60805	1.61293	1.63430	37.0
SF 2	Schwer-Flint ..	3.86	1.63606	1.64210	1.64769	1.67249	33.9
SFS 1	Sonder-Glas ..	6.67	1.89737	1.91038	1.92286	1.98223	20.9
—	Quarzglas .....	2.21	1.54389	1.45677	1.45881	1.46710	67.9
					(D-Linie)		

**d) Brechungszahlen optisch einachsiger Krystalle für die D-Linie (589 m $\mu$ ) gegen Luft, meist bei Raumtemperatur.**

(Nach Formeln alphabetisch geordnet; Namen zum Teil in Anmerkungen; zum Teil Mittelwerte.)  $\omega$  = Brechungszahl des ordentlichen,  $\varepsilon$  des außerordentlichen Strahles.

	$\omega$	$\varepsilon$		$\omega$	$\varepsilon$
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , Korund <sup>1)</sup>	1·7690	1·7605	HgS <sup>5)</sup> . . . . .	2·8189	3·1461
CaCO <sup>3</sup> s. Tab. e)	—	—	MgCO <sup>3</sup> , Magnesit	1·7102	1·5158
C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> (OH) <sup>2</sup> <sup>2)</sup> . . . .	1·5419	1·5210	Mg(OH) <sup>2</sup> , Brucit	1·580	1·581
CO(NH <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> <sup>3)</sup> . . . .	1·484	1·602	NaNO <sup>3</sup> . . . . .	1·5853	1·3358
FeCO <sup>3</sup> , Eisenspat	1·8728	1·6326	SiO <sup>2</sup> , Quarz <sup>6)</sup>		
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , Eisenglanz	3·22	2·94	s. Tab. e)		
H <sup>2</sup> O, Eis <sup>4)</sup> . . . . .	1·3091	1·3104	SnO <sup>2</sup> <sup>7)</sup> . . . . .	1·9968	2·0929
Hg <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> , Calomel . . .	1·9733	2·6559	TiO <sup>2</sup> , Anatas(25°)	2·5612	2·4880
			„ Rutil (25°) . . .	2·6124	2·8993

<sup>1)</sup> Ebenso Rubin, Saphir. <sup>2)</sup> Erythrit. <sup>3)</sup> Harnstoff. <sup>4)</sup> Hexag. unter 0°. <sup>5)</sup> Zinnober. <sup>6)</sup> Quarzglas s. Tab. c). <sup>7)</sup> Zinnstein.

**e) Brechungszahlen von Quarz und Kalkspat gegen Luft für verschiedene Wellenlängen.**

(Wegen der Bedeutung von  $\omega$  und  $\varepsilon$  s. vorstehende Tabelle d; zum Teil Mittelwerte.)

$\lambda$ in m $\mu$ und Ursprung der Linien	Quarz (hexag.) bei 18°		Kalkspat (rhomboedr.) bei 18°	
	$\omega$	$\varepsilon$	$\omega$	$\varepsilon$
198 (Al) . . . . .	1·65090	1·66397	—	1·57796
274 (Cd) . . . . .	1·58752	1·59811	1·74155	1·52277
394 (Al) . . . . .	1·55846	1·56805	1·68374	1·49810
434 (H $\gamma$ ) . . . . .	1·55396	1·56340	1·67552	1·49430
486 (H $\beta$ ) . . . . .	1·54967	1·55897	1·66785	1·49074
533 (Cd) . . . . .	1·54680	1·55599	1·66276	1·48842
589 (Na $\beta$ ) . . . . .	1·54424	1·55335	1·65837	1·48640
656 (H $\alpha$ ) . . . . .	1·54189	1·55091	1·65440	1·48459
768 (K) . . . . .	1·53904	1·54797	1·64974	1·48259
991·4 . . . . .	1·53514	1·54392	1·64380	1·48022
1307 . . . . .	1·53090	1·53951	1·63789	1·47831
1614·6 . . . . .	1·52679	1·53524	—	1·47695
2053·1 . . . . .	1·52005	1·52823	1·62372	—

f) Brechungszahlen opt. zweiaxsliger Krystalle für die D-Linie  
(meist bei Raumtemperatur).

$\alpha$  = kleinste,  $\beta$  = mittlere,  $\gamma$  = größte Hauptbrechungszahl. —  
2 V = wahrer Winkel der opt. Achsen. — R = rhombisch; M =  
monoklin; T = triklin.

Stoff	Kryst.- syst.	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	2 V
Anorganische Stoffe und Mineralien (außer Silikaten).					
$\alpha$ -AlO · OH, Diaspor . . . . .	R	1.702	1.722	1.747	88° 24'
BaCO <sup>3</sup> , Witherit . . . . .	R	1.529	1.676	1.677	—
BaSO <sup>4</sup> , Baryt . . . . .	R	1.6361	1.6372	1.6479	37° 28'
B(OH) <sup>3</sup> , Sassolin . . . . .	T	1.340	1.456	1.459	—
CaCO <sup>3</sup> , Aragonit <sup>1)</sup> . . . . .	R	1.5322	1.6816	1.6874	18° 4'
CaSO <sup>4</sup> , Anhydrit . . . . .	R	1.5696	1.5755	1.6136	43° 49'
CaSO <sup>4</sup> · 2 H <sup>2</sup> O, Gips . . . . .	M	1.5208	1.5229	1.5305	58° 8'
CuSO <sup>4</sup> · 5 H <sup>2</sup> O, Chalkantit . . . . .	T	1.5161	1.5394	1.5462	55° 45'
$\alpha$ -FeO · OH, Göthit . . . . .	R	2.26	2.394	2.40	—
FeSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O . . . . .	M	1.4713	1.4782	1.4856	85° 27'
KClO <sup>3</sup> . . . . .	M	1.099	1.5174	1.5241	—
K <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup> . . . . .	R	—	1.7254	—	51° 40'
K <sup>2</sup> Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> . . . . .	T	1.7202	1.7380	1.8197	51° 53'
KNO <sup>3</sup> . . . . .	R	1.3346	1.5056	1.5064	7° 12'
K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> . . . . .	R	1.4933	1.4945	1.4973	67° 4'
MgSO <sup>4</sup> · H <sup>2</sup> O, Kieserit . . . . .	M	1.5178	1.5510	1.5832	54° 46'
MgSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O, Bittersalz . . . . .	R	1.4324	1.4553	1.4612	51° 25'
Na <sup>2</sup> B <sup>4</sup> O <sup>7</sup> · 10 H <sup>2</sup> O, Borax . . . . .	M	1.4468	1.4686	1.4715	39° 36'
Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> · 10 H <sup>2</sup> O, Soda . . . . .	M	1.405	1.425	1.440	—
Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> · 10 H <sup>2</sup> O, Glaubers. . . . .	M	1.394	1.396	1.398	76°
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> . . . . .	R	1.5209	1.5230	1.5330	52° 12'
PbCO <sup>3</sup> , Cerussit . . . . .	R	1.8037	2.0763	2.0780	8° 14'
PbSO <sup>4</sup> , Anglesit . . . . .	R	1.8771	1.8823	1.8936	75° 24'
S, Schwefel . . . . .	R	1.9577	2.0378	2.2153	69° 5'
SiO <sup>2</sup> s. Silikate und Quarz					
ZnSO <sup>4</sup> · 7 H <sup>2</sup> O . . . . .	R	1.4568	1.4801	1.483	46° 14'
Siliziumdioxid und Silikate (s. 1936, Bd. III, S. 539).					
$\alpha$ -Cristobalit, SiO <sup>2</sup> <sup>2)</sup> . . . . .	R?	1.484	—	1.487	—
Feldspat (Orthoklas) . . . . .	M	1.5189	1.5224	1.5253	84° 26'
Glimmer (Muskowit) . . . . .	M	1.5562	1.5872	1.5928	42° 20'
Mullit, Al <sup>3</sup> Si <sup>2</sup> O <sup>12</sup> . . . . .	R	1.651	—	1.668	—
Natrolith . . . . .	R	1.4777	1.4808	1.4901	62° 15'
Olivin (Forsterit) . . . . .	R	1.6359	1.6507	1.6688	85° 1'
Sillimanit, Al <sup>2</sup> SiO <sup>6</sup> . . . . .	R	1.638	1.642	1.653	—
Tridymit, SiO <sup>2</sup> <sup>2)</sup> . . . . .	R	1.477	1.477	1.479	43°
Wollastonit, CaSiO <sup>3</sup> . . . . .	M	1.6144	1.6256	1.6265	31° 46'
Organische Stoffe (Formeln s. Teil II, Tab. 2, S. 58).					
Bleiazetat (3 aq.) . . . . .	M	—	1.576	—	83° 55'
Chloralhydrat . . . . .	M	1.5383	1.5995	1.6017	20° 48'
Citronensäure (1 aq.) . . . . .	R	1.4932	1.4977	1.5077	—
K-Na-tartrat (4 aq.) . . . . .	R	1.4900	1.4918	1.4954	—
K-tetraoxalat (2 aq.) . . . . .	R	1.4152	1.5364	1.5604	45° 54'
$\alpha$ -Laktose . . . . .	M	1.517	1.553	1.555	33° 5'
Naphthalin . . . . .	M	1.442	1.775	1.932	—
Rohrzucker . . . . .	M	1.540	1.567	1.572	79°
Weinsäure . . . . .	M	1.4961	1.5359	1.6055	77° 9-5'

<sup>1)</sup> Kalkspat s. Tab. B e.    <sup>2)</sup> Quarz s. Tab. B e.

### C. Brechungszahlen für reine Flüssigkeiten.

a) Wasser gegen Luft für 10°–60° [Werte für (n-1) 10<sup>4</sup>; λ in Å].  
 $H_\gamma = 4341 \text{ Å}$ ;  $H_\beta = 4861 \text{ Å}$ ;  $D = 5893 \text{ Å}$ ;  $H_\alpha = 6563 \text{ Å}$ .)

t° C ↓	$H_\gamma$	$H_\beta$	D	$H_\alpha$	t° C ↓	$H_\gamma$	$H_\beta$	D	$H_\alpha$
10	3411	3378	3337	3318	40	3379	3347	3306	3288
20	3404	3371	3330	3312	50	3364	3332	3290	3274
30	3392	3360	3320	3302	60	3346	3315	3272	3257

Für Interpolationen sind diese Werte in der folgenden Figur dargestellt.

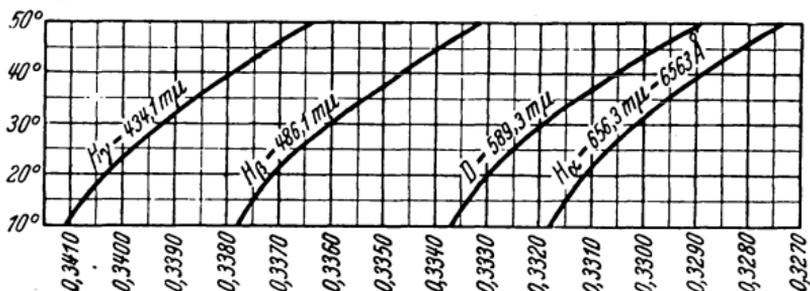


Fig. 1.

1) Fraunhoferlinie C =  $H_\alpha$ , F =  $H_\beta$ , G' =  $H_\gamma$ .

### b) Brechungszahlen (n) und Molekularrefraktionen ( $M_\alpha$ ) von organischen Flüssigkeiten.

(Formeln findet man in Teil II, Tab. 2; Wellenlängen in Tab. C a; Theoretisches über Molekularrefraktion S. 431.)

Stoff	t° C	$d_t^4$	n( $H_\gamma$ )	n( $H_\beta$ )	n(D)	n( $H_\alpha$ )	$M_\alpha$
-------	------	---------	-----------------	----------------	------	-----------------	------------

#### Aliphatische und isozyklische Verbindungen.

##### Kohlenwasserstoffe.

Benzol .....	15	0.884	1.5268	1.5163	1.5044	1.4995	25.92
Cyclohexan .....	20	0.778	1.4367	1.4323	1.4268	1.4248	27.62
Dihydrobenzol ( $\Delta$ 1.3) .....	20	0.841	1.4949	1.4852	1.4744	1.4702	26.59
n-Hexan .....	16	0.663	1.3853	1.3815	1.3769	1.3750	29.71
Isopren .....	18	0.686	1.4422	1.4327	1.4221	1.4179	25.01
Naphthalin .....	97	0.964	1.6229	1.6038	1.5827	1.5751	43.90
n-Pentan .....	13	0.632	1.3687	1.3651	1.3606	1.3588	25.12
Tetrahydrobenzol .....	22	0.808	1.4574	1.4518	1.4451	1.4424	26.89
Tetrahydronaphthalin .....	18	0.895	1.4915	1.4864	1.4803	1.4779	43.66
Toluol .....	16	0.668	1.5197	1.5097	1.4978	1.4936	30.84
m-Xylol .....	15	0.869	1.5211	1.5113	1.4996	1.4955	35.65
o-Xylol .....	15	0.884	1.5296	1.5196	1.5078	1.5037	35.53
p-Xylol .....	16	0.862	1.5190	1.5091	1.4973	1.4933	35.77

Stoff	t° C	d <sup>t</sup> / <sub>4</sub>	n(H <sub>γ</sub> )	n(H <sub>β</sub> )	n(D)	n(H <sub>α</sub> )	M <sub>α</sub>
<b>Halogenverbindungen.</b>							
CH <sup>3</sup> J .....	17	2.286	1.5574	1.5461	1.5431	1.5279	19.11
CH <sup>2</sup> J <sup>2</sup> .....	10	3.344	1.8229	1.7750	1.7559	1.7275	—
CHCl <sup>3</sup> .....	15	1.498	1.4601	1.4509	1.4486	1.4459	21.32
CCl <sup>4</sup> .....	15	1.604	1.4753	1.4697	1.4631	1.4600	26.27
C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> Br .....	15	1.471	1.4398	1.4324	1.4276	1.4247	18.94
C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> J .....	16	1.943	1.5373	1.5272	1.5154	1.5108	24.05
CH <sup>2</sup> Cl · CH <sup>2</sup> Cl ..	20	1.250	1.4553	1.4503	1.4444	1.4420	20.95
CH <sup>2</sup> Br · CH <sup>2</sup> Br ..	15	2.191	1.5602	1.5517	1.5416	1.5374	26.80
CHBr <sup>2</sup> · CHBr <sup>2</sup> ..	20	2.875	1.6529	1.6413	1.6277	1.6224	42.37
CH <sup>3</sup> · CHCl <sup>3</sup> .....	15	1.183	1.4303	1.4255	1.4197	1.4173	20.91
C <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup> .....	20	1.623	1.5237	1.5152	1.5055	1.5015	30.13
C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> Cl .....	14	1.115	1.5511	1.5404	1.5277	1.5232	30.84
C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> Br .....	14	1.504	1.5893	1.5772	1.5631	1.5578	33.67
C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> J .....	18	1.832	1.6552	1.6396	1.6214	1.6144	38.81
C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> · CH <sup>2</sup> · Cl ..	15	1.114	1.5652	1.5542	1.5415	1.5367	34.45
C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> · COCl .....	20	1.212	1.5841	1.5696	1.5537	1.5475	36.79
α-Chlornaphthalin	20	1.194	1.6765	1.6654	1.6332	1.6249	48.20
α-Bromnaphthalin	19	1.487	1.7043	1.6824	1.6588	1.6499	50.78
<b>Alkohole, Phenole.</b>							
Äthylalkohol ....	20	0.800	1.3700	1.3666	1.3623	1.3605	12.72
Benzylalkohol ...	22	1.046	1.5625	1.5517	1.5394	1.5345	32.17
n-Butylalkohol ...	14	0.814	1.4105	1.4066	1.4017	1.3997	22.05
Glycerin .....	20	1.259	1.4828	1.4784	1.4729	1.4706	—
Methylalkohol ....	18	0.794	1.3368	1.3338	1.3300	1.3284	8.20
α-Naphthol .....	99	1.095	—	1.6443	1.6206	1.6120	45.73
Phenol .....	41	1.060	1.5684	1.5558	1.5425	1.5369	27.72
n-Propylalkohol ..	20	0.804	1.3938	1.3901	1.3854	1.3834	17.43
<b>Aldehyde, Ketone.</b>							
Acetaldehyd .....	20	0.780	1.3394	1.3359	1.3316	1.3297	11.51
Aceton .....	19	0.791	1.3675	1.3637	1.3589	1.3567	16.06
Acetophenon ....	20	1.028	1.5603	—	1.5342	1.5288	36.03
Acrolein .....	20	0.841	1.4169	1.4089	1.3997	1.3962	16.02
Benzaldehyd .....	18	1.049	1.5773	1.5628	1.5463	1.5395	31.68
Chloral .....	20	1.512	1.4679	1.4623	1.4557	1.4530	26.35
<b>Säuren, Säureanhydride.</b>							
Ameisensäure ....	20	1.219	1.3804	1.3764	1.3714	1.3693	8.53
n-Buttersäure ....	23	0.955	1.4068	1.4027	1.3978	1.3958	22.15
Essigsäure .....	23	1.045	1.3800	1.3761	1.3715	1.3694	12.98
Essigsäureanhydrid	20	1.082	1.3993	1.3953	1.3904	1.3883	22.28
Milchsäure .....	20	1.240	1.4513	1.4469	1.4414	1.4391	19.10
Propionsäure .....	20	0.987	1.3960	1.3922	1.3874	1.3853	17.60
<b>Ester.</b>							
Äthylacetat .....	19	0.901	1.3810	1.3771	1.3727	1.3708	22.15
Äthylbenzoat ....	17	1.050	1.5285	1.5184	1.5068	1.5018	42.18
Äthylformiat .....	20	0.917	1.3676	1.3642	1.3597	1.3579	17.73
Äthylnitrat .....	22	1.105	1.3951	—	1.3848	1.3825	19.20
Diäthylphthalat ..	18	1.120	1.5228	1.5136	1.5029	1.4989	58.20
Dimethylsulfat ...	16	1.330	1.3947	1.3914	1.3876	1.3860	22.27
Methylacetat .....	20	0.924	1.3671	1.3636	1.3594	1.3575	17.57

Stoff	t° C	d <sup>t</sup> / <sub>4</sub>	n (H <sub>γ</sub> )	n (H <sub>β</sub> )	n (D)	n (H <sub>α</sub> )	M <sub>α</sub>
<b>Äther.</b>							
Äthyläther .....	17	0·718	1·3619	1·3585	1·3542	1·3525	—
Anethol .....	12	0·999	1·5988	1·5813	1·5624	1·5558	—
Anisol .....	17	0·999	1·5434	1·5323	1·5195	1·5148	—
Eugenol .....	15	1·072	1·5692	1·5574	1·5439	1·5385	—
Safrol .....	12	1·110	1·5679	1·5557	1·5420	1·5369	—
<b>Schwefelverbindungen.</b>							
Äthylmercaptan ..	20	0·893	1·4445	1·4379	1·4306	1·4277	17·88
Diäthylsulfid ....	20	0·837	1·4552	1·4493	1·4423	1·4396	28·37
Diäthyldisulfid ...	20	0·993	1·5241	1·5160	1·5063	1·5031	36·39
Schwefelkohlenstoff .....	16	1·270	1·6787	1·6561	1·6310	1·6216	21·10
<b>Stickstoffverbindungen.</b>							
Acetonitril .....	17	0·783	1·3533	1·3500	1·3460	1·3443	11·06
Äthylendiamin ...	26	0·892	1·4662	1·4606	1·4540	1·4511	18·14
Äthylisocyanid ...	24	0·744	1·3731	1·3692	—	1·3631	16·45
Anilin .....	20	1·022	1·6207	1·6043	1·5863	1·5795	30·29
Benzonitril .....	25	1·000	1·5514	1·5394	1·5257	1·5203	31·29
Benzylamin .....	20	0·983	1·5675	1·5567	1·5441	1·5392	34·15
Blausäure .....	10	0·702	1·2752	1·2713	1·2675	1·2661	6·45
Diäthylamin .....	18	0·711	1·3970	1·3926	1·3873	1·3851	24·11
Formamid .....	23	1·131	1·4608	1·4543	1·4453	1·4429	10·56
Malonitril .....	34	1·049	1·4237	—	1·4146	1·4126	15·72
Nitroäthan .....	24	1·047	1·4010	—	1·3901	1·3877	16·90
Nitrobenzol .....	20	1·203	1·5895	1·5716	1·5532	1·5464	32·41
Nitromethan .....	22	1·135	1·3931	1·3877	1·3813	1·3788	12·42
Phenylhydrazin ..	20	1·098	1·6437	1·6267	1·6081	1·6012	33·74
Tetranitromethan ..	17	1·643	1·4559	1·4484	1·4398	1·4363	—
Triäthylamin .....	20	0·728	1·4109	1·4061	1·4003	1·3980	33·54
<b>Heterozyklische Verbindungen.</b>							
Chinolin .....	25	1·089	1·6679	1·6470	1·6245	1·6161	41·41
Iso-Chinolin .....	25	1·097	1·6648	1·6443	1·6223	1·6414	41·01
Cumaron .....	23	1·091	1·5961	1·5810	1·5645	1·5579	—
Diäthylendioxyd (Dioxan) .....	17	1·037	1·4315	1·4272	1·4222	1·4200	—
Furan .....	22	0·909	1·4247	1·4181	—	1·4070	18·43
Piperidin .....	19	0·863	1·4651	1·4599	1·4535	1·4510	26·56
Pyridin .....	21	0·981	1·5315	1·5212	1·5092	1·5055	23·80
Pyrrol .....	20	0·948	1·5239	1·5145	1·5035	1·4991	20·70
Thiophen .....	18	1·066	1·5532	1·5424	1·5299	1·5250	24·11

## D. Brechungszahlen für wässrige Lösungen.

(Tabelle für das Eintauchrefraktometer.)

a)  $n_D$ -Werte für Säuren, Basen, Salze bei 17·5° nach Wagner.

$n_D$  (17·5°) für Wasser = 1·33320.

a = g in 100 ccm Lösung.

a	HCl	HNO <sup>3</sup>	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup>	a	KOH	NaOH	NH <sup>3</sup>
1	1·33551	1·33447	1·33449	1·33418	2	1·33719	1·33866	1·33416
5	1·34449	1·33936	1·33912	1·33775	6	1·34465	1·34877	1·33631
10	1·35528	1·34538	1·34465	1·34203	10	1·35151	1·35755	1·33865
15	1·36565	1·35144	1·34999	1·34616	15	1·35921	1·36773	1·34182
20	—	1·35732	1·35513	1·35032	20	1·36658	—	1·34531

a	NaCl	KCl	NH <sup>4</sup> Cl	CaCl <sup>2</sup>	KBr	KJ	AgNO <sup>3</sup>
1	1·33495	1·33455	1·33515	1·33556	1·33439	1·33449	1·33426
5	1·34168	1·33980	1·34275	1·34488	1·33910	1·33969	1·33847
10	1·34963	1·34598	1·35181	1·35589	1·34480	1·34612	1·34362
15	1·35721	1·35199	1·36060	1·36652	1·35039	1·35248	1·34871
20	1·36446	1·35778	—	—	1·35586	1·35877	1·35374

a	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	NaCH <sup>3</sup> COO	NH <sup>4</sup> CH <sup>3</sup> COO	Pb(OH <sup>2</sup> COO) <sup>2</sup>
2	1·33650	1·33762	1·33664	1·33595	1·33574	1·33540
6	1·34274	1·34563	1·34308	1·34129	1·34075	1·33976
10	1·34860	1·35312	1·34907	1·34644	1·34543	1·34402
15	1·35548	1·36159	1·35605	1·35265	1·35161	1·34934
20	1·36204	—	1·36262	1·35864	1·35742	1·35452

b)  $n_D$ -Werte von Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen nach Flöttmann.

In der folgenden Tabelle sind für 15°, 20° und 25° die Brechungszahlen der 1%-igen ( $n_D$ , 1%) und der gesättigten Lösungen [ $n_D$ (ges.)] angegeben, und zwar nur deren Dezimalstellen, so daß vor jede Zahl der Spalten 2 und 4, 1, zu setzen ist. In Spalte 3 steht die Konzentration der gesättigten Lösung (g Anhydrid/100 g Lsg.). Da die Werte  $n_D$  (Lsg.) —  $n_D$  (Wasser) vielfach angenähert der Konzentration proportional sind, so kann man auch die Konzentration einer Lösung mit bekanntem Brechungsindex  $n_D$  (x) berechnen, indem man  $n_D$  (x) —  $n_D$  (Wasser) durch  $n_D$  (1%) —  $n_D$  (Wasser) teilt, und umgekehrt kann man bei bekannter Konzentration den Brechungsindex berechnen. Dies gilt meist jedoch nur für mäßige Konzentrationen.

Für Wasser ist  $n_D$  bei 15° = 1·33395, bei 20° = 1·33300, bei 25° = 1·33252.

Beispiel. Gefunden für eine  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung von  $x\%$ ,  $n_D(x) = 1.34328$  bei  $25^\circ$ ; für die Lösung von  $1\%$  ( $25^\circ$ ) ist  $n_D(1\%) = 1.33370$ , also  $[n_D(x) - n_D(W)]: [(n_D(1\%) - n_D(W))] = 9.12$ , während nach der Tabelle die Lösung mit  $n = 1.34328$  ( $25^\circ$ ) der gesättigten Lösung mit  $9.28\%$  entspricht.

$t^\circ \text{C}$	$n_D(1\%)$	c	$n_D(\text{ges.})$	$t^\circ \text{C}$	$n_D(1\%)$	c	$n_D(\text{ges.})$
<b>AgNO<sup>3</sup></b>				<b>KCl</b>			
15	33451	—	—	15	33478	24.73	36796
20	33408	—	—	20	33439	25.58	36853
25	33362	—	—	25	33385	26.46	36901
<b>AlK(SO<sup>4</sup>)<sup>3</sup></b>				<b>KJ</b>			
15	33528	4.82	34226	15	33474	—	—
20	3486	5.68	34328	20	33435	—	—
25	33439	6.62	34448	25	33384	—	—
<b>Ba(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup></b>				<b>KClO<sup>3</sup></b>			
15	33455	7.27	34192	15	33424	5.74	33831
20	33416	8.27	34260	20	33381	6.79	33873
25	33370	9.28	34328	25	33335	8.00	33911
<b>CdSO<sup>4</sup></b>				<b>KClO<sup>4</sup></b>			
15	33482	43.18	40999	15	33401	1.33	33420
20	33443	43.42	40952	20	33362	1.65	33401
25	33393	43.62	40920	25	33308	2.03	33378
<b>CuSO<sup>4</sup></b>				<b>K<sup>2</sup>CrO<sup>4</sup></b>			
15	33532	16.12	36544	15	33555	38.49	43267
20	33494	17.30	36727	20	33513	38.94	43276
25	33443	18.49	36927	25	33462	39.38	43288
<b>FeSO<sup>4</sup></b>				<b>K<sup>2</sup>Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup></b>			
15	33528	—	—	15	33524	8.89	35028
20	33490	—	—	20	33482	10.82	35345
25	33443	—	—	25	33435	12.98	35685
<b>H<sup>3</sup>C<sup>3</sup>O<sup>4</sup></b>				<b>KJO<sup>3</sup></b>			
15	33466	6.71	34109	15	33462	6.68	34195
20	33424	8.34	34237	20	33424	7.48	34248
25	33374	9.81	34328	25	33374	8.34	34305
<b>HgCl<sup>2</sup></b>				<b>K<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b>			
15	33427	5.43	33828	15	33466	9.21	34470
20	33389	6.18	33854	20	33424	9.91	34507
25	33339	6.81	33872	25	33374	10.69	34537
<b>KBr</b>				<b>K<sup>2</sup>CO<sup>3</sup></b>			
15	33462	38.59	39989	15	33509	—	—
20	33420	39.73	39115	20	33466	—	—
25	33370	40.71	39221	25	33416	—	—

t° C	n <sub>D</sub> (1%)	c	n <sub>D</sub> (ges.)	t° C	n <sub>D</sub> (1%)	c	n <sub>D</sub> (ges.)
<b>MnSO<sup>4</sup></b>				<b>Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b>			
15	33536	37·85	41120	15	33501	11·62	35077
20	33498	38·59	41235	20	33462	16·02	35646
25	33451	39·55	41453	25	33412	21·73	36380
<b>(NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b>				<b>Na<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>3</sup></b>			
15	33513	—	—	15	33551	—	—
20	33470	—	—	20	33513	—	—
25	33424	—	—	25	33458	—	—
<b>(NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>C<sup>2</sup>O<sup>4</sup></b>				<b>Na<sup>2</sup>C<sup>2</sup>O<sup>4</sup></b>			
15	33536	3·66	34040	15	33517	3·12	33896
20	33494	4·25	34109	20	33478	3·30	33877
25	33443	4·99	34188	25	33424	3·47	33850
<b>NaCl</b>				<b>NiSO<sup>4</sup></b>			
15	33521	22·34	38099	15	33540	—	—
20	33478	26·40	38038	20	33497	—	—
25	33427	26·47	37964	25	33451	—	—
<b>Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup></b>				<b>PbCl<sup>2</sup></b>			
15	33571	14·23	36422	15	33466	0·88	33466
20	33528	18·02	37126	20	33443	0·97	33443
25	33482	22·55	37973	25	33408	1·08	33408

**c) n<sub>D</sub>-Werte für Rohrzuckerlösungen bei 20° nach Schönrock.**

a	n	a	n	a	n
0	1·3330	10	1·3479	40	1·3997
1	1·3344	15	1·3557	45	1·4096
2	1·3359	20	1·3639	50	1·4200
3	1·3374	25	1·3723	55	1·4307
4	1·3388	30	1·3811	60	1·4418
5	1·3403	35	1·3902	65	1·4532

**Drehung der Polarisationssebene**

s. Chem.-Kal. 1936 III, S. 439—446.

**Stereochemie**

s. Chem.-Kal. 1936 III, S. 447—451.

### (133) Photochemie und Photographie.

Von K. Keller mann, Aachen.

Die Photochemie befaßt sich mit den Wechselwirkungen zwischen chemischer und strahlender Energie. Dazu gehören demnach die chemischen Veränderungen, die durch elektromagnetische Strahlung, z. B. durch sichtbares oder ultraviolettes Licht hervorgerufen werden, und die chemischen Reaktionen, die bei ihrem Ablauf Energie in Form solcher Strahlung nach außen abgeben. Durch die moderne Physik, insbesondere Atomtheorie, Quantentheorie und Spektroskopie hat dieses Gebiet einen bedeutsamen Aufschwung erhalten. Man darf von der Photochemie noch wichtige Aufschlüsse über die Fragen des Atom- und Molekelbaues und über das Wesen der chemischen Energie erwarten. Auch die Technik beginnt allmählich photochemische Erkenntnisse und Verfahren zu verwerten, insbesondere zur Beschleunigung träger Reaktionen.

Bekanntlich entsteht bei Ablauf von sehr vielen chemischen Reaktionen eine Wärmestrahlung als dauernde Begleiterscheinung, häufig liegt diese Strahlung aber auch bei kürzeren Wellen, im sichtbaren oder ultravioletten Gebiet. Von H a b e r u. Z i s c h<sup>1)</sup> wurde die Reaktion zwischen Natriumdampf und Halogenen studiert bei Temperaturen, wo ein schwarzer Körper noch keine sichtbare Strahlung aussendet; bei der Bildung von Halogennatrium tritt die D-Linie in meßbarer Stärke auf. Der umgekehrte Fall, wo die chemische Reaktion die Folge von strahlender Energie ist, läßt sich mit zahllosen Beispielen belegen. Von jeher wird das Sonnenlicht zur Bleiche der Wäsche benutzt, bekannt ist seine ausbleichende Wirkung auf Farbstoffe. Die belebte Natur bietet uns den gewaltigsten aller photochemischen Prozesse dar, die Assimilation der Kohlensäure durch die grüne Pflanze unter dem Einfluß des Tageslichts. Die bekannteste und am meisten angewandte photochemische Reaktion liegt in der Photographie vor. Aber alle diese Beobachtungen und auch die photographischen, wo ein sehr reiches experimentelles Material zusammengetragen ist, haben zur Erkenntnis photochemischer Vorgänge verhältnismäßig wenig beigetragen. Das hat seinen Grund darin, daß meistens ein viel zu kompliziertes System vorliegt, als daß es möglich wäre, die Wirksamkeit einer Einzelkomponente zu erfassen und eine scharfe Trennung herbeizuführen zwischen dem eigentlichen primären photochemischen Prozeß und den sekundären Dunkel- und Begleitreaktionen.

Die geschichtliche Entwicklung der Photochemie kann hier übergangen werden; sie stellt in der Hauptsache die Auffindung immer neuer lichtempfindlicher Reaktionen und Stoffe dar.

Überblickt man die große Anzahl von chemischen Reaktionen, auf die das Licht Einfluß hat, so erkennt man, daß das Licht Synthesen, Photolysen, Polymerisationen, Isomerisationen, Oxydationen und Reduktionen vollbringen kann. Den breitesten Raum nehmen die photochemischen Oxydations- und Reduktions-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Phys. 9, 302; 1922.

vorgänge ein. Darunter werden nicht nur die durch Bestrahlung beeinflussten Umsetzungen mit Sauerstoff, sondern auch die Reaktionen mit Wasserstoff und den Halogenen zusammengefaßt.

Schon frühzeitig war erkannt worden, daß die Wellenlänge des wirksamen Lichts von ausschlaggebender Bedeutung ist. Von großem Interesse ist in dieser Beziehung das Verhalten der Halogene gegen Wasserstoff bei Belichtung. Je nach dem verwendeten Halogen ist die Reaktion verschieden. Chlor vereinigt sich mit Wasserstoff im Sonnenlicht mit explosionsartiger Heftigkeit, Brom nur langsam unter Mitwirkung höherer Temperatur. Im Gegensatz dazu wird Jodwasserstoff durch Tageslicht in seine Elemente gespalten; eine Spaltung von Chlorwasserstoff gelingt dagegen nur unter dem Einfluß von kurzwelligem Ultraviolett.

Rein qualitativ lassen sich zwei Arten von Lichtreaktionen unterscheiden: Arbeitsspeichernde, wo das Licht gegen die chemische Affinität Arbeit leistet, die dann in einer Dunkelreaktion wiedergewonnen werden kann, und katalytische, bei denen ein an und für sich unter Abgabe von freier Energie, also von selbst verlaufender Vorgang durch Bestrahlung beschleunigt wird. Diese Einteilung hat allerdings nach den neueren Forschungen nur systematischen Wert (s. u.).

Neues Licht fiel erst auf die photochemischen Vorgänge, als man sich bemühte, die Reaktionen quantitativ zu erfassen. Den ersten Schritt in dieser Richtung bedeutet die Feststellung von Grothius (1818), daß nur das absorbierte Licht chemisch wirksam sein kann. Es findet also eine Extinktion statt, das verbrauchte Licht wird zur Arbeitsleistung herangezogen. (Über die Gesetze der Absorption, vgl. Abschnitt Kolorimetrie S. 421.) Umgekehrt ist es aber durchaus nicht so, daß jede Absorption auch chemische Wirkung im Gefolge haben muß. Bunsen und Roscoe<sup>1)</sup> hatten vermutet, daß bei lichtempfindlichen Systemen die photochemische Extinktion gegenüber der optischen erhöht sei; das hat sich aber nicht bestätigen lassen. Um die Vergleichung von chemischem Umsatz und Lichtenergie haben sich besonders Draper und später Bunsen und Roscoe bemüht. Zur Messung der Lichtenergie verwendeten sie in ihren Aktinometern Chlorknallgas; die bei Belichtung gebildete Salzsäure wird von Wasser absorbiert, und die beobachtete Volumenänderung ist ein Maß für die Intensität des absorbierten Lichtes. Erfahrungsgemäß stellen sich solchen Bestimmungen oft große Hindernisse in den Weg. Das Chlorknallgas zeigt eine Induktionsperiode, d. h. eine Anklingungszeit für die Reaktion. Bei Beginn der Belichtung ist die Reaktionsgeschwindigkeit scheinbar gleich Null, nimmt dann zu und erreicht erst nach einiger Zeit das Maximum und einen konstanten Wert. Es hat sich herausgestellt, daß während der Induktionsperiode die dem Gas beigemengten Verunreinigungen durch das Licht zerstört und verbraucht werden. Diese Induktionsperiode tritt bei photochemischen Reaktionen vielfach auf, neuere Untersuchungen haben aber gezeigt, daß sie für den eigentlichen photochemischen Prozeß

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 101, 254; 1857.

nicht charakteristisch ist, vielmehr von den Begleit- und Folge-reaktionen verursacht wird. Messen kann man mit dem Chlor-  
knallgasaktinometer natürlich nur, wenn Konstanz erreicht ist. Nach längerem Stehen im Dunkeln wird aber eine neue Induk-  
tionsperiode beobachtet; die Meßmethode läßt also an Einfach-  
heit und Sicherheit sehr zu wünschen übrig. Später ist dann  
noch eine Reihe von anderen Aktinometern konstruiert worden,  
so z. B. wurde die Schwärzung von AgCl und die Zersetzung von  
Quecksilberoxalat als Maß für die Lichtintensität genommen; alle  
Aktinometer gestatten aber nur Schlüsse auf diejenige Reaktion, die  
in dem betreffenden System zur Anwendung kommt. In neuerer Zeit  
hat nun die Physik gelehrt, wie man mit Hilfe vollständig absor-  
bierender (schwarzer) Körper Lichtenergien messen kann. Die Messung  
der in Wärme umgewandelten Lichtenergie geschieht zweckmäßig mit  
einer empfindlichen Thermosäule oder mit dem Bolometer. Um ab-  
solute Energiebeträge zu messen, schaltet man den bestrahlten Bolom-  
eterzweig in einem Viereck (s. untenstehende Fig. 1). AB ist der  
Meßdraht, E<sup>1</sup> ein konstantes Element, G das Galvanometer und E<sup>2</sup>  
eine Heizbatterie. Mit Hilfe der letzteren wird die Anordnung geeicht;  
eine gemessene durch das Viereck gesandte Strommenge verändert  
den Widerstand und liefert am Galvanometer einen bestimmten  
Ausschlag. Diesen vergleicht man mit dem durch Bestrahlung er-  
haltenen. Man kann auch den anderen Bolometerzweig (BC)  
bestrahlen und den entstandenen Ausschlag mit dem durch das  
Viereck geschickten Strom kompensieren.

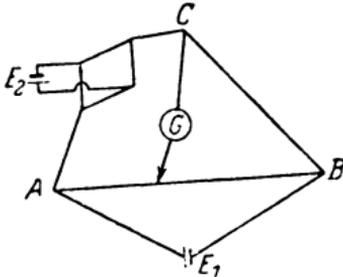


Fig. 1.

Als Lichtquellen kommen elektrische Glühlampe, Nernst-  
lampe, Bogenlampe, Quecksilber-  
dampfampe und Funken zwi-  
schen Metallelektroden (Mg, Zn,  
Cd, W, Fe usw.) in Frage, je nach  
den erforderlichen Wellenlängen-  
bereichen. Eine ultraviolette  
Lichtquelle mit annähernd kon-  
tinuierlichem Spektrum erhält  
man, wenn man starke Funken  
durch eine Acetylenflamme  
schlagen läßt. Bei genauen Messungen wird es meist nötig sein,  
mit genau definierter Wellenlänge zu bestrahlen. Das geschieht am  
exaktesten mit dem Monochromator; das Licht wird durch ein  
Prisma zerlegt und mit Hilfe eines Spaltes ein enger Wellenlängen-  
bezirk herausgeblendet. Mit Vorteil verwendet man dabei eine  
Strahlung, die sich in ein Linienspektrum zerlegen läßt, z. B. Hg-  
oder Amalgam-Bogen. Für einfachere Ansprüche genügen Farb-  
filter. In den Lichtweg werden Küvetten mit Lösungen von ge-  
eigneten Farbstoffen gestellt. Noch einfacher sind unbelichtete,  
fixierte und in dem Farbstoff gebadete photographische Platten  
Kobalt-, Rubingläser usw. So wird beispielsweise durch ein nickel-

haltiges Glasfilter aus dem Hg-Bogenlicht die Wellenlänge 366m $\mu$  herausgeblendet.

Umwälzend auf dem Gebiete der Photochemie war die Einführung der Planckschen Quantentheorie in den photochemischen Reaktionsverlauf durch Stark<sup>1)</sup> u. Einstein<sup>2)</sup>. Das Stark-Einsteinsche Gesetz besagt, daß zur Auslösung eines Elementarprozesses ein Energiequant aufgewendet werden muß. Da die Lichtenergie meistens und am bequemsten in Kalorien, der chemische Umsatz aber in Molen gemessen wird, hat E. Warburg dem Gesetz folgende Form gegeben:

$$p = \frac{\lambda}{28470} \text{ Mole/cal.}$$

$p$  ist das „indizierte photochemische Äquivalent“, die Anzahl der Gramm-Mole, die pro absorbiertes Kalorie primär umgesetzt werden;  $\lambda$  bedeutet die Wellenlänge des wirksamen Lichtes, in  $\mu$  gemessen. Wird also soviel Licht absorbiert, als 1 cal.äquivalent ist, so erhält man eine theoretische Ausbeute von  $\lambda/28470$  Molen. In diesem von der Theorie geforderten idealen Fall ( $p = 1$ ) ist das photochemische Äquivalenzgesetz dem Faradayschen Gesetz durchaus vergleichbar, man kann dieses in folgender Form

schreiben:  $p' = \frac{1}{96540}$  Äquivalent/Coulomb. Die elektrische Aus-

beute ist  $\frac{1}{96540}$  Äquivalent pro verbrauchtes Coulomb. Aus dem photochemischen Experiment ergibt sich nun aber eine wirkliche chemische Ausbeute von  $\varphi$  Molen, die manchmal größer, meist kleiner ist als  $p$ . Den Quotienten  $\frac{\varphi}{p}$  nennt Warburg das

„Güteverhältnis“. Man hat also nicht die einfachen und klaren Beziehungen, wie sie meistens in der Elektrochemie herrschen, wo sich aufgewendete Energie und chemischer Umsatz fast immer quantitativ entsprechen. Verhältnismäßig einfach liegen die Dinge,

wenn  $\frac{\varphi}{p} < 1$  ist; alsdann läßt sich vermuten, daß ein Teil der absorbierten Strahlung in Wärme umgewandelt worden ist und daß deshalb ein geringerer Energiebetrag für die photochemische Reaktion zur Verfügung stand. Schwieriger mit der Theorie in Einklang zu bringen sind die Fälle, wo das Experiment ein Güteverhältnis größer als 1 ergibt. Aber auch da ist der Widerspruch gegen das Äquivalent-Gesetz nur scheinbar. Das Quantengesetz gilt ja nur für den primären photochemischen Vorgang; wenn im Anschluß daran irgendwelche von selbst verlaufende Dunkelreaktionen in Gang gebracht werden, so können diese von dem Äquivalentgesetz natürlich nicht erfaßt werden.

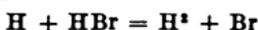
Trotz der Abweichungen des Güteverhältnisses nach oben und nach unten findet das Stark-Einsteinsche Gesetz heute fast

<sup>1)</sup> Physik. Ztschr. 9, 898; 1908.

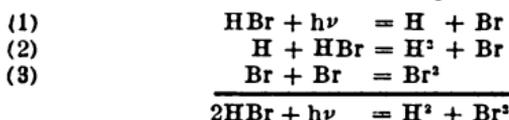
<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. (4) 37, 832; 1912; 38, 881; 1912.

allgemein Anerkennung. In übersichtlichen Fällen ist eine exakte Bestätigung möglich; in den Fällen der Ungültigkeit ließen sich triftige Gründe für die Abweichung finden.

E. Warburg <sup>1)</sup> fand für H<sub>2</sub> und HBr Güteverhältnisse von ca. 2. Das läßt sich folgendermaßen erklären: Der Primärprozeß besteht in der Spaltung z. B. einer Molekel HBr in H + Br. Die nach dem Nernstschen Wärmesatz berechnete Wärmetönung einer chemischen Einwirkung des H-Atoms auf HBr zeigt, daß die Reaktion:

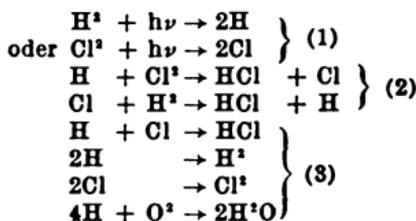


ein von selbst verlaufender Vorgang ist; diese erste Dunkelreaktion hat eine zweite im Gefolge:  $\text{Br} + \text{Br} = \text{Br}^2$ , so daß sich ein Zusammenwirken dreier Reaktionen ergibt:



Nur Reaktion (1) ist photochemisch; (2) und (3) sind Dunkelreaktionen, die aber zur Folge haben, daß für die Zersetzung von zwei Molekülen HBr nur ein Energiequant benötigt wird. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Jodwasserstoff.

Als Beispiel für eine photochemische Reaktion mit sehr hohem Güteverhältnis sei die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor im Licht genannt. Hier sind ähnliche Kettenreaktionen, wie sie bei der HBr-Zersetzung zur Deutung gedient hatten, vorhanden.

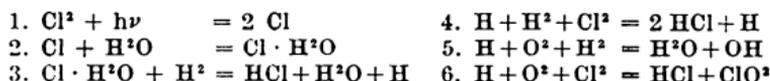


Hat man also im Chlorknallgas nach (1) irgendeines der Molekeln in Atome gespalten, so reagieren diese Atome nach (2) mit Molekeln des anderen Elements unter Bildung von Chlorwasserstoff; dabei entstehen andere Atome, welche ihrerseits weiterreagieren und so fort, bis irgendeine Nebenreaktion nach (3) diesen Kettenmechanismus außer Kurs setzt. Die letzte der Nebenreaktionen nach (3) erklärt gleichzeitig den erheblichen störenden Einfluß des Sauerstoffs auf die Ausbeute bei dieser Reaktion. Von Coehn und Jung konnte gezeigt werden, daß der Gehalt an Wasserdampf bei diesem System in weiten Grenzen (0.004–2.3 mm) ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist; selbst bei Wasserdampfdrucken von  $10^{-3}$  mm hatte die Reaktion ihre normale Geschwindigkeit. Indessen bleibt bei Trocknung bis auf  $10^{-7}$  mm die

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 26, 54; 1920.

Reaktion vollständig aus, wenigstens bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Andererseits werden bei Bestrahlung mit Wellenlängen  $< 300 \text{ m}\mu$  auch die trockensten Gase umgesetzt. Aus diesen Versuchen geht klar hervor, daß das Wasser irgendwie mitwirkt, und daß deshalb das obige Schema, bei dem der Wasserdampf gar nicht in Erscheinung tritt, die Verhältnisse nicht völlig richtig wiedergibt. Die energetische Rechnung ergibt außerdem, daß die vom Chlor durch Aufnahme eines Quants gewonnene Energie nicht ausreicht, um die Abtrennung eines Atoms aus dem Wasserstoffmolekül zu aktivieren.

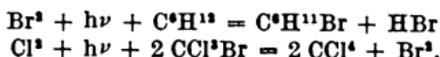
Der oben angeführte Kettenmechanismus konnte deshalb nicht richtig sein, andererseits war das Auftreten einer verhältnismäßig langdauernden Nachwirkung durch Weigert und Kellermann<sup>1)</sup> experimentell erwiesen worden. Franck und Rabinowitsch nehmen deshalb den folgenden Reaktionsmechanismus an:



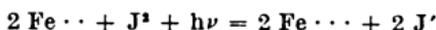
Die eigentliche HCl-bildende Kettenreaktion ist nur der Vorgang 4. Durch die Reaktion 5 und 6 werden Zwischenprodukte OH und ClO<sup>2</sup> gebildet, die mit H zum Abbruch der Ketten unter Bildung von H<sup>2</sup>O und HCl + O<sup>2</sup> führen.

Durch die Bildung der Adsorptionsverbindung Cl · H<sup>2</sup>O wird die Aktivierungsenergie für den Vorgang Cl + H<sup>2</sup> = HCl + H herabgesetzt. Das Wasser wirkt also als Katalysator zur Bildung eines H-Atoms; im weiteren Verlauf der Kette wird ein Cl-Atom nicht wieder gebildet, sondern nach 4 entstehen durch Dreierstoß fortlaufend HCl-Moleküle und ein neues H-Atom.

Auch flüssige Systeme lieferten Bestätigungen des Gesetzes. Bei der Einwirkung von Brom auf Hexahydrobenzol und von Chlor auf Trichlorbrommethan im Licht ließen sich die Gleichungen bestätigen<sup>2)</sup>:



Strenge Gültigkeit wurde von Rideal und Williams<sup>3)</sup> für die Reaktion:



gefunden.

Die Photolyse vom Äthyljodid mit  $\lambda = 365 \text{ m}\mu$  gehorcht streng dem Äquivalentgesetz.

Bestätigungen liegen ferner vor für die Zersetzung von Nitrosylchlorid bei den Wellenlängen  $630 \text{ m}\mu$  und  $365 \text{ m}\mu$  und bei der Photolyse der Stickstoffwasserstoffsäure.

<sup>1)</sup> Ztschr. phys. Chem. 107, 1; 1923.

<sup>2)</sup> Pusch: Ztschr. f. Elektrochem. 24, 337; 1918. Noddack: 27, 359; 1921. Grüss: 29, 144; 1923.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 127, 258; 1925.

In festen Systemen wurde die Gültigkeit des Äquivalentgesetzes von Weigert<sup>1)</sup> für die durch Ag sensibilisierte AgCl-Zersetzung, von Eggert und Noddack<sup>2)</sup> für die AgBr-Zersetzung aufgefunden.

Die Zahl der exakten Bestätigungen des Stark - Einsteinschen Gesetzes ist in dauerndem Ansteigen begriffen. Bei einer großen Reihe von Lichtreaktionen lassen sich allerdings die Nebenreaktionen noch nicht vollkommen übersehen. In manchen Fällen berechtigt auch nur eine Extrapolation zu dem Schluß, daß für den Primärprozeß das Gesetz gilt. In diesem Sinne kann man es als wesentlichstes Ziel der modernen photochemischen Forschung bezeichnen, Versuchsbedingungen zu finden, die eine Bestätigung des Äquivalentgesetzes ermöglichen, also die störenden Einflüsse anderer Reaktionen zu erkennen und zu vermindern; denn erst dann hat man einen reinen photochemischen Vorgang vor sich. Besonders schwierig liegen die Verhältnisse, wenn ein komplizierter Reaktionsmechanismus, z. B. eine Kettenreaktion, vorliegt. Um die Aufklärung zahlreicher solcher Fälle haben sich vor allem Bodenstein und seine Schule verdient gemacht.

Lehrreich in dieser Beziehung ist die Untersuchung Warburgs über die Abhängigkeit der Quantenausbeute vom Druck bei der Photosynthese des Ozons. Bei Anwendung der Wellenlänge 207 m $\mu$  unter 50 Atm. Druck ergibt sich  $\gamma = 1.03$ , also eine gute Bestätigung des Äquivalentgesetzes. Wird der Druck auf 300 Atm. gesteigert, so fällt  $\gamma$  auf 0.77 ab. Aus spektroskopischen Erscheinungen kann man herleiten, daß bei hohen Drucken die Energie teilweise an Nachbarmoleküle abgegeben wird. Das erklärt ohne weiteres, daß in einem solchen Falle die Energie zur Umsetzung nicht mehr ausreicht und die Quantenausbeute absinkt.

Im Sinne der Bohrschen Theorie des Atombaus hat man sich einen photochemischen Vorgang folgendermaßen vorzustellen: Das absorbierte Energiequant bewirkt, daß das äußere Elektron des Atoms in eine höherquantige Bahn gehoben wird; dadurch wird es energiereicher und zu anderen Reaktionen fähig als vorher. Zwei Hauptbedingungen müssen erfüllt sein, damit eine photochemische Reaktion eintreten kann: Erstens muß Absorption der Strahlung erfolgen, wie schon Grothius betonte; zweitens aber muß das absorbierte  $h\nu$  ausreichende Energie besitzen, um die Umsetzung zu bewirken. Diese Bedingung läßt sich in folgender Form schreiben:

$$N \cdot h\nu = Q,$$

wobei  $Q$  die bei thermischem Verlauf der Reaktion aufzuwendende Wärmeenergie bedeutet. Der Energieinhalt des Quants wächst mit der Schwingungszahl; das erklärt die geläufige Tatsache, daß kurzwelliges Licht, also solches mit hoher Schwingungszahl für photochemische Reaktionen hervorragend geeignet ist. Reicht die

<sup>1)</sup> Ztschr. phys. Chem. 99, 499; 1921.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Phys. 20, 299; 1923.

Energie nicht aus, so wird sie wieder in irgendeiner Form emittiert, vielleicht als Fluoreszenz oder als Wärme. Wesentlich ist die Tatsache, daß jede primäre photochemische Reaktion arbeits-speichernd ist und monomolekular verläuft.

Die Aufnahme von Lichtenergie kann in einem im Gleichgewicht befindlichen chemischen System dazu führen, daß sich das Gleichgewicht verschiebt; man hat diese Einstellung deshalb als „photochemisches Gleichgewicht“ bezeichnet. Von den wahren Gleichgewichten unterscheidet sich dieses jedoch durch den Umstand, daß seine Aufrechterhaltung durch dauernde Energiezufuhr bedingt ist; man spricht daher besser von einem „stationären Zustand“.

Eine weitere Bedingung ergibt sich für die Fälle, wo die Beobachtbarkeit der Reaktion von einer Folgereaktion abhängt. Das ursprüngliche photochemische Produkt, das energiereichere Atom oder Molekül, vermag seinen Energieüberschuß nur eine bestimmte Zeitspanne (etwa  $10^{-8}$  sec) beizubehalten. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Energie wieder abgegeben, in den meisten Fällen entsteht daraus Wärmeenergie; ein photochemischer Umsatz findet also nicht statt. Bietet sich aber in diesem Zeitraum die Möglichkeit zu einem Zusammenstoß mit einem Molekül, das mit dem energiereicheren Produkt reagieren kann, so wird die Reaktion erkennbar. Es ist einleuchtend, daß die Möglichkeit zu solchen Zusammenstößen, und damit die photochemische Ausbeute, von der Konzentration derartiger „Akzeptoren“ stark abhängig ist.

Über den Einfluß der Temperatur sagt das Äquivalentgesetz nichts aus. Die auf ein einzelnes Molekül entfallenden thermischen Energiebeträge sind im Vergleich zu den absorbierbaren Lichtenergien sehr klein. Auf ein absorbierendes Molekül berechnet würde die Absorption eines Quants z. B. bei  $\lambda' = 300 \text{ m}\mu$  einer Temperaturerhöhung um  $20\,000^\circ$  entsprechen. Man beobachtet dementsprechend bei den meisten photochemischen Reaktionen einen auffallend kleinen Temperaturkoeffizienten. Temperaturempfindlich sind nur die Begleitreaktionen; verlaufen diese mit einer verhältnismäßig großen Geschwindigkeit, so wird man eine Temperaturempfindlichkeit des Systems nicht wahrnehmen; dagegen ist der Vorgang temperaturabhängig, wenn die Nebenreaktionen langsam verlaufen, oder wenn Verarmung an reagierenden lichtempfindlichen Stoffen eintritt und die Diffusion der für die Reaktionsgeschwindigkeit ausschlaggebende Faktor wird.

Meistens kann man von einem eigentlich lichtempfindlichen Bestandteil des Reaktionsgemisches nicht sprechen, lichtempfindlich ist vielmehr das System als Ganzes<sup>1)</sup>. Das geht vor allem aus der Tatsache hervor, daß das Maximum der Lichtempfindlichkeit nicht mit dem Maximum der Absorption zusammenfällt, sondern nach längeren Wellenlängen verschoben ist. Die höchste Lichtempfindlichkeit wird also infolge der Anwesenheit des nicht absorbierenden Stoffes bei geringeren Energien erreicht, als der absorbierende Bestandteil erwarten läßt.

<sup>1)</sup> Weigert: Ztschr. phys. Chem. 102, 416; 1922.

Die Schwingungsrichtung von erregendem polarisiertem Licht scheint bei photochemischen Reaktionen von Bedeutung zu sein, wie der Weigertsche Polarisationsseffekt <sup>1)</sup> lehrt. Unter geeigneten Versuchsbedingungen ist es möglich, in einer mit polarisiertem Licht bestrahlten photographischen Schicht die Schwingungsrichtung jahrelang festzuhalten.

Die modernen Theorien haben auch eine Erklärung für die merkwürdige Erscheinung der Sensibilisation geliefert. Diese wurde erstmalig von Vogel an der photographischen Platte beobachtet. Tränkt man die Schicht mit gewissen Farbstoffen, so wird sie für andere Wellenlängen empfindlich als vorher. Darauf beruht der Vorzug der orthochromatischen Platte, die für grünes und gelbes Licht besonders empfindlich ist, während die gewöhnliche Bromsilberplatte hauptsächlich auf Blau reagiert. Die zugesetzten Farbstoffe (Eosin, Erythrosin, Pinachrom, Pinaflavol u. a.) sensibilisieren für die von ihnen absorbierten Wellenlängen. Weigert <sup>2)</sup> konnte nun zeigen, daß Sensibilisation auch für Gasreaktionen möglich ist. Während Ozon im gewöhnlichen Licht keine Zersetzung erleidet, wird es sofort zersetzt, wenn man ihm geringe Mengen Chlor, das an der Reaktion nicht teilnimmt, beimengt. Franck und Cario <sup>3)</sup> haben in neuerer Zeit gezeigt, daß die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls in Atome bei Bestrahlung mit einer ultravioletten Hg-Linie nicht stattfindet, obwohl die Energie ausreichen würde, und zwar deshalb, weil der Wasserstoff in diesem Gebiet nicht absorbiert. Dissoziation findet aber sofort statt, wenn Quecksilberdampf zugegen ist, der diese Wellenlänge absorbiert. Der absorbierende Stoff vermag die für ihn einflußlose gewonnene Energie nicht nur in Wärme umzuwandeln, sondern auch an einen reaktionsfähigen anderen Stoff abzugeben. In dieses Gebiet gehört auch die Lichtempfindlichkeit verschiedener organischer Reaktionen bei Gegenwart von Uransalzen.

Eine interessante Anwendung der bei den Cyaninen beobachteten Ausbleicherscheinungen ist die Weigertsche Theorie des Farbsehens <sup>4)</sup>. Die an Kollodium-Farbstoffschichten studierten Beobachtungen lassen sich in Parallele zu den physiologischen setzen, die schon lange an unserer Netzhaut gemacht worden sind. Die den beiden Vorgängen zukommenden Übereinstimmungen berechtigen zu dem Schluß, daß man es hier mit ganz analogen Vorgängen zu tun hat.

Im Sinne der modernen Theorie ist also ein photochemischer Vorgang verwandt mit dem Hallwachseffekt, der Abspaltung von Elektronen aus Alkalimetallen unter dem Einfluß von Lichtstrahlung. In den meisten Fällen wird es sich allerdings nicht um eine Ionisierung, sondern um eine Erhöhung der inneren Energie des betreffenden Moleküls handeln. Ein solches „quantisiertes Molekül“ ist reaktionsfähiger und vermag die oben angegebenen Reaktionen

<sup>1)</sup> Naturwissenschaften 9, 583; 1921.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 14, 591; 1908.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. Phys. 12, 162; 1922.

<sup>4)</sup> Ztschr. phys. Chem. 100, 537; 1922.

zu liefern. Bezeichnet man mit  $\overline{ab}$  ein quantiertes Molekül und mit  $c$  einen weiteren Reaktionsteilnehmer, so lassen sich die Vorgänge folgendermaßen darstellen:

1. Spaltung  $\overline{ab} \rightarrow a + b$ .
  2. Bildung eines Isomeren  $\overline{ab} \rightarrow \overline{ba}$ .
  3. Polymerisation  $\overline{ab} + \overline{ab} \rightarrow a_2b_2$ .
  4. Chemische Umsetzung  $\overline{ab} + c \rightarrow abc$  oder  $ac + b$ .
  5. Sensibilisation  $\overline{ab} + c \rightarrow \overline{ab + c}$ .
- ( $c$  vermag die Reaktionen 1.—4. zu liefern.)

Erfolgreich waren auch die Versuche, der Assimilation der Pflanze näher zu kommen<sup>1)</sup>. So haben sich durch Variation der Versuchsbedingungen (Lichtstärke, Konzentration) und besonders durch Anwendung von narkotisierenden Mitteln (Urethane und Blausäure) drei verschiedene nebeneinander laufende Prozesse isolieren lassen:

1. die photochemische Reaktion, die der Bildung eines energiereicheren Isomeren des Chlorophylls zugeschrieben wird;
2. eine Oberflächenreaktion (Dunkelreaktion mit Schwermetallkatalyse (Fe), wobei ein  $CO^2$ -Derivat gebildet wird;
3. eine gewöhnliche Oberflächenreaktion wobei die unter 1. und 2. entstandenen Produkte miteinander reagieren unter Bildung von Kohlehydrat, ebenfalls eine Dunkelreaktion.

Man hat in neuerer Zeit versucht, diese wichtigen Naturprozesse nachzuahmen. Baly gelang die Synthese natürlich vorkommenden Verbindungen bei Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Lösungen von Kohlensäure. Die Ausbeuten sind allerdings sehr klein, und wegen der Anwendung des kurzwelligigen Lichts handelt es sich um keine wirkliche Nachahmung des Naturprozesses. Näher kommt Baly der Natur schon bei seinen Versuchen, sichtbares Licht in Gegenwart von Nickel- und Kobaltkarbonat auf Kohlensäurelösungen einwirken zu lassen. Indessen sind auch dabei die Ausbeuten sehr gering.

### Photographie.

Die Erkenntnisse der Photochemie haben sich in der letzten Zeit auch auf die Erforschung des photographischen Prozesses ausgewirkt. Die photographischen Meßmethoden erfreuen sich einer steigenden Beliebtheit, wenn es sich um Feststellung der Existenz und Lage von Phänomenen handelt, die für das Auge unsichtbar sind oder zu langsam oder zu schnell verlaufen, oder wo es sich darum handelt, ein dauerndes Dokument einer Erscheinung zu behalten.

Von einer Meßmethode muß verlangt werden, daß ihre Grundlagen hinreichend bekannt sind, um daraus eine Kritik ihrer Leistungsfähigkeit herleiten zu können. In den letzten Jahren

<sup>1)</sup> O. Warburg u. Negelein: Ztschr. phys. Chem. 102, 235; 1922.

sind sehr wichtige Erkenntnisse über die Theorie der photographischen Platte erlangt worden, die für jeden, der mit photographischen Verfahren arbeitet, von Bedeutung sind.

Für die Beurteilung photographischer Meßergebnisse ist folgendes wissenswert:

Als Maß der Lichtintensität gilt die Schwärzung ( $s$ ) der Platte. Dabei ist zu setzen:

$$s = \log \frac{I_0}{I},$$

wo  $I_0$  die ursprüngliche,  $I$  die durchgelassene Lichtintensität bedeutet (vgl. den folgenden Abschnitt über Absorption).  $s = 2,0$  bedeutet also, daß nur  $\frac{1}{100}$  der auffallenden Lichtenergie durch die geschwärzte Stelle hindurchgelassen wird. Trägt man die von einer bestimmten

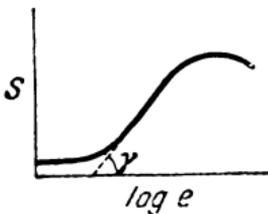


Fig. 2.

Lichtmenge ( $e$ ) bewirkte Schwärzung ( $s$ ) als Funktion des  $\log e$  in ein Koordinatensystem ein, so erhält man die sog. charakteristische Kurve der Platte; in den meisten Fällen ist dieselbe S-förmig. Aus der Fig. 2 ist ohne weiteres zu erkennen, daß unterhalb einer gewissen Lichtmenge überhaupt kein entwickelbarer Effekt eintritt (Schwellenwert), wenn man von der spontanen Entwickelbarkeit einiger weniger Silberbromidkörner, dem sog. Schleier, absieht.

Die Kurve biegt dann nach oben (Gebiet der Unterexposition), und geht weiter in ein nahezu geradliniges Stück über. Die Neigung dieser Geraden gegen die  $\log e$ -Achse wird Gradation ( $\gamma$ ) genannt und gibt ein Maß für den Kontrast, mit dem die Helligkeitsunterschiede des Objekts abgebildet werden. Das geradlinige Stück ist das Gebiet der normalen Exposition. Die Kurve krümmt sich schließlich konkav zur  $\log e$ -Achse und fällt ab; hier haben wir das Gebiet der Überexposition, wo die Helligkeitsunterschiede falsch oder gar nicht wiedergegeben werden. Der absteigende Ast ist das Gebiet der „Solarisation“, es findet bei steigender Lichtintensität eine Verminderung der Schwärzung statt, deren Gründe noch nicht feststehen.

Für die Vergleichung von Lichtintensitäten mit Hilfe der Schwärzung ist es wichtig zu wissen, daß der Winkel  $\gamma$  von den Entwicklungsbedingungen abhängig ist, auf deren Gleichhaltung also zu achten ist (Temperatur, Konzentration, Dauer!).

In vielen Fällen werden die Stellen gleicher Schwärzung miteinander verglichen unter der Voraussetzung, daß die gleiche Lichtmenge (= Lichtintensität  $\cdot$  Zeit) die gleiche Schwärzung erzeugt, daß also für die gleiche Schwärzung gilt:  $I \cdot t = \text{const.}$  Das ist nicht streng richtig, vielmehr gilt die Schwarzschild'sche Beziehung  $I \cdot t^p = \text{const.}$   $p$  ist von Platte zu Platte verschieden und hat meist einen Wert zwischen 0,8 für unempfindliche und 1,1

für empfindliche Emulsionen. Es ist also nicht gleichgültig, ob man eine bestimmte Lichtmenge kontinuierlich, oder eine höhere Intensität entsprechend intermittierend (z. B. durch einen rotierenden Sektor) wirken läßt, neuere Feststellungen haben sogar gezeigt, daß die Zahl der Unterbrechungen in der Zeiteinheit von Einfluß ist. Für genaue Messungen muß also der Schwarzschildsche Exponent bestimmt werden.

In der Emulsion befinden sich die AgBr-Körner als reguläre Krystalle. Empfindliche Emulsionen zeigen im allgemeinen grobes Korn und unterschiedliche Korngröße; Emulsionen mit einheitlicher Korngröße sind meist weniger empfindlich. Bei der Reifung einer Emulsion, die meist einfach durch länger dauerndes Erwärmen oder durch Behandlung mit Ammoniakdämpfen erfolgt, lagern sich kleinere Körner zu größeren zusammen; dadurch steigt die Empfindlichkeit. Die Gradationskurve wird mit steigender Empfindlichkeit flacher.

Den Vorgang der Photolyse des AgBr hat man darin zu erblicken, daß das ins Krystallgitter eingebaute Br-Ion infolge der Aufnahme eines Lichtquants ein Elektron verliert, es entsteht elementares Brom; das Elektron wird von einem in der Nachbarschaft befindlichen Ag-Ion aufgenommen, wobei elementares Silber entsteht. Es sind früher, weil man den Vorgang der Entstehung des „latenten Bildes“ mit dem Auge nicht verfolgen konnte, Theorien aufgestellt worden, die einen Zerfall des Silberbromids in Brom und irgendein „Subbromid“ annahmen; der einwandfreie Nachweis eines solchen Subbromids ist niemals gelungen, und die neueren Untersuchungen von Schaum und Feick<sup>1)</sup> mit Hilfe der Messung der Dielektrizitätskonstante haben erwiesen, daß die Photohaloide tatsächlich freies Metall enthalten.

Koch und Vogler<sup>2)</sup> konnten auf die Bildung metallischen Silbers im latenten Bild röntgenographisch aus dem Auftreten des Ag-Gitters schließen.

Schon seit langer Zeit ist bekannt, daß die Abscheidung des durch den Entwickler reduzierten Silbers von diskreten Stellen, sog. Keimen, ihren Ausgang nimmt. Das latente Bild und die Empfindlichkeit der photographischen Platte müssen also in irgendeiner Beziehung zu diesen Keimen stehen. Sheppard ist es nun durch mühevollere Untersuchungen gelungen nachzuweisen, daß diese Keime aus Ag<sup>2</sup>S bestehen; ihre Entstehung verdanken sie dem Gehalt der für die Emulsion verwendeten Gelatine an Isosulfo-cyanderivaten. Durch Regulierung der Konzentration dieser Stoffe gelingt es jetzt, beliebig empfindliche Platten herzustellen. Ag<sup>2</sup>S ist nun in das AgBr-Gitter eingebaut; die dadurch bedingte Deformierung hat eine besonders leichte Angreifbarkeit zur Folge. Die Angreifbarkeit (Empfindlichkeit) wird weiterhin durch den

---

<sup>1)</sup> Ztschr. wiss. Photogr. 23, 389; 1925.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. (4) 77, 495; 1925.

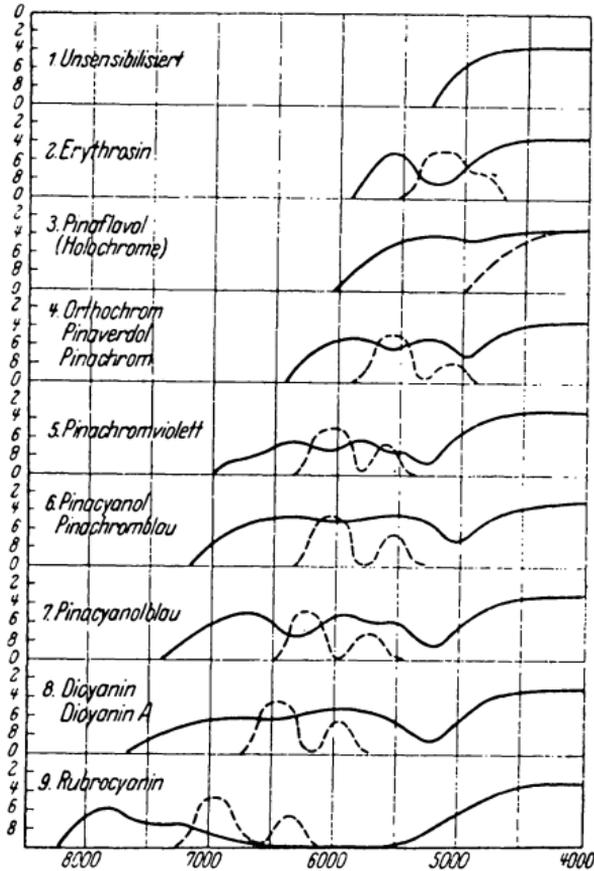


Fig. 3. Photographische Wirkung einiger Sensibilisatoren und ihre Absorptionsgebiete. Abszisse: Wellenlänge in Å. Ordinate: log Belichtungsintensität (Basis 2). Die Kurven wurden mit einem Spektrographen unter Benutzung einer gasgefüllten Metallfadenslampe von 300 Watt gewonnen, die ersten 8 Aufnahmen wurden gleich lange, die letzte etwa 10 mal so lange exponiert. Zur Aufnahme diente ein sog. Stufenspalt, d. h. ein Spalt, dessen Breite sich in der Längsrichtung staffelartig um den Faktor 2 ändert. — Die ausgezogenen Kurven verbinden diejenigen Stellen der Negative, an denen die Schwelle der jeweiligen Schicht erreicht wird. Betont sei, daß auch die unsensibilisierte Handelsplatte (1), welche bei den folgenden Versuchen als Badeplatte diente, infolge ihres Jodsilbergehaltes schon eine weiter ins Grün hineinreichende Empfindlichkeit besitzt, verglichen mit einer Schicht aus reinem Bromsilber. — Die punktierten Kurven zeigen die ungefähren Absorptionsgebiete der Farbstofflösungen in den zum Baden benutzten Konzentrationen. Die letzteren setzen sich aus 100 cm<sup>3</sup> Wasser, 50 cm<sup>3</sup> Alkohol und 2 bis 3 cm<sup>3</sup> Farbstofflösung (1: 1000 in Alkohol mit Ausnahme von Pinaflavol (3), das in rein wässriger Lösung verwandt wird). Entnommen aus Handbuch der Physik, Band XIX, S. 545: Eggert und Rahts, Photographie. Berlin: Julius Springer 1928.

In der Praxis seit langem geübten Zusatz an Jodid gefördert; AgJ deformiert das AgBr-Gitter ebenfalls.

Bemerkenswert ist, daß nur die mit schwefelhaltiger Gelatine entstandenen Ag<sup>2</sup>S-Kerne wirksam sind; auf direktem Wege, z. B. durch Na<sup>2</sup>S erzeugtes Ag<sup>2</sup>S hat diese Eigenschaft nicht; ferner sind nur solche Ag<sup>2</sup>S-Kerne wirksam, die an der Oberfläche liegen; die im Innern eingeschlossenen Kerne werden von dem später folgenden Entwicklungsprozeß nicht erfaßt.

Der mit Hilfe der schwefelhaltigen Gelatine gebildete Ag<sup>2</sup>S-Kern stellt eine besonders empfindliche Stelle im Krystallgitter dar. In seiner Nähe wird durch das Licht leicht freies Silber erzeugt, welches den Kern vergrößert.

An diesen vergrößerten Keimen scheidet sich dann weiterhin das durch den Entwickler reduzierte Silber ab. Um einen entwickelbaren Effekt zu geben, müssen die Keime eine bestimmte Größe haben. Sind sie von vornherein groß genug, so folgt Entwicklungsfähigkeit der Platte ohne Bestrahlung, sie „schleiert“. Kleine Kerne erreichen durch Ankrystallisieren von dem durch Licht ausgedehnten Ag ihre entwickelbare Größe; die Differenz zwischen der vorliegenden und der notwendigen Mindestgröße der Keime stellt den Schwellenwert dar. Ein AgBr-Korn, das mindestens einen entwickelbaren Keim enthält, wird im Entwickler vollständig reduziert. Bei großen Körnern erfolgt also pro Keim eine stärkere Silberausscheidung als bei kleinen. Das stimmt überein mit der Erfahrung, daß grobkörnige Emulsionen im allgemeinen empfindlicher sind als feinkörnige.

Mit Hilfe dieser Vorstellung kann man eine Erklärung der Solarisation versuchen. Bei großer Lichtenergie werden die Kerne auf den belichteten Krystallen zu groß. Aus der Kolloidchemie ist bekannt, daß z. B. bei Gold Keimlösungen mit Partikeln über 300 Au-Atome keine Koagulation aus Reduktionsgemischen bewirken. Eine AgBr-Emulsion in einem Entwickler stellt ein solches Reduktionsgemisch dar. Zur vollständigen Schwärzung eines AgBr-Korns im Entwickler muß also eine Mindestgröße vorliegen, die zur Erklärung des Schwellenwertes herangezogen wurde; aber es scheint auch eine obere Grenze zu existieren, wo die im Lichte gebildeten zu großen Kerne ihre Keimwirkung verlieren.

Die Empfindlichkeit der Platte erstreckt sich nach den oben angegebenen Prinzipien nur auf das Gebiet, wo AgBr absorbiert, d. h. hauptsächlich auf blaugrün-violett. Für längere Wellen, wo AgBr nicht mehr absorbiert, wo aber die Lichtenergie zur Photolyse noch ausreicht, muß die Platte sensibilisiert werden. Das geschieht entweder bei der Herstellung durch Zusatz eines Farbstoffes zur Emulsion (orthochromatische Platte) oder durch Baden einer Normalplatte in einer entsprechenden Farbstofflösung. Im Gebrauch sind Pinaverdol, Äthylrot, Orthochrom, Perikol, Homakol, Pinacyanol, Isokol, Pinachromviolett u. a. Aus den nebenstehenden Sensibilisierungskurven kann man die für die jeweiligen Bedürf-

nisse geeigneten Sensibilisierungsfarben entnehmen. Es ist zu beachten, daß sensibilisierte Badeplatten eine beschränkte Haltbarkeit besitzen. Für Aufnahmen im Ultraviolett bis etwa 200 m $\mu$  nützt man die Fluoreszenz aus, indem man die Platte mit einer feinen Schicht von Petroleum, Schmieröl oder am besten Vaselineöl überstreicht; vor dem Entwickeln ist diese Schicht natürlich mit Alkohol zu entfernen.

Eine wesentliche Bereicherung hat die photographische Technik durch die Lüppo-Cramersche Entdeckung der Desensibilisation erfahren. Durch Baden der belichteten Platte in einer Lösung von Phenosafranin vor der Entwicklung wird die Empfindlichkeit so stark herabgesetzt, daß man sie bei gewöhnlichem Lampenlicht, also ohne Anwendung von Dunkelkammerbeleuchtung entwickeln kann. Den gleichen Effekt kann man durch Zusatz von Pinakryptolgrün oder -gelb zum Entwickler erreichen; eine Konzentration von 0.01% genügt. In diesem Fall braucht man die Dunkelkammerbeleuchtung nur in den ersten zwei Minuten und kann die Beurteilung des Entwicklungsgrades bei gewöhnlichem Lampenlicht vornehmen, was besonders bei der Photographie in natürlichen Farben sehr angenehm ist.

Für die Farbenphotographie benutzt man Platten, die einen Farbraster tragen. Dieser ist überschichtet mit einer panchromatischen Emulsion. Die Belichtung erfolgt von der Rückseite, das Licht passiert zuerst die winzigen Farbfilter. Ein roter Lichtstrahl wird also z. B. nur von einem solchen roten Filter durchgelassen und schwärzt das dahinterliegende AgBr-Korn. Dieses Korn wird dann entwickelt und verdeckt also das rote Rasterteilchen. Deshalb wendet man die photographische Umkehrung an; die entwickelte, aber nicht fixierte Platte gelangt in ein Bleichbad, das stark verdünnte Schwefelsäure mit KMnO<sup>4</sup> oder CrO<sup>3</sup> enthält. Dort wird das reduzierte Silber weggelöst, das oben erwähnte Rasterteilchen wird somit frei. Nicht angegriffen wird das Halogensilber; man bringt die Platte nunmehr ins Tageslicht und entwickelt. Alles früher nicht angegriffene AgBr wird jetzt geschwärzt, frei bleiben nur die Stellen, wo das anfänglich entstandene Silber herausgelöst worden war, wo also das farbige Licht gewirkt hatte. Man gewinnt so ein farbiges Diapositiv; leider ist es bis jetzt noch nicht möglich farbiges Kopien auf Papier herzustellen.

Die neuere Entwicklung der photographischen Forschung beweist, daß unsere photochemischen Grundanschauungen angefangen haben, auch auf diesem komplizierten Gebiet Klarheit zu schaffen, und es ist daher zu erwarten, daß es gelingen wird, die photographischen Meßverfahren bald auf eine sichere Grundlage zu stellen.

## 21. Elektrochemie.

### (134) Elektrische Einheiten, Ohmsches Gesetz. Meßmethoden.

Nach Georg Simon Ohms grundlegendem Gesetz ist für fließende Elektrizität  $\text{Stromstärke} = \text{Spannung} : \text{Widerstand}$ .

Die Einheit der Stromstärke (1 Ampère = 1 Amp.) wird unter Anwendung der Faradayschen Gesetze nach dem deutschen Reichsgesetz folgendermaßen definiert:

Die Stärke 1 Amp. hat ein konstanter Strom, der in einer Sekunde 1·118 mg Silber abscheidet.

Die Einheit des Widerstandes (1 Ohm = 1  $\Omega$ ) hat eine Quecksilbersäule von 106·3 cm Länge und 1 mm<sup>2</sup> Querschnitt bei 0°.

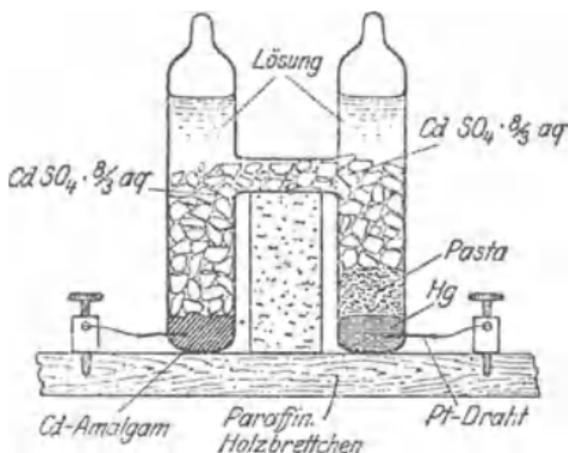


Fig. 1.

Die Einheit der Spannung (1 Volt = 1 V) wird alsdann nach dem Ohmschen Gesetz definiert als

die elektromotorische Kraft (oder Spannung), welche in dem Widerstande 1 Ohm den Strom 1 Amp. erzeugt<sup>1)</sup>.

Setzt man sich ein galvanisches Element folgendermaßen zusammen: 10—13proz. Cadmiumamalgam, Krystalle von  $\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3} \text{ aq}$ , eine gesättigte Lösung von Cadmiumsulfat (mit überschüssigen

<sup>1)</sup> Eine Million Ohm nennt man 1 Megohm, ein Milliontel Volt 1 Mikrovolt, entsprechend bei den anderen Einheiten, wo solche Vielfachen bzw. Unterteilungen aber wenig gebraucht werden. Daneben gehen die Bezeichnungen Milli für  $\frac{1}{1000}$ , Kilo für den tausendfachen Wert her: Millivolt, Milliampere, Kilowatt, Kilojoule.

Krystallen), eine Paste aus  $\text{Hg}^2\text{SO}^4$ ,  $\text{CdSO}^4 + 8/3 \text{ aq}$ , mit einer hieran gesättigten Lösung zu einem Brei verrieben, über reinstem Quecksilber, so erhält man bei  $20^\circ$  eine elektromotorische Kraft von 1·01830 Volt (bei  $10^\circ$  1·0186, bei  $25^\circ$  1·0180 > Volt) [Internat. Weston-Element s. Figur 1.]

Das Element darf nur mit sehr viel Widerstand ( $> 20\,000 \Omega$ ) im Stromkreis oder durch eine fast gleich große elektromotorische Kraft (EMK) kompensiert, also so gut wie stromlos gebraucht werden, falls die EMK konstant bleiben soll. Bei sauberem Zusammenetzen aus reinen Stoffen ist die EMK auf etwa 0·0001 Volt sicher!

Die Einheit der Elektrizitätsmenge ist 1 Ampère  $\times$  1 Sekunde oder 1 Coulomb. Strömt 1 Coulomb durch eine Silbersalz-Lösung, ohne sekundäre Zersetzungen hervorzurufen, so wird 1·118 mg Ag abgeschieden. Um 1 Gramm-Äq. (In diesem Fall = 1 Gramm-Atom!) abzuschneiden, sind also 107·88:0·001118 = 96494 Coul. erforderlich. Nach dem zweiten Faradayschen Gesetz scheidet ein durch verschiedene Lösungen gehender Strom äquivalente Mengen ab, also sind zur Abscheidung jedes g-Äq. 96494 Coul. erforderlich. 40·07 g Ca-Ion tragen 2 mal + 96494 Coul., 35·46 g Cl-Ion — 96494 Coul. usw.

Da jedes Gramm-Atom nach den zuverlässigsten Messungen und Berechnungen  $6\cdot06 \times 10^{23}$  wirkliche Atome enthält, ist die Ladung jedes einwertigen Atomions (H, K, Na, Cl, Br usw.) 96494 :  $6\cdot06 \times 10^{23} = 1\cdot59 \times 10^{-19}$  Coul. Diese Größe ist zugleich die Ladung eines (negativ geladenen) Elektrons: „Das elektrische Elementarquantum“, das ebensowenig unterteilt werden kann wie ein Atom. Die „Kernladung“ eines Wasserstoff-Atoms ist also  $+1\cdot59 \times 10^{-19}$  Coul., die eines Helium-Atoms (oder, was hier identisch ist, He-Moleküls)  $+2 \times 1\cdot59 \cdot 10^{-19}$  Coul.

Bewegt man eine Elektrizitätsmenge gegen eine Spannung, so leistet man ebensogut Arbeit, als wenn man eine Last (gegen die Wirkung der Schwerkraft) hebt oder ein Gas sich um ein bestimmtes Volumen gegen einen darauf lastenden Druck ausdehnen läßt:  $m \cdot g \cdot h$ ,  $p \cdot v$ ,  $i \cdot e \cdot t$  bedeuten also Arbeit.

Die Einheit für die elektrische Arbeit  $i \cdot e \cdot t$  heißt 1 Joule oder 1 Wattsekunde,  $i \cdot e = 1$  Watt. 4·1842 Joule entsprechen einer g-Kalorie<sup>1)</sup>. Größere Arbeitsleistungen drückt man in Kilojoule oder in der Technik in Kilowattstunden aus.

Die Stärke von fließender Elektrizität mißt man am bequemsten durch ihre magnetische Wirkung (elektromagnetische Stromstärke). Dazu dienen die Galvanometer. In guten, modernen Apparaten ist der starke Hufeisenmagnet fest montiert. Zwischen seinen Polen ist eine stromdurchflossene Drahtspule beweglich angebracht. Ihre Drehung, die der Stärke des konstanten magnetischen Feldes und der Stärke des durch die Spule fließenden Stromes proportionale

<sup>1)</sup> Die Energie von 1 g-Atom Elektronen, die ein Potentialgefäll. von 1 Volt durchlaufen haben, ist  $e V = 96496$  Joule = 23·1 kcal

Ist, mißt man mit Hilfe eines an der Spule angebrachten Zeigers, der über einer Skala spielt (Zeigergalvanometer) oder (bei schwachen Strömen) aus der Drehung eines an der beweglichen Spule angebrachten kleinen Spiegels (Spiegelgalvanometer). Mit einem feinen Galvanometer kann man  $1 \times 10^{-10}$  Amp. noch sicher messen. Instrumente mit festen Magneten sind nur für Gleichstrom verwendbar. Für die Messung von Wechselströmen verwendet man Weichseleinstrumente, bei denen der Magnetismus erst durch den fließenden Strom erzeugt wird und irgendeine Arbeit leistet, oder Hitzdrahtinstrumente, wo die Längenausdehnung eines durch den Stromdurchgang erwärmten Drahtes als Maß für die Stromstärke dient.

Will man die Empfindlichkeit des Instrumentes in meßbarer Weise verringern (den Meßbereich erhöhen), so legt man parallel zum Galvanometer (Ampèremeter) einen kleineren Widerstand, „Nebenschluß“ (Shunt), wobei man die von Kirchhoff formulierten Verzweigungsgesetze benutzt. Teilt sich ein Strom von der Intensität  $J$  in zwei Äste, in denen die Intensitäten  $i_1$  und  $i_2$  sind, während die Widerstände  $w_1$  und  $w_2$  sind, s. Fig. 2, so muß  $J = i_1 + i_2$  sein und  $i_1$  verhält sich zu  $i_2$  wie  $w_2$  zu  $w_1$ .

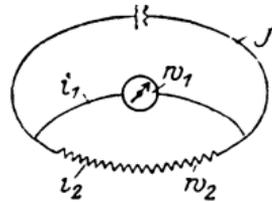


Fig. 2.

Ist  $i_1$  der durch das Galvanometer vom Widerstande  $w_1$  gehende Strom und legt man dazu den Widerstand  $w_2$  parallel als Nebenschluß, so ist nach obigen Gleichungen  $J = i_1 \frac{w_1 + w_2}{w_2}$ . Ist also  $w_1 = w_2$ , d. h. schaltet man dem Galvanometer einen Widerstand parallel, der gleich dem Galvanometerwiderstand ist, so geht nur der halbe Strom durch das Galvanometer, und dessen Genauigkeit ist auf die Hälfte herabgesetzt, der Meßbereich verdoppelt. Die gebräuchlichsten Nebenschlüsse sind  $\frac{1}{10}$ , oder  $\frac{1}{100}$  des Galvanometerwiderstandes. Bei Benutzung des ersten muß man die Ausschläge des Galvanometers mit  $\frac{1 + \frac{1}{10}}{\frac{1}{10}} = 10$ , bei Benutzung des zweiten Nebenschlusses mit  $\frac{1 + \frac{1}{100}}{\frac{1}{100}} = 100$  multiplizieren.

Andere Anwendungen der Verzweigungsgesetze siehe bei „elektrischer Eichung“ im Abschnitt „Thermochemie“.

„Voltmeter“ kann man definieren als Galvanometer mit großem innerem Widerstand, die fast ausschließlich in einen Nebenschluss geschaltet werden, während Ampèremeter stets in den Hauptstromkreis gehören.

In einem Stromkreis mögen sich 2 Widerstände  $w_1$  und  $w_2$  befinden, die elektromotorische Kraft des Elementes sei  $E$ , die überall gleiche Stromstärke  $i$ , der Spannungsabfall über  $w_1$  sei  $e_1$ ,

derjenige über  $w_1$  sei  $e_1$ . Dann muß, damit  $i$  überall gleich ist,  $\frac{e_1}{w_1} = \frac{e_2}{w_2}$  sein, d. h., die Spannungsabfälle verhalten sich wie die Widerstände. Ein über  $w_1$ , das halb so groß sein soll als  $w_2$ , angeschaltetes Voltmeter (s. Fig. 3), würde also einen halb so großen Ausschlag zeigen als ein über  $w_2$  angeschaltetes.

Schaltet man ein Voltmeter über  $1 \Omega$ , mißt also den Spannungsabfall über  $1 \Omega$ , so erhält man (abgesehen von einer kleinen Korrektur für den durch den Nebenschluß gehenden Strom) direkt die Ampères im Hauptstrom.

Verschwinden neben dem großen Widerstand des (ausnahmsweise in den Hauptstromkreis geschalteten) Voltmeters alle anderen

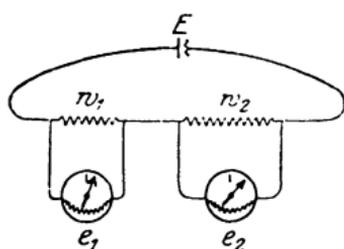


Fig. 3.

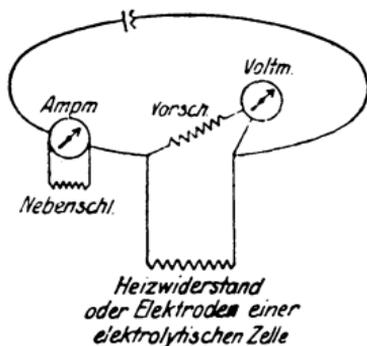


Fig. 4.

Widerstände, so mißt man den gesamten Spannungsabfall, die „elektromotorische Kraft“ des Elements,  $E$ . Ist der innere Widerstand des Elements  $w_i$ , der äußere (im Stromkreise)  $w_a$ , so ist im Stromkreise wirksam nur  $e = \frac{E \cdot w_a}{w_i + w_a}$ .

Will man den Meßbereich eines Voltmeters vergrößern, seine Empfindlichkeit verringern, so schaltet man dem Instrument Widerstand vor. Ist der Widerstand des Voltmeters  $w_g$ ,  $w_a$  der des Vorschaltwiderstandes, so fallen im Voltmeter, der letzten Formel (s. o.) vollkommen entsprechend nur  $\frac{e \cdot w_g}{w_g + w_a}$  Volt ab.

Schaltungen zur gleichzeitigen Messung von Stromstärke und Spannungsabfall siehe Abschnitt „Thermochemie“. Mit Nebenschluß und Vorschaltwiderstand für Ampère- bzw. Voltmeter würde die Schaltung also die in Fig. 4 angegebene sein.

Hat man es nicht mit fließender, sondern mit ruhender Elektrizität zu tun, d. h. mit positiven und negativen Ladungen, die sich anziehen oder abstoßen so gelten obige Definitionen nicht. Die [C.G.S.] Dimensionen für die „elektromagnetischen“ Einheiten unterscheiden sich von denen der „elektrostatischen“ um die Dimension der Geschwindigkeit: würde man einen in sich

geschlossenen, mit der elektrostatischen Elektrizitätsmenge Eins aufgeladenen Leiter mit Lichtgeschwindigkeit (300 000 km pro Sekunde) rotieren, so würde er auf einen Magneten die gleiche Wirkung ausüben, wie die elektromagnetische Einheit der Elektrizitätsmenge 1 Ampersekunde oder 1 Coulomb.

Die wichtigste elektrostatische Einheit ist die der Kapazität: Die Einheit der Kapazität hat ein Körper, der durch die Elektrizitätsmenge Eins zur Spannung Eins aufgeladen wird. Diese Einheit heißt 1 Farad, doch rechnet und mißt man meist mit dem millionsten Teil 1 Mikrofarad. Die Kapazität spielt bei Messungen mit Elektrometern (Goldblatt-, Quadrantelektrometer) eine Rolle (vgl. Radioaktivität Chem.-Taschenbuch 1937 III, 265); sonst sind für den Chemiker die elektromagnetischen Einheiten und Messungen die allein in Frage kommenden. Es sei auf Abschnitt „Dielektrizitätskonstante“ (S. 506) hingewiesen.

### (135) Leitungswiderstand von Metallen.

Metalle werden im Gegensatz zu den Leitern zweiter Klasse, den „Elektrolyten“, beim Stromdurchgang nicht zersetzt: der Transport von Elektrizität ist nicht an Massetransport gebunden. Der Widerstand der Leiter (R) ist proportional der Länge l, umgekehrt proportional dem Querschnitt q und proportional dem „spezifischen Widerstand“  $\rho$ . Der reziproke Wert von  $\rho$  heißt das „spezifische Leitvermögen“  $\kappa$ .  $R = \rho \cdot \frac{l}{q} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{q}$ .

Für den Physiker ist die Längeneinheit 1 cm, die Einheit des Querschnittes 1 qcm oder cm<sup>2</sup>; praktisch rechnet man mit einem Leiter von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt.

Die folgende Tabelle enthält die Werte für den Widerstand einer 1 m-Säule von 1 qmm Querschnitt bei 18° C (= 10 000  $\rho$ ) und die Änderung des Widerstandes pro Grad zwischen 0 und 100° in Prozenten des Widerstandes bei Zimmertemperatur. Sondertabelle für Cu s. S. 530.

Material	10 <sup>4</sup> $\rho$	100 $\frac{d\rho}{ds} \cdot \frac{1}{\rho}$
a) Reine Elemente <sup>1)</sup> :		
Aluminium (99.6%)	0.032	+0.0036
Antimon	0.45	+0.0041
Blei	0.21	+0.0042
Cadmium	0.076	+0.0040
Elektrolyteisen	0.10	+0.0065
Gold	0.023	+0.0040
Kobalt	0.10	+0.0066
Kupfer	0.0174	+0.0040
Magnesium	0.043	+0.0040
Nickel	0.12	+0.0066
Platin	0.11	+0.0039

<sup>1)</sup> Verunreinigungen erhöhen den Widerstand meist schon in kleinen Mengen sehr stark.

Material	$10^4 \rho$	$100 \frac{d\rho}{ds} \cdot \frac{1}{\rho}$
Quecksilber .....	0.958	+0.00092
Silber .....	0.0163	+0.0041
Wismut .....	1.16	+0.0045
Wolfram .....	0.05	+0.0046
Zink .....	0.061	+0.0037
Zinn .....	0.11	+0.0046
b) Legierungen:		
Al-Stahl (10% Al) .....	1.0	+0.0035
Bronze (88% Cu, 12% Sn, 1% Pb)	0.18	+0.0005
Cekas-Draht (Cr, Ni, Fe) .....	1.00,	—
Konstantan (60% Cu, 40% Ni) .	0.49	0.000
Kruppin (30% Ni) .....	0.84	+0.0008
Manganin (84% Cu, 4% Ni, 12% Mn) .....	0.42	0.000
Messing (90.9% Cu, 9.1% Zn) .	0.036	+0.0020
„ (65.8% Cu 34% Zn) ..	0.063	+0.0016
„ (53.1% Cu, 46.9% Zn) .	0.043	+0.0031
Neusilber (60% Cu, 25% Zn, 14% Ni) .....	0.30	+0.0004
Nickelin (62% Cu, 20% Zn, 18% Ni) .....	0.33	+0.0003
Patentnickel (75% Cu, 25% Ni) .	0.33	+0.0002
Platiniridium (90% Pt, 10% Ir) .	0.32	+0.002
Platinrhodium (90% Pt, 10% Rh)	0.20	+0.0017
Rotguß (86% Cu, 7% Zn, 6% Sn)	0.127	+0.0008

**Supraleitfähigkeit:** Kamerlingh Onnes entdeckte 1911 die Eigenschaft des Quecksilbers, daß es dicht unterhalb des Siedepunktes des Heliums seinen Leitungswiderstand praktisch verliert. Das gleiche Verhalten wurde inzwischen bei einer Reihe anderer Metalle, Legierungen und Verbindungen festgestellt, z. B. bei Sn, Pb, Tl, In, Ta, Th, Ti, Nb, Ga; neuerdings wurde auch Supraleitfähigkeit bei CuS gefunden; das ist um so auffälliger, als bei Cu der Effekt noch nicht erreicht wurde und S ein Isolator ist. Die Änderung des Widerstandes erfolgt dicht oberhalb des abs. Nullpunktes bei den Metallen sprunghaft um mehrere Zehnerpotenzen innerhalb eines engen Temperaturbereiches; bei den Verbindungen (CuS, ferner einigen Carbiden und Nitriden von Schwermetallen) ist der Sprung etwas flacher. Eine einwandfreie Erklärung der Supraleitfähigkeit kann zur Zeit noch nicht gegeben werden.

### (136) Elektrolyse.

Man nennt Elektrolyse die Zerlegung eines Körpers durch den elektrischen Strom; der zerlegbare Körper heißt Elektrolyt. Die Pole der Leiter, welche den elektrischen Strom dem Elektrolyten zuführen, sind die Elektroden, der positive Pol die Anode, der negative die Kathode. Die Atome oder Atomgruppen, die primär aus dem Elektrolyten vom Strom abgeschieden werden, bezeichnet man als Ionen; diejenigen, welche an die Anode wandern, sind die Anionen, die an der Kathode auftretenden die Kationen.

Die wichtigsten Elektrolyte sind Säuren, Basen und Salze.

**Faradays elektrolytisches Gesetz:** Die zersetzte Menge des Elektrolyten ist proportional der Menge der hindurchgegangenen Elektrizität (unabhängig von der Konzentration der Lösung und der Größe der Elektroden). Die gleiche Elektrizitätsmenge scheidet aus verschiedenen Elektrolyten die Ionen im Verhältnis der chemischen Äquivalentgewichte aus.

Elektrochemisches Äquivalent ist das Molekulargewicht in Grammen dividiert durch die Anzahl der bei seiner Zerlegung gelösten Valenzen. Das elektrolytische Gesetz besagt: Derselbe Strom löst in gleichen Zeiten eine gleiche Anzahl von Valenzen, oder: Jedes elektrochemische Äquivalent (z. B.  $\text{KCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\frac{1}{2}\text{CaCl}_2$ ,  $\frac{1}{2}\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\frac{1}{4}\text{SnCl}_4$ ) bedarf zur Zerlegung derselben Elektrizitätsmenge.

$\epsilon$  (s. folgende Tabelle) ist diejenige Gewichtsmenge eines chemischen Elements, welche in 1 Sek. durch 1 Amp. (= 1 Coul.) aus einem Elektrolyten ausgeschieden wird. Die folgende Tabelle enthält außer den Werten für  $\epsilon$  noch die ausgeschiedenen Mengen in Gramm für 1 Stunden-Amp. ( $60 \cdot 60 \cdot \epsilon$ ).

Die Elektrizitätsmenge, welche durch die Elektroden dem Elektrolyten zugeführt werden muß, um 1 g-Äquiv. eines Ions (s. S. 466) elektrisch zu entladen, ist 1 F (Faraday) = 96 494 Coulombs. Die Anzahl F ist gleich der Wertigkeit des Ions.

Nach der Annahme, daß die Elektrizität atomistischer Natur sei, ist die Masse eines negativen Elektrons etwa  $= \frac{1}{1800}$  bis

$\frac{1}{2000}$  der Masse des H-Ions zu setzen (vgl. III, 5). Wie für 1 g-Äqu.

Ag 96 494 Coul. = 1 F nötig sind, so die gleiche Menge für das Anion  $\text{NO}_3$ . Die Zersetzung  $\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{++} + 2\text{Cl}^-$  erfordert 2 F, die  $\text{SnCl}_4 = \text{Sn}^{++++} + 4\text{Cl}^-$  4 F usw.

In der folgenden Tab. ist  $\epsilon$  die durch 1 Amp.-Sek. der in mg, h die durch 1 Amp.-Stunde in g ausgeschiedene Stoffmenge.

Kationen	Äquiv. Gew.	$\epsilon$ mg	h g	Kationen	Äquiv. Gew.	$\epsilon$ mg	h g
$\text{Ag}$	107.88	1.118	4.025	$\text{K}$	39.10	0.4050	1.459
$\frac{1}{2}\text{Al}$	8.99	0.0982	0.355	$\text{Li}$	6.94	0.0719	0.259
$\frac{1}{2}\text{Au}$	65.7	0.681	2.451	$\frac{1}{2}\text{Mg}$	12.16	0.1260	0.454
$\frac{1}{2}\text{Ba}$	68.7	0.712	2.563	$\frac{1}{2}\text{Mn}$	27.47	0.2847	1.025
$\frac{1}{2}\text{Ca}$	20.04	0.2077	0.748	$\text{Na}$	23.00	0.2383	0.858
$\frac{1}{2}\text{Cd}$	56.2	0.582	2.097	$\frac{1}{2}\text{Ni}$	29.34	0.3040	1.095
$\frac{1}{2}\text{Co}$	29.49	0.3056	1.100	$\frac{1}{2}\text{Pb}$	103.6	1.074	3.865
$\frac{1}{2}\text{Cr}$	17.34	0.1797	0.647	$\frac{1}{2}\text{Sb}$	40.6	0.421	1.515
$\text{Cu}$	63.57	0.6588	2.372	$\frac{1}{2}\text{Sn}$	59.4	0.616	2.216
$\frac{1}{2}\text{Cu}$	31.78	0.3294	1.186	$\frac{1}{4}\text{Sr}$	29.7	0.308	1.108
$\frac{1}{2}\text{Fe}$	27.92	0.2893	1.042	$\frac{1}{2}\text{Sr}$	43.8	0.454	1.634
$\frac{1}{2}\text{Fe}$	18.61	0.1928	0.694	$\text{Ti}$	204.4	2.118	7.625
$\text{H}$	1.008	0.01045	0.0376	$\frac{1}{2}\text{Zn}$	32.69	0.3388	1.220
$\text{Hg}$	200.6	2.079	7.484				
<b>Knallgas</b>	—	0.1740	626 cm <sup>3</sup>				
			cm <sup>3</sup>				

An- ionen	Äquiv. Gew.	$\epsilon$ mg	h g	An- ionen	Äquiv. Gew.	$\epsilon$ mg	h g
Br	79.92	0.8282	2.981	F	19.00	0.1969	0.709
BrO <sup>3</sup>	127.92	1.826	4.772	J	126.92	1.8152	4.786
Cl	35.46	0.8675	1.823	JO <sup>3</sup>	174.92	1.813	6.526
ClO <sup>3</sup>	83.46	0.8649	3.114	NO <sup>3</sup>	62.01	0.6426	2.313
CHO <sup>3</sup>	45.01	0.4664	1.679	$\frac{1}{2}$ O	8.00	0.06290	0.2984
C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup>	59.02	0.6116	2.202	OH	17.01	0.1771	0.6346
CN	26.01	0.2695	0.970	$\frac{1}{2}$ S	16.03	0.1669	0.598
$\frac{1}{2}$ CO <sup>3</sup>	30.00	0.3109	1.119	$\frac{1}{2}$ SO <sup>4</sup>	48.03	0.4985	1.792
$\frac{1}{2}$ C <sup>3</sup> O <sup>4</sup>	44.00	0.4560	1.641	$\frac{1}{2}$ Se	39.6	0.411	1.477
$\frac{1}{2}$ CrO <sup>4</sup>	58.01	0.6011	2.164	$\frac{1}{2}$ SiO <sup>3</sup>	38.03	0.3949	1.419

### (137) Elektrolytische Dissoziation.

Nach den früher (S. 170) beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Molekulargewichte gelöster Stoffe hat sich ergeben, daß in wässriger Lösung (aber auch in anderen Lösungsmitteln) alle Salze, alle starken Säuren und starken Basen zu große osmotische Drucke usw. zeigen, daß z. B. eine 0.1 normale Rohrzuckerlösung wohl mit einer 0.1 n. Traubenzuckerlösung isotonisch ist, daß aber schon eine etwa 0.05 n. KNO<sup>3</sup>-, NaOH- oder HCl-Lösung den gleichen osmotischen Druck besitzt, van't Hoff führte den empirischen Faktor  $i$  ein, um den der osmotische Druck usw. zu hoch bzw. die Konzentration zu klein gefunden wird, in obigen Fällen ist  $i$  fast gleich 2. Sv. Arrhenius wies darauf hin, daß nur solche Lösungen, welche den elektrischen Strom gut leiten, zu große osmotische Drucke zeigen. Es war bekannt, daß die Ionen nicht erst bei dem Stromdurchgang entstehen, sondern vorgebildet sind, und Arrhenius zog in kühner Kombination von Erscheinungen aus ganz heterogenen Gebieten den Schluß, daß die Aufspaltung der Elektrolyte in die Ionen, die „elektrolytische Dissoziation“, jene Vergrößerung der osmotischen Drucke über den theoretischen Wert hinaus verursacht. In äußerst verdünnten Lösungen sollte die Dissoziation, der Zerfall in die Ionen, vollständig, in konzentrierteren Lösungen unvollständig sein.

#### a) Binäre Elektrolyte.

Löst man NaCl in einer gewissen, großen Menge Wasser auf, so mögen nach Arrhenius 95% in Ionen zerfallen sein. Aus 100 Molekeln NaCl bilden sich 95 Ionen Na<sup>+</sup> und 95 Ionen Cl<sup>-</sup>, von denen jedes einen osmotischen Druck ausübt wie ein selbständiges Molekül, ebenso den Gefrierpunkt erniedrigt usw., 5 Molekeln sollen in der Lösung nicht aufgespalten vorhanden sein. Alsdann findet man in der Lösung nach den osmotischen Methoden statt 100 Mol NaCl: 5 NaCl + 95 Cl<sup>-</sup> + 95 Na<sup>+</sup>, d. h. 195 Mole, und der osmotische Druck bzw. die Gefrierpunktniedrigung ist  $195/100 = 1.95$  mal zu groß ( $i = 1.95$ ), der Dissoziationsgrad  $\alpha$  ist 95%. Fast genau der gleiche Wert würde sich aus dem „molekularen Leitvermögen“ ableiten.  $i - 1 = \alpha$ .

b) Ternäre Elektrolyte.

Zerfällt ein Elektrolyt wie  $\text{Na}^2\text{SO}^4$  in verdünnter Lösung in 3 Ionen, so kompliziert sich die Zahlenrechnung ein wenig. Der Elektrolyt sei zu 80%, in 3 Ionen zerfallen. Aus 100 Molen eingewogener Substanz werden beim Lösen  $20 \text{ Na}^2\text{SO}^4 + 80 \text{ Na}^+ + 80 \text{ SO}^{4-} = 260$  scheinbar vorhandene Mole ( $i = 2.60$ ).

Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  ist gleich  $\frac{i-1}{n-1}$ , wo  $n$  die Anzahl der Ionen ist, in die ein Mol. zerfällt.  $\frac{2.60-1}{3-1} = \frac{1.60}{2} = 0.80$ .

c) Quaternäre Elektrolyte.

$\text{AlCl}^3$  sei zu 50%, in die 4 Ionen  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  gespalten. Aus einem Mol.  $\text{AlCl}^3$  entstehen  $0.5 \text{ AlCl}^3 + 0.5 \text{ Al}^{3+} + 3 \times 0.5 \text{ Cl}^-$ ;  $i$  ist gleich 2.5,  $\alpha$  wieder gleich  $(i-1) : (n-1) = (2.5-1) : (4-1) = 1.5 : 3 = 0.5$ .

### (138) Elektrolytische Dissoziationskonstante binärer Elektrolyte.

Zerfällt die Verbindung AB beim Lösen teilweise in die Ionen  $\text{A}^+$  und  $\text{B}^-$  und stehen ein Ionen und nichtdissoziierter Anteil miteinander im Gleichgewicht ( $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$ ), so ist nach dem Massenwirkungsgesetz Konzentration von A  $\times$  Konzentration von B :

Konzentration von AB,  $\frac{[\text{A}] \cdot [\text{B}]}{[\text{A B}]}$  eine nur von Temperatur und äußerem Druck abhängige Konstante, die Dissoziationskonstante  $k$ . Ist  $v$  das Volumen, in dem ein Mol AB aufgelöst war, und  $\alpha$  der aus dem Leitvermögen oder osmotisch abgeleitete Dissoziationsgrad, so ist  $[\text{A}] = \frac{\alpha}{v}$ ,  $[\text{B}] = \frac{\alpha}{v}$ ,  $[\text{A B}] = \frac{1-\alpha}{v}$  und  $k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ .

Ist  $V$  das auf 1 Grammäquivalent (bei binären einwertigen Elektrolyten = 1 Mol.) in der Volumeneinheit umgerechnete „Äquivalentleitvermögen“, so wird  $\Lambda$  mit steigendem Dissoziationsgrad ansteigen, und zwar bis zu einem bei vollständiger Dissoziation, d. h. bei unendlicher Verdünnung erreichten Grenzwert  $\Lambda_\infty$ .

Eine einfache Überlegung ergibt, daß  $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \alpha$  ist.

Also ist

$$\begin{aligned} [\text{A}] &= \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \cdot \frac{1}{v}, \quad [\text{B}] = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \cdot \frac{1}{v}, \quad [\text{A B}] = \left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right) \cdot \frac{1}{v} = \\ &= \frac{\Lambda_\infty - \Lambda}{\Lambda_\infty} \cdot \frac{1}{v} \quad \text{und} \quad \frac{[\text{A}] \cdot [\text{B}]}{[\text{A B}]} = \frac{\Lambda^2}{\Lambda_\infty^2} \cdot \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\Lambda_\infty \cdot v}{\Lambda_\infty - \Lambda} = \\ &= \frac{\Lambda^2}{(\Lambda_\infty - \Lambda) \Lambda_\infty \cdot v}, \quad \text{bzw.} \quad \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = k. \end{aligned}$$

Auf diese Weise bestimmte Werte von Dissoziationskonstanten schwacher Säuren und Basen findet man in Tab. 140 S. 489 ff. Diese zeigt auch, wie gut das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz stimmt.

Sehr bald nach der Aufstellung jener Gleichungen ergab sich nun, daß die aus osmotischen und aus Leitfähigkeitsdaten abgeleiteten Werte von  $\alpha$  nicht genau miteinander übereinstimmen, und daß die obigen Gleichungen der letzten Zeile für Salze, starke Säuren und starke Basen durchaus zu keinen konstanten Werten für die „Dissoziationskonstanten“ führen, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle.

**Die k-Werte starker Elektrolyte für verschiedene  
Konzentration bei 18°.**

(m = Äquivalentkonzentration pro Liter Lösung.)

m	HCl	KCl	MgSO <sup>4</sup>	KOH
0.0001	—	0.013	0.0031	—
0.001	0.125	0.045	0.0065	0.05
0.01	0.36	0.15	0.0138	0.21
0.1	1.12	0.52	0.029	0.74
1.0	3.02	2.33	0.087	2.80

Die Erklärung dieser Anomalien starker Elektrolyte gelang erst der neueren elektrostatischen Theorie, die am erfolgreichsten von Debye und seiner Schule gefördert worden ist (S. 470). Bevor diese behandelt wird, ist es angezeigt, noch eine Folgerung aus dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz zu ziehen. Würde dieses auch bei starken Elektrolyten erfüllt sein, so müßte (s. o.)

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} m = k$$

sein. Da  $\alpha$  für starke Elektrolyte bei kleinen Konzentrationen m sehr nahezu = 1 ist, kann man hierfür auch setzen  $1 - \alpha = \frac{m}{k}$ .

Da nun  $\alpha = \frac{A}{A_\infty}$  ist, müßte  $\frac{A_\infty - A}{A_\infty} = \frac{m}{k}$  sein; d. h. dieser Ausdruck wäre proportional der Äquivalentkonzentration m, im Gegensatz zu Kohlrauschs Befund, wonach  $\frac{A_\infty - A}{A_\infty}$  in der Grenze für kleine Konzentrationen proportional mit  $\sqrt{m}$  verläuft. (Näheres siehe S. 480.)

Ähnliche Abweichung finden wir auch für den osmotischen Druck, die Gefrierpunktniedrigung, Siedepunkterhöhung und

Dampfdruckverminderung. Führen wir mit Bjerrum den osmotischen Koeffizienten

$$g = \frac{i}{n}$$

ein, so ist nach (145), wenn wir noch den Leitfähigkeitskoeffizienten<sup>1)</sup>  $f_\lambda$  einführen:

$$f_\lambda = \alpha = \frac{1 - g}{n - 1}$$

und damit

$$1 - g = \frac{1 - f_\lambda}{n} (n - 1)$$

oder nach dem Massenwirkungsgesetz

$$1 - g = \frac{1 - f_\lambda}{n} (n - 1) = \frac{n - 1}{n} \frac{m^{n-1}}{k_\gamma z_{\max}^{n-1}}$$

$k_\gamma$  = Massenwirkungskonstante bezogen auf die molare Konzentration  $\gamma$ ), wenn die maximale Wertigkeit der Ionen, in die ein Molekül zerfällt, mit  $z_{\max}$  bezeichnet wird<sup>2)</sup>. Zerfällt ein Ion z. B. in zwei Ionen ( $n = 2$ ), so müßte nach der klassischen Theorie

$$1 - g = \frac{m}{2k_\gamma z_{\max}}$$

sein, worin  $k = z_{\max} k_\gamma$  ist, und damit als Funktion von  $m$  aufgetragen eine gerade Linie ergeben; es ist zweckmäßig, statt der Äquivalentkonzentration  $m$  die molare Konzentration, welche die in 1 Liter Lösung gelösten Mole angibt,  $\gamma$  einzuführen. Da

$$m = \gamma z_e$$

ist ( $z_e$  = elektrochemische Wertigkeit = Summe aller positiven oder negativen Ionen des Ionenbildners), müßte für binäre Elektrolyte nach der klassischen Theorie

$$1 - g = \frac{\gamma}{2k_\gamma}$$

sein, also  $1 - g$  proportional  $\gamma$  sein; denn für einfache Elektrolyte ist  $z_e = z_{\max}$ ; für einen Zerfall der Molekel in mehr als zwei Ionen müßte diese Kurve nach obiger Formel sogar mit verschwindender Tangente in den Nullpunkt einmünden. In Fig. 1, in welcher auf Grund neuerer Gefrierpunktmessungen von Adams, Hall und Harkins  $1 - g$  in Abhängigkeit von der Gesamtionenkonzentration

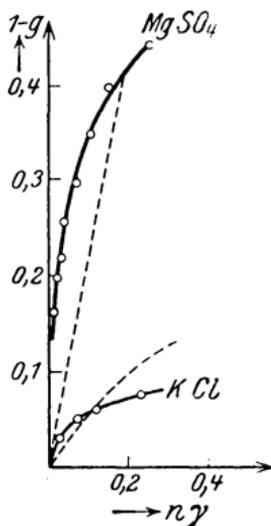


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Es ist deshalb nötig,  $f_\lambda$  einzuführen, da  $f_\lambda$  bei starken Elektrolyten von  $\alpha$  ziemlich abweicht. In der Arrheniusschen Theorie schwacher Elektrolyte indessen ist  $f_\lambda$  mit  $\alpha$  identisch.

<sup>2)</sup> So ist z. B. bei  $\text{LaCl}_3$ :  $z_{\max} = 3$ .

$n\gamma$  für KCl und  $MgSO_4$  aufgetragen ist, müßte diese gradlinig unter einem bestimmten von  $k_\gamma$  abhängigen Winkel in den Koordinatenursprung einmünden, wie die gestrichelten Linien der Fig. 1 zum Ausdruck bringen; dabei ist für  $k_\gamma$  eine geeignete Konstante gesetzt, was streng genommen nicht gestattet ist, da bei starken Elektrolyten  $k_\gamma$  stark mit der Konzentration variiert. Die Versuche, auf welche sich die in Fig. 1 ausgezogenen Kurven beziehen, verlangen im Nullpunkt eine Berührung mit der Ordinatenachse, also einen grundsätzlich anderen Verlauf, als man nach der Arrhenius'schen Theorie erwarten sollte. Noch größer werden die Abweichungen der klassischen Theorie von den Versuchsergebnissen für ternäre und quarternäre Elektrolyte. Erst der neueren Theorie von Debye ist es gelungen, diese Abhängigkeit von  $1 - g$ , welche in der Grenze für kleine  $n\gamma$  proportional mit  $\sqrt{n\gamma}$  verläuft, zu erklären. (Näheres siehe S. 476.)

Trotz dieser Unzulänglichkeiten ist die Arrhenius'sche Theorie für die Entwicklung der physikalischen Chemie von größter Bedeutung gewesen; hat sie doch durch die Einführung der Ionen in die Gedankenwelt der Chemiker, in der analytischen, biologischen und geologischen Chemie zur Auffindung ganz neuer Zusammenhänge geführt. Auch für die meisten quantitativen Rechnungen, soweit sie sich auf schwache Elektrolyte beziehen, genügt es, den aus genauen osmotischen oder Leitfähigkeitsmessungen abgeleiteten „klassischen“ Dissoziationsgrad  $\alpha$  einzuführen.

### (139) Moderne Theorien der Elektrolyte.

Von Professor Dr. H. Falkenhagen-Dresden.

Zur Erklärung der Anomalien in starken Elektrolyten wurden eine Reihe von Theorien, insbesondere von van Laar, Bjerrum, Milner, Ghosh und namentlich von Debye und seinen Schülern Hückel, Onsager und anderen ausgearbeitet. Alle diese neueren Theorien legen besonders auf die interionischen Coulombschen Kräfte zwischen den Ionen Gewicht<sup>1)</sup>, von denen die Arrhenius'sche Theorie bei schwachen, also wenig dissoziierten Elektrolyten mit Recht absehen durfte. Da aber bei starken Elektrolyten der Dissoziationsgrad wenig von eins abweicht, werden hier die elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen infolge ihrer elektrischen Ladung eine Rolle spielen, und zwar um so mehr, je konzentrierter die Lösungen sind, also je näher die Ionen aneinander sind. Da nur die neuere Elektrolyttheorie von Debye (und Hückel) in dem wichtigen Grenzgebiet sehr verdünnter Lösungen die mathematischen Schwierigkeiten vollauf überwunden hat und zu quantitativen, durch die Erfahrung weitgehend bestätigten Gesetzen gelangt ist, soll sie allein hier berücksichtigt werden.

<sup>1)</sup> Wilh. Ostwald und W. Nernst haben wohl zuerst vor langer Zeit an die Berücksichtigung der interionischen Kräfte gedacht.

### a) Grundlagen der Debyeschen Theorie<sup>1)</sup>.

Die Molekeln des gelösten starken Elektrolyten sind als beinahe vollkommen in ihre Ionen zerfallen zu denken und nur ein sehr geringer Bruchteil von Ionen ist im Falle der sehr verdünnten Lösungen assoziiert<sup>2)</sup>. Dabei hängt die Grenze dieser verdünnten Lösungen, für welche die Rechnungen von Debye Gültigkeit beanspruchen, nach dem Coulombschen Gesetz weitgehend vom Lösungsmittel ab. Eine Lösung, die etwa 0.01 Mol im Liter enthält, würde im Wasser noch als verdünnt, in Aceton kaum noch als verdünnt und in Benzol als konzentriert zu bezeichnen sein, entsprechend der Zunahme der Coulombschen Kräfte, welche den jeweiligen Dielektrizitätskonstanten (für Wasser etwa 80, für Aceton etwa 20 und für Benzol ungefähr 2) umgekehrt proportional sind. Die Theorie gestattet es, quantitative Grenzesetze abzuleiten, welche um so genauer zutreffen, je verdünnter die Lösungen sind, aber für höhere Konzentrationen schon aus rein theoretischen Gründen von der Erfahrung abweichen.

Wir denken uns irgendeinen sehr kleinen Fahrstrahl (etwa von der Größenordnung  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  cm) mit einem bestimmten Ion, das z. B. positiv sein möge, fest verbunden, und am Ende dieses Radiusvektors ein sehr kleines Volumenelement gewählt. Wir merken uns im Laufe der Zeit die elektrische Ladung dieses Volumenelementes. Denken wir uns die Beobachtung über eine sehr lange Zeit, die groß gegenüber den Brownschen Bewegungsschwankungen (etwa  $10^{-12}$  Sekunde) ist, ausgeführt, so finden wir im zeitlichen Mittel eine negative Ladungsdichte des Volumenelementes; denn die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in der Umgebung des hervor gehobenen Ions ein negatives Ion in einem bestimmten Abstand befindet, ist größer als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in derselben Entfernung ein positives Ion vorfindet (Boltzmannsches Theorem). Es besteht somit eine gewisse Bindung von negativen Ionen an das positive Ion, welche einen ganz anderen Charakter besitzt als die chemische Vereinigung der Ionen zu einer Molekel, und die stetig mit zunehmender Entfernung vom Zentralion an Stärke abnimmt. Als Folge der Coulombschen Kraftwirkung ist also eine völlig regellose Verteilung der Ionen unmöglich; folglich ist für die in einer Elektrolytlösung vorhandene Regelmäßigkeit in der Anordnung der Ionen eine im zeitlichen Mittel mit elektrischer Dichte belegte Ionenwolke, die jedes Ion umgibt, und deren Gesamtladung derjenigen des Zentralions entgegengesetzt gleich sein muß, charakteristisch. Ähnlich wie in der Arrheniusschen

<sup>1)</sup> Es dürfte bemerkenswert sein, daß die strenge statistische Behandlung für genügend verdünnte Lösungen zu demselben Ergebnis führt, welches Debye auf viel einfacherem Wege gewann. Vgl. z. B. S. Levine, Proc. Royal. Soc. A. 152, 529, 1935.

<sup>2)</sup> Im Falle schwächerer Elektrolyte ist der Nachweis der undissoziierten Anteile mit Hilfe des Raman-Effekts neuerdings erbracht worden. Näheres siehe in der Monographie „Elektrolyte“ von H. Falkenhagen. Leipzig: S. Hirzel 1932.

Theorie für den Dissoziationsgrad die Ionisationsenergie maßgebend ist, wird jetzt das Potential eines Ions gegen seine Umgebung die Stärke der Bindung an alle umgebenden Ionen und damit das thermodynamische Verhalten der Lösung bestimmen. Es ist daher notwendig, die Eigenschaften der Ionenatmosphäre von diesem Gesichtspunkt aus zu untersuchen. Als solche kommen in Betracht 1. ihre Dicke  $d$  und 2. ihre Relaxationszeit  $\Theta$ .

1. Die Dicke  $d$  ist maßgebend für den Abfall der elektrischen Ladungsdichte in der Ionenwolke und geht als allein wesentliche Größe in die Thermodynamik der starken Elektrolyte ein; sie ist von der Größenordnung  $\frac{10^{-8}}{\sqrt{\gamma}}$  cm. Es ist nützlich, zunächst die Formel, welche die Debyesche Theorie für die Dicke  $d$  liefert, anzugeben. Zu dem Zweck müssen wir die von Lewis sowie Bjerrum eingeführte Ionenstärke  $J$  definieren. Zerfällt ein Molekül in  $\nu_1$  Ionen der Sorte 1...  $\nu_i$  Ionen der Sorte  $i$ ...  $\nu_s$  Ionen der Sorte  $s$  und sind die entsprechenden Wertigkeiten der Ionen  $z_1$ ...  $z_i$ ...  $z_s$ , befinden sich weiter im Kubikzentimeter von diesen Ionen  $n_1$ ...  $n_i$ ...  $n_s$ , so sind die molaren Konzentrationen der Ionen  $\gamma_i$ : in Mol pro Liter Lösung

$$\gamma_i = \frac{n_i \times 1000}{N}, \quad (1)$$

wenn die Loschmidtsche Zahl pro Mol mit  $N = 6.06 \times 10^{23}$  bezeichnet wird. Die Ionenstärke  $J$  ist dann definiert durch die Gleichung

$$J = \frac{1}{2} \sum \gamma_i z_i^2. \quad (2)$$

Sie ist folglich die Hälfte der ionalen Konzentration  $\Gamma$ . Die Dicke der Ionenwolke  $d$  schreibt sich dann, wenn wir noch die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels  $D$  und die absolute Temperatur  $T$  nennen

$$d = \sqrt{\frac{DT}{2J}} 2.811 \times 10^{-10} \text{ cm.} \quad (3)$$

Ist der Elektrolyt einheitslich und sind  $\gamma$  Mol im Liter Lösung gelöst, so wird die Ionenstärke

$$J = \frac{\gamma}{2} \sum \nu_i z_i^2 \quad (4)$$

und die Dicke  $d$  ist der Wurzel aus der molaren Konzentration  $\gamma$  umgekehrt proportional. Für das thermodynamische Verhalten der starken Elektrolyte ist neben der Temperatur und der Dielektrizitätskonstanten der als Ionenstärke bezeichnete gemäß (4) aus Konzentration und Wertigkeit aufgebaute Ausdruck maßgebend, worauf wir S. 477 näher eingehen. Wertigkeit und Dielektrizitätskonstante sind als wesentliche Bestimmungsstücke für die praktische Bedeutung der Coulombschen Fernwirkung charakteristisch. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Dicke der Ionenwolke für verschiedene Arten von Elektrolyten wieder.

Tabelle I.  
Dicke der Ionenwolke.

$\gamma = 0.001$ .

Lösungsmittel H<sup>2</sup>O, Temperatur 18° C.

Art des Elektrolyten	Dicke d in cm	Art des Elektrolyten	Dicke d in cm
1—1wertig	$96,6 \times 10^{-8}$	1—3wertig	$39,5 \times 10^{-8}$
1—2wertig	$55,9 \times 10^{-8}$	1—4wertig	$30,4 \times 10^{-8}$
2—2wertig	$48,4 \times 10^{-8}$	2—4wertig	$27,8 \times 10^{-8}$

2. Die Relaxationszeit der Ionenwolke ist für die irreversiblen Vorgänge der Elektrizitätsleitung bedeutungsvoll. Die Ionenwolke kann weder unendlich schnell aufgebaut werden, noch unendlich rasch verschwinden. Denkt man sich in einem bestimmten Augenblick  $t = 0$  die Zentralladung eines Ions fort, so kommt mit dem Kraftfeld die Ursache für die regelmäßige Verteilung in Wegfall, und diese wird abklingen. Z. Zt.  $t = 0$  ist, wie die Rechnung zeigt, die elektrische Dichte in der Ionenwolke nach etwa der doppelten Relaxationszeit: 2  $\Theta$  praktisch verschwunden, womit  $\Theta$  definiert ist. Diese Relaxationszeit ist nicht nur abhängig von den Größen, welche die Dicke d der Ionenwolke bestimmen, sondern enthält außerdem noch die Beweglichkeiten der Ionen. (Siehe Formel 6.) Die Größenordnung dieser Relaxationszeit  $\Theta$  ist  $\frac{10^{-10}}{\gamma}$  sec, worin wieder  $\gamma$  die Konzentration in Mol pro Liter Lösung bedeutet. In der Formel für die Relaxationszeit  $\Theta$  kommen die Beweglichkeiten der Ionen  $\bar{v}_i$  vor, die definiert sind durch die Gleichung

$$\Delta \infty = \Sigma \bar{v}_i \quad (\Delta \infty = \text{Äquivalentleitverm. b. unendl. Verdünnung}) \quad (5)$$

Die Relaxationszeit  $\Theta$  wird dann

$$\Theta = \frac{8.85 \times 10^{-11} D}{z_e \gamma \Delta \infty} \quad (6)$$

worin  $z_e$  die elektrochemische Wertigkeit<sup>1)</sup> bedeutet.

Die wesentlichen Eigenschaften der Ionenwolke, ihre Dicke d und ihre Relaxationszeit  $\Theta$  ergeben für die weitere Behandlung elektrolytischer Lösungen unter Heranziehung reversibler Prozesse ihre Thermodynamik und weiter die irreversiblen Leitfähigkeitsphänomene. Die folgende Tabelle II gibt Zahlenwerte für  $\Theta$  in Wasser als Lösungsmittel bei einer Konzentration  $\gamma = 0.001$ . Die Werte für  $\Theta$  beziehen sich auf die in Spalte 3 angegebene Temperatur. Die Bedeutung der in Spalte 4 stehenden Wellenlänge ergibt sich aus Absatz c) 3.

<sup>1)</sup> Vgl. S. 465 des Taschenbuchs.

Tabelle II.

Elektrolyt	Relaxationszeit in Sekunden	Temperatur in ° C	Entsprechende Wellenl. in m
KCl	$0.553 \times 10^{-7}$	18°	16.6
HCl	$0.189 \times 10^{-7}$	18°	5.67
LiCl	$0.732 \times 10^{-7}$	18°	22.0
MgCl <sup>2</sup>	$0.323 \times 10^{-7}$	18°	9.69
CdSO <sup>4</sup>	$0.315 \times 10^{-7}$	18°	9.44
LaCl <sup>3</sup>	$0.207 \times 10^{-7}$	18°	6.24
K <sup>1</sup> Fe(CN) <sup>6</sup>	$0.103 \times 10^{-7}$	25°	3.06
Ca <sup>2</sup> Fe(CN) <sup>6</sup>	$0.113 \times 10^{-7}$	25°	3.39

**b) Die Thermodynamik starker Elektrolyte im Lichte der Debyeschen Theorie.**

1. Definition der „Aktivität“ und des „Aktivitätskoeffizienten“.

Um die Abweichungen der Gesetze der realen elektrolytischen Lösungen von denen der idealen, welche für unendliche Verdünnung Gültigkeit beanspruchen, zu beschreiben, erscheint es zweckmäßig, die Form der Gesetzmäßigkeiten des idealen Zustandes auch für die realen Lösungen beizubehalten. Schon Lewis (Näheres siehe in der „Thermodynamik“ von Lewis-Randall, dtsh. von Redlich, Wien 1927, Julius Springer) hat zu diesem Zweck rein empirisch auf Grund seiner Untersuchungen an starken Elektrolyten lange vor Ausarbeitung der Theorie den Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  eingeführt, dessen Produkt mit dem Molenbruch

$c_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_s}$  einer Ionensorte  $i$  (nach dem üblichen Verfahren ermittelt) ein Maß für die chemische Wirksamkeit der Ionensorte liefert. Dieses Produkt

$$a_i = c_i f_i \quad (7)$$

nennt man die Aktivität der betreffenden Ionensorte. An Stelle der Molenbrüche  $c_i$  kann man auch die gebräuchlichen Konzentrationsangaben  $\gamma_i$  (Mole/l Lösung) oder  $\gamma_i'$  (Mole/1000 g Lösungsmittel) benutzen. Man hat dann nur die  $c_i$  durch diese Größen auszudrücken [Näheres siehe z. B. bei Hückel, Phys. Zeitschr. **26**, 99ff. (1925)]. Den Konzentrationen  $\gamma_i$  bzw.  $\gamma_i'$  entsprechen die praktischen Aktivitätskoeffizienten  $\varphi_i$  bzw.  $\varphi_i'$ , die mit den obigen rationellen Koeffizienten  $f_i$  durch die Beziehung verknüpft sind

$$a_i f_i = \gamma_i \varphi_i = \gamma_i' \varphi_i'. \quad (8)$$

Für verdünnte Lösungen, die wir hier fast ausschließlich betrachten, sind die drei Konzentrationen näherungsweise einander proportional und demzufolge auch die Aktivitätskoeffizienten.

$a_i$  hat man als Maß der chemischen Wirksamkeit aufzufassen und an Stelle der Konzentrationen in die mit dem Massenwirkungsgesetz

zusammenhängenden Formeln einzuführen. Für unendliche Verdünnung ist  $f_i = 1$ ; es wird mit steigender Konzentration zunächst kleiner. Es ist von vornherein zu erwarten, daß die chemische Wirksamkeit eines Ions in verdünnten Lösungen gegenüber unendlich verdünnten Lösungen geschwächt sein muß; denn zufolge seiner Ionenatmosphäre muß sich das Zentrallion auf einem tieferen Energieniveau befinden als im ungeladenen Zustand; je kleiner nun die Dicke der Ionenwolke ist, um so stärker ist das Potential am Ort des hervorgehobenen Ions und auf einem um so tieferen Energieniveau befindet sich daher das Zentrallion; da nun die Dicke der Ionenwolke umgekehrt proportional der Wurzel aus der Konzentration ist, wird die chemische Wirksamkeit oder der Aktivitätskoeffizient eines Ions mit zunehmender Konzentration abnehmen. Die Aktivität kann durch das allgemeine Gibbssche thermodynamische Potential eines Bestandteils der Lösung  $\phi$  pro Mol definiert werden, welches lautet

$$\Phi = U - T S + p V. \quad (9)$$

Hierin bedeuten  $U$  die Energie,  $S$  die Entropie,  $p$  den Druck und  $V$  das Volumen dieses Bestandteils. Der Zusammenhang der Aktivität mit diesem thermodynamischen Potential ist durch die Gleichung gegeben

$$\Phi - \Phi_0 = R T \ln a. \quad (10)$$

Hierin ist  $\Phi_0$  das thermodynamische Potential des fraglichen Bestandteils der idealen Lösung. Man erkennt, daß die Aktivität stets eine relative Größe ist, welche immer auf irgendeinen Normalzustand bezogen werden muß; als solchen wählt man in unserem Falle den der idealen Lösung, für den also  $a = 1$  ist. Es bedeutet  $\Phi - \Phi_0$  einen Arbeitswert, welcher, da man in praktischen Fällen von der Kompressibilität des Elektrolyten ( $p V$ ) absieht, unmittelbar als Änderung der freien Energie einer Reaktion gedeutet werden kann und z. B. bei Konzentrationsketten dem Arbeitswert der elektromotorischen Kraft entspricht. Die Ionen eines Salzes können je nach der Stärke der von ihnen ausgehenden interionischen Kräfte nur einen Teil der gesamten freien Energie entfalten, die das Salz bei der gerade vorhandenen Konzentration in Arbeitswert umsetzen könnte, wenn die Ladungen nicht da wären. Es ist daher möglich, die Aktivität, z. B. aus den Dampfdruckerniedrigungen oder den elektromotorischen Kräften, welche unmittelbar mit der freien Energie im Zusammenhang stehen, zu bestimmen; besonders G. N. Lewis und seine Schule haben auf diesem Wege zahlreiche Aktivitäten von Elektrolyten und ihren Ionen ermittelt.

## 2. Die Gesetze des osmotischen Koeffizienten in der neueren elektrostatischen Theorie.

Mit dem Aktivitätskoeffizienten steht, wie aus der Thermodynamik der Lösungen leicht folgt, der osmotische Koeffizient im innigen Zusammenhang; es ist daher angezeigt, zunächst auf diesen anschaulich leichter faßbaren Begriff etwas einzugehen, bevor

weitere Erörterungen über die Aktivität folgen. Auch der osmotische Druck  $p$  der gelösten Teilchen zeigt in verdünnten Ionenlösungen einen Defekt gegenüber unendlich verdünnten Lösungen, wo er proportional der gelösten Teilchenzahl ist und mit  $p_{id}$  bezeichnet sein möge. Man versteht nun sofort, weshalb der osmotische Druck  $p$  dann geringer ausfallen muß; denn zufolge der Kraftwirkung eines jeden Ions durch seine Ionenatmosphäre wird der Anprall gegen die Wand geschwächt im Vergleich mit dem Fall, in dem völlige Regellosigkeit in der Ionenverteilung herrscht, man also von der elektrischen Wirksamkeit absehen darf. Für den osmotischen

Koeffizienten  $\frac{p}{p_{id}} = g$  ergibt die Debyesche Theorie

$$1 - g = \frac{\epsilon^2}{6 D k T} \sqrt{\frac{4 \pi N \epsilon^2}{D k T} \frac{1}{1000} \left( \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\sum \nu_i} \right)^{3/2}} \sqrt{\sum \nu_i \gamma} \quad (11)$$

worin  $\epsilon = 4.77 \times 10^{-10}$  e. s. E. die Ladung des Elementarquantums,  $N$  die Loschmidtsche Zahl pro Mol,  $D$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,  $k$  die Boltzmannsche Konstante und  $T$  die absolute Temperatur bedeuten.  $\nu_i$  ist, um noch einmal daran zu erinnern, die Zahl der entstehenden Ionen  $i$  und  $z_i$  ihre Wertigkeit. Für den Sonderfall, daß wir es mit einem binären  $z$ -wertigen Elektrolyten zu tun haben, geht die Formel (11) über in

$$1 - g = \frac{1.393 \times 10^6}{(DT)^{3/2}} z^2 \sqrt{\gamma}. \quad (12)$$

In der Fig. 1 sind die osmotischen Koeffizienten  $1-g$  für einige typische Salze als Funktion von  $\sqrt{\sum \nu_i \gamma}$  aufgetragen. Die

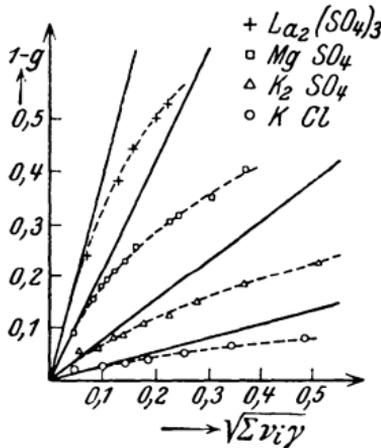


Fig. 1.

geraden Linien sind die theoretischen Grenzgeraden nach Debye und Hückel.  $\Sigma \nu_i$  ist die Zahl der Ionen, in die das betreffende Salz molekül dissoziiert, z. B. 2 für  $MgSO_4$ , 5 für  $La_2(SO_4)_3$ . Diese Abszisse ist gewählt, weil bei gleichem  $\Sigma \nu_i \gamma$  in der Lösung gleichviel Teilchen vorhanden sind. Würde man einen anderen Elektrolyten desselben Wertigkeitstypus und für dieselben Konzentrationen in die Fig. 1 einzeichnen, z. B.  $Ba(NO_3)_2$  statt  $K_2SO_4$  wählen, so würden die osmotischen Koeffizienten hierfür dieselbe Grenzgerade haben und nahezu auch auf derselben Kurve liegen. Die Debyesche Theorie liefert also den Ein-

fluß der Ionenwertigkeit und der Konzentration auf den osmotischen Koeffizienten in richtiger Weise. Es ist interessant, das Resultat

der klassischen Theorie hiermit zu vergleichen. Die strichpunktierten Kurven in der folgenden Fig. 2 geben die osmotischen Koeffizienten, welche nach der Arrheniusschen Theorie unter der groben Annahme der Konstanz von  $k_{\gamma}$  (S. 476) entstehen, wieder. Besonders bei sehr kleinen Konzentrationen sind die Abweichungen von den Beobachtungen, auf welche sich die ausgezogenen Kurven beziehen, sehr stark. Vergleiche hiermit die Fig. 1 auf S. 476, in der für dieselben Substanzen KCl und  $MgSO_4$  ( $1-g$ ) in Abhängigkeit von  $\sum v_i \gamma$  gezeichnet worden ist. Frivold hat auch den Einfluß der Dielektrizitätskonstanten auf den osmotischen Koeffizienten untersucht auf Grund von Gefrierpunktmessungen an 1-wertigen Salzen in Wasser und Cyclohexan ( $D$  ungefähr 15). Es tritt auch hier klar in Erscheinung, daß in verdünnten Lösungen der osmotische Koeffizient nur durch den Wertigkeitstyp und die Konzentration des Elektrolyten bedingt ist, wie nach der Theorie zu erwarten ist.

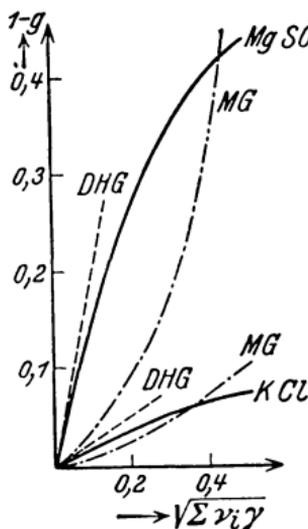


Fig. 2.

### 3. Die Grenzesetze des Aktivitätskoeffizienten nach der neueren Theorie. Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung.

Für den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten des Ions der Sorte  $i$  liefert die Debye - Hückelsche Theorie

$$\log^{10} f = - \frac{0.434 \epsilon^2 z_i^2}{2 D k T d} = - \frac{1.28 \times 10^6}{(DT)^{3/2}} z_i^2 \sqrt{2J}. \quad (13)$$

Dieses Ergebnis hatte Lewis lange vor der Debyeschen Theorie an Hand eines ausgedehnten experimentellen Materials als die Hypothese von den unabhängigen Aktivitätskoeffizienten der Ionen formuliert. In verdünnten Lösungen hängt der Aktivitätskoeffizient eines beliebigen Ions nur von der totalen Ionenstärke der Lösung  $J$  ab. Dieses empirische Resultat ist in Übereinstimmung mit der Theorie; auch das Wurzelgesetz hatte Lewis bereits vor der Theorie empirisch gefunden. Für den besonderen Fall eines binären  $z$ -wertigen Elektrolyten folgt aus (13):

$$\log^{10} f_i = - \frac{1.815 \times 10^6}{(DT)^{3/2}} z^2 \sqrt{\gamma} \quad (14)$$

da nach (4)

$$J = z^2 \gamma$$

ist. Die Aktivität  $f$  eines Salzes setzt sich aus den Aktivitäten seiner Ionen zusammen, so ist z. B. für  $\text{LaCl}_3$

$$\begin{aligned} \log^{10} f &= \frac{1}{4} (\log^{10} f_{\text{La}} + 3 \log^{10} f_{\text{Cl}}) & (15) \\ &= -\frac{1}{4} (9 + 3) \frac{1 \cdot 28 \times 10^6}{(\text{DT})^{3/2}} \sqrt{2J}. \end{aligned}$$

Interessant ist an den Formeln für den osmotischen Koeffizient und den Aktivitätskoeffizienten, daß der individuelle Charakter der Ionen sich nicht darin bemerkbar macht, sowie die starke Abhängigkeit von  $1 - g$  bzw.  $\ln f_i$  von der Ionenwertigkeit z. Bei

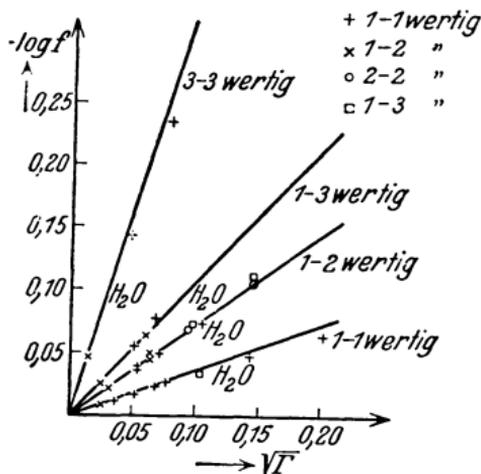


Fig. 3.

mehrwertigen Ionen oder kleinerer Dielektrizitätskonstante muß der Aktivitätskoeffizient der Ionen sehr stark mit der Konzentration abnehmen; man könnte meinen, daß solche elektrolytischen Lösungen mit wachsender Konzentration einen starken Rückgang des Dissoziationsgrades aufweisen, was nur scheinbar der Fall ist.

Eine ausgezeichnete experimentelle Bestätigung hat die Debye-Hückelsche Theorie der Aktivitätskoeffizienten durch Brönstedts Messungen der Löslichkeitsbeeinflussung

sehr wenig löslicher Salze erfahren. Da die chemische Wirksamkeit einer Ionensorte mit zunehmender Gesamtkonzentration abnimmt, muß die Löslichkeit eines Salzes bei Zusatz eines fremden Elektrolyten zunehmen. Diese Löslichkeit muß daher sehr stark mit der Wertigkeit des wenig löslichen wie des zugesetzten Elektrolyten zunehmen. Nennen wir  $L_0$  die Löslichkeit eines wenig löslichen Salzes,  $L$  seine Löslichkeit in Gegenwart eines fremden Elektrolyten, so sind die Aktivitäten des Salzes in beiden gesättigten Lösungen zufolge dem Gleichgewicht mit dem Bodenkörper einander gleich; es gilt also

$$a = L_0 f_0 = Lf.$$

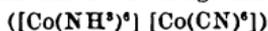
Die Sättigungskonzentrationen müssen sich daher ungefähr wie die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten verhalten. Folglich gilt

$$\frac{L}{L_0} = \frac{f_0}{f}. \quad (16)$$

Die Logarithmen der Sättigungskonzentration wachsen also nach (13) und (15) mit der Wurzel aus der Ionenstärke  $J$ , was auch

Brönsted's Messungen aufs schönste zu bestätigen vermochten. In der vorstehenden Fig. 3 sind  $-\log^{10} f$ , die abgesehen von einer Konstanten  $\log^{10} f_0$ , gleich  $\log^{10} \frac{L}{L_0}$  sind, also gleich dem Logarithmus

der gemessenen Löslichkeitsverhältnisse, als Funktion von  $\sqrt{I'}$  aufgetragen<sup>1)</sup>. Die vier Geraden der Fig. 3 beziehen sich auf vier wenig lösliche Salze von verschiedenem Wertigkeitstypus (Kobalt-Komplexsalze), denen fremdionige Zusätze von ebenfalls vier verschiedenen Wertigkeitstypen beigefügt sind, wie durch die Zeichen + × ○ □ ausgedrückt ist. Dabei ist bemerkenswert, daß ein bestimmter Abszissenwert nach den Formeln auf S. 477 bei 1-1-wertigem Zusatz etwa sechsmal so hohen Konzentration entspricht als bei 1-3wertigem Zusatz, da ja die Wirksamkeit des letzten wesentlich größer ist. So kann man z. B. aus dem Diagramm die Löslichkeitsbeeinflussung zahlenmäßig ablesen. Nehmen wir als wenig lösliches Salz das 3-3wertige Kobalt-Komplexsalz



und einen fremdionigen Zusatz, welcher  $\sqrt{I'} = 0.10$  entspricht. Der sehr geringe Zusatz von 0.005 Mol/Liter von NaCl würde z. B.  $\sqrt{I'} = 0.10$  entsprechen. Man liest aus dem Diagramm für

$$-\log^{10} f = 0.32$$

ab. Ohne Fremdzusatz würde  $-\log^{10} f = -\log^{10} f_0 = 0.05$  sein. Dieser Punkt ist im Diagramm mit „H<sup>2</sup>O“ bezeichnet. Folglich gilt

$$\log^{10} f_0 - \log^{10} f = \log^{10} \frac{L}{L_0} = 0.27,$$

d. h. es wird  $L = 1.9 L_0$ ; ein solcher Zusatz würde also fast eine Verdoppelung der Löslichkeit hervorrufen. Der Einfluß der Dielektrizitätskonstanten auf den Aktivitätskoeffizienten ist für nichtwässrige Lösungen von mehreren Forschern untersucht worden, die z. T. die Methode der elektromotorischen Kräfte, z. T. die der Löslichkeitsbeeinflussung benutzten. Sie untersuchten Lösungen von Methyl-Äthylalkohol und Gemischen. Ihre Resultate fügen sich z. T. gut den theoretischen Gesetzmässigkeiten. Indessen fand J. W. Williams bei 1-2wertigen Salzen in CH<sup>3</sup>OH schon bei den kleinsten untersuchten Konzentrationen zwischen der experimentellen und theoretischen Beeinflussung Differenzen<sup>2)</sup>, während der Effekt bei 1-1wertigen Salzen mit dem Debye-Hückel'schen Grenzgesetz übereinstimmt. Auch der Einfluß der Temperatur wird nach Baxter von der Theorie richtig wiedergegeben.

<sup>1)</sup>  $I'$  ist hierin die ionale Konzentration  $\sum \gamma_i z_i^2$  (vgl. S. 472).

<sup>2)</sup> Schon La Mer und seine Mitarbeiter hatten auch im Falle wässriger Lösungen ähnliche Differenzen aufgefunden. So erfüllen z. B. die unsymmetrischen Komplexsalze das theoretische Grenzgesetz bei etwa  $J = 0.0005$  noch nicht, falls die Zusätze höherwertige Anionen enthalten. Die Theorie von La Mer und seinen Mitarbeitern (vgl. e) ist in der Lage, diese Abweichungen zu deuten. Indessen zeigt die La Mer'sche Theorie oft gewisse Schwierigkeiten, betreffs derer wir auf den unten zitierten Aufsatz von Ulich verweisen.

#### 4. Bemerkungen über Verdünnungswärmen in starken Elektrolyten.

Nach Bjerrum muß auf Grund der Debye-Hückelschen Theorie für sehr kleine Konzentrationen eine positive Verdünnungswärme erwartet werden, die wieder dem Quadratwurzelgesetz genügt und auch von der Ionenwertigkeit sehr abhängt; dieses Grenzgesetz ist von Nernst, Orthmann, Naudé, Lange und Messner bestätigt worden. Die Theorie fordert allerdings einen steileren Verlauf der Verdünnungswärme als die Messungen ergeben. Diese Unstimmigkeit rührt vermutlich davon her, daß der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstanten noch nicht genügend bekannt ist.

#### c) Die Leitfähigkeit starker Elektrolyte nach der Debyeschen Theorie.

##### 1. Stationärer Fall schwacher Felder.

Wegen der auf größere Entfernungen wirkenden elektrostatischen Bindung der Ionen aneinander findet auch bei vollkommener Dissoziation aus zweierlei Ursachen eine Behinderung der Ionenbewegung statt, die sich als Verringerung der Beweglichkeiten der Ionen auswirkt. Erstens ist das Vorzeichen der Ladung in der Wolke dem der Ladung des Zentralions entgegengesetzt. An jedem Volumenelement greift die äußere Feldstärke, die parallel  $x$  wirken möge und den elektrischen Strom hervorruft, an und veranlaßt das Lösungsmittel zu Zusatzbewegungen, wie man sie von der Elektrophorese her kennt. Diese hemmende elektrophoretische Kraft vergrößert die Stokesche Reibungskraft. Zweitens muß ein Ion für den stationären Fall, in welchem es sich mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, die an sich zentrisch-symmetrische Regelmäßigkeit der Ionenanordnung dauernd in neuen Bereichen aufbauen, während sie um zeitlich frühere Lagen verschwindet. Infolgedessen wird die mittlere Ladungsdichte in der Ionenwolke nicht mehr zentrisch-symmetrisch sein können, sondern ein Mangel an Ladungsdichte vor und ein Überschuß an Ladungsdichte hinter dem Ion auftreten; und zwar wird die Asymmetrie um so größer, je größer die mittlere Geschwindigkeit des Ions ist. Diese dissymmetrische Ladungsverteilung verursacht eine bremsende Kraft, die Relaxationskraft, welche bei kleineren Geschwindigkeiten (von der Größenordnung  $10^{-3}$  cm/sec, für welche das Ohmsche Gesetz erfüllt ist) dieser proportional ist. Beide Kräfte sind der Dicke der Ionenwolke umgekehrt proportional, und da die letzte wieder der Wurzel aus der Konzentration umgekehrt proportional ist, entsteht im ganzen eine Verminderung der molaren Leitfähigkeit entsprechend dem von Kohlrausch experimentell gefundenen Gesetz<sup>1)</sup>, wonach bei verdünnten Lösungen die molare Leitfähigkeit mit der Wurzel

<sup>1)</sup> Schon van Laar hat auf Grund seiner elektrostatischen Theorie etwa um 1900 ein solches Gesetz vorausgesagt. [Lit. siehe van Laar, ZS. f. anorg. Chem. 139, 108 (1924).] Vgl. S. 468.

aus der Konzentration abnimmt. Die quantitative Theorie, welche von Onsager für den stationären Fall gegeben wurde, ergab für die molare Leitfähigkeit (in praktischen Einheiten)  $\bar{A}$ , die im Falle verdünnter Lösungen gültige Beziehung <sup>1)</sup>

$$\bar{A} = \bar{A}_\infty - \bar{A}_{I_0} - \bar{A}_{II}. \quad (17)$$

Hierin bedeuten  $\bar{A}_\infty$  die molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung  $-\bar{A}_{I_0}$  den Leitfähigkeitsdefekt zufolge der Relaxationskraft und  $-\bar{A}_{II}$  den Leitfähigkeitsdefekt zufolge der elektrophoretischen Kraft. Und es ist

$$\bar{A}_{I_0} = \frac{0.985 \times 10^3}{(DT)^{3/2}} \cdot \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} \cdot \frac{z_1 z_2}{\sqrt{(\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2) \gamma}} \quad (18)$$

$$\bar{A}_{II} = \frac{29}{(DT)^{1/2} \eta} (\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2)^{3/2} \sqrt{\gamma}. \quad (19)$$

Dabei ist:

$$q = \frac{z_1 z_2}{z_1 + z_2} \cdot \frac{\bar{l}_1 + \bar{l}_2}{z_1 \bar{l}_1 + z_2 \bar{l}_2}. \quad (20)$$

$\eta$  bedeutet den Koeffizienten der inneren Reibung des Lösungsmittels.  $\bar{A}_{I_0}$  und  $\bar{A}_{II}$  sind der Wurzel aus der molaren Konzentration proportional, was für verdünnte wässrige Lösungen Kohlrausch schon vor längerer Zeit experimentell beweisen konnte. An nichtwässrigen Lösungen ist dann von Walden, Ulich u. a. der gleiche Verlauf festgestellt worden. In sehr zahlreichen Fällen stimmt der Neigungswinkel der  $\bar{A}$ -Kurve als Funktion von  $\sqrt{\gamma}$  mit den Onsagerschen Formeln sehr gut überein. Erst bei niedriger Dielektrizitätskonstante unter 30 treten systematische Abweichungen von der Onsager-Formel auf. Mit sinkender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels biegen die Leitfähigkeitskurven von den Onsagerschen Grenzgeraden immer stärker nach unten ab; man muß hier auf eine immerstärkere Ionenassoziation schließen. Schließlich steigt die Leitfähigkeit oberhalb der Waldenschen Minimalkonzentration wieder an. (Theoretische Deutung s. bei Fuoß, ZS. f. Elektrochem. 39, 513, 1933. Zahlreiche Arbeiten in Journ. Amer. Chem. Soc. 1933–1936.)

## 2. Wien-Effekt (Abhängigkeit des Leitvermögens von der Ionengeschwindigkeit bei hohen Feldstärken).

Während bei normalen Ionengeschwindigkeiten die Leitfähigkeit unabhängig von der Ionengeschwindigkeit ist, fand Wien, daß sie bei sehr großen Werten anwächst. Diese Erscheinung läßt sich aus den Eigenschaften der Ionenwolke ableiten.

Wie schon hervorgehoben wurde, ist die Relaxationskraft für kleine Ionengeschwindigkeiten dieser proportional; die Sachlage wird aber völlig anders, wenn man mit M. Wien den Ionen abnormal große Geschwindigkeiten erteilt. Die bei den Wienschen

<sup>1)</sup> Betreffs Verallgemeinerung auf Mischungen mehrerer Elektrolyte vgl. Onsager-Fuoß l. c.

Versuchen erreichten Geschwindigkeiten errechnen sich zu  $\sim 1$  m/sec, während man es bei Feldstärken von etwa 1 Volt/cm mit Geschwindigkeiten von 0.01 mm/sec zu tun hat. Nehmen wir als Beispiel eine Lösung von Ferrocyankalium bei einer molaren Konzentration von  $\gamma = 0.001$ , so beträgt die Relaxationszeit der Ionenwolke etwa  $10^{-8}$  sec. In dieser Zeit legen Ionen, die mit 1 m/sec wandern, eine Strecke von  $10^{-6}$  cm zurück, andererseits ist nach Tabelle I auf S. 481 die Dicke der Ionenatmosphäre für 1–4wertige Elektrolyte ungefähr  $0.3 \times 10^{-6}$  cm. Ionen, mit der von M. Wien benutzten Geschwindigkeit würden also etwa die dreifache Dicke ihrer „Atmosphäre“ während der Relaxationszeit zurücklegen also in der Zeit, die zum Aufbau der „Atmosphäre“ notwendig ist. Unter diesen Umständen kann sich die Ionenwolke kaum mehr ausbilden. Die Leitfähigkeit muß daher mit wachsendem Feld bis zu dem Wert anwachsen, welcher der unendlichen Verdünnung entspricht, wie auch M. Wien gefunden hat. Der Wien-Effekt ist also dadurch gekennzeichnet, daß sich bei hohen Feldstärken die Ionenwolke kaum mehr ausbildet. Auch feinere Züge des Wien-Effektes lassen sich nach der Debyeschen Theorie deuten, wie kürzlich Joos und Blumentritt und Falkenhagen zeigen konnten.

Eine sehr wichtige Erscheinung ist der kürzlich entdeckte Dissoziationsspannungseffekt<sup>1)</sup>. Während nämlich starke Säuren einen kleinen, der Theorie entsprechenden normalen Spannungseffekt aufweisen, der auf der Existenz der Ionenwolke beruht, verhalten sich schwache Säuren, Basen und Salze ganz anders. Hier treten Effekte von etwa der 5- bis 10-fachen Größe der Effekte bei starken Säuren auf. Dieser neue Effekt beruht auf einer Vermehrung der Zahl der Ionen. Onsager<sup>2)</sup> gelang kürzlich eine theoretische Deutung des Dissoziationsspannungseffektes. Für genügend hohe Feldstärken besteht quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment. Der anfängliche Verlauf der relativen Leitfähigkeitsänderung ist auf die Wirkung der Ionenwolke zurückzuführen.

### 3. Die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit nach der Debyeschen Theorie (Debye-Falkenhagen-Effekt).

Es sollen jetzt noch einige wichtige Folgerungen aus der Theorie besprochen werden, welche nach Debye und Falkenhagen zu der Entdeckung der „Dispersion der Leitfähigkeit“ geführt haben; sie sind inzwischen auch experimentell von H. Sack, H. Zahn, H. Rieckhoff, Deubner, M. Wien, J. Malsch, Gärtner, J. W. Williams u. a. quantitativ bestätigt worden.

Jedes Ion wird bei Wechselstrom eine periodisch hin- und gehende Bewegung ausführen. Bei kleiner Frequenz wird in jedem Augenblick die Ionenwolke diejenige Dissymmetrie ihrer Ladungsverteilung aufweisen, welche zu der momentanen Geschwindigkeit des Ions gehört. Wird aber die Frequenz so groß, daß die Zeitdauer einer Schwingung mit der Relaxationszeit  $\Theta$  vergleichbar oder sogar

<sup>1)</sup> M. Wien u. J. Schiele, Phys. ZS. **32**, 545 (1931).

<sup>2)</sup> L. Onsager, Journ. Chem. Physics **2**, 599 (1934).

kleiner wird, dann wird sich die Dissymmetrie der Ladungsverteilung kaum mehr ausbilden. Infolgedessen fehlt jetzt die Relaxationskraft beinahe und die Leitfähigkeit muß mit zunehmender Frequenz des Wechselfeldes wachsen. Wir erwarten daher für Wellenlängen von der Größenordnung: Lichtgeschwindigkeit  $\times$  Relaxationszeit (vgl. Tab. auf S. 474) eine Vergrößerung der Leitfähigkeit gegenüber dem stationären Fall. Eine merkliche Dispersion tritt also dann ein, wenn die Schwingungszeit des Feldes zur Leitfähigkeitsermittlung etwa von der Größenordnung  $\Theta$  ist. Der Unterschied gegenüber dem stationären Fall besteht darin, daß der Anteil, den wir für die Kreisfrequenz  $\omega = 0 : \bar{\Delta}_{I_0}$  nannten (siehe Formel 18) jetzt eine Funktion der Frequenz wird und geschrieben werden kann

$$\bar{\Delta}_{I\omega} = \bar{\Delta}_{I_0} \chi(\omega \Theta, q), \quad (21)$$

worin  $\chi$  nur eine Funktion von  $\omega \Theta$  und der Größe  $q$  [vgl. Formeln (6) und (20)] ist;  $\chi$  besitzt für  $\omega \Theta = 0$  den Wert 1 und nähert sich mit wachsendem  $\omega \Theta$  der Null.

Auf die analytische Gestalt von  $\chi$  wollen wir hier nicht eingehen. Die Funktion  $\chi$  findet man als Funktion von  $q$  und  $\omega \Theta$ , z. B. bei H. Falkenhagen und J. W. Williams, Z. f. phys. Chem. 137, 399—420 (1928). Damit übersieht man sofort den Einfluß der Wertigkeit, der Konzentration, der Beweglichkeit der Ionen, der Temperatur und der Dielektrizitätskonstanten auf das Dispersionsphänomen. Für die Größe des Effektes diene als Beispiel eine CdSO<sup>4</sup>-Lösung bei einer Konzentration  $\gamma = 0.001$ . Die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde aus den Beweglichkeiten von Cd : 46 und SO<sup>4</sup> : 67.8 zu  $\Delta_{\infty} = 114.3$  angenommen; damit ist die molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung  $\bar{\Delta}_{\infty} = 228.6$ . Die elektrophoretische Leitfähigkeitsverminderung  $-\bar{\Delta}_{II}$  beträgt  $-\bar{\Delta}_{II} = -12.8$  (in Prozenten von  $\bar{\Delta}_{\infty} : 5.6\%$ ); die Leitfähigkeitsverminderung infolge der Relaxationskraft beträgt für den stationären Fall  $-\bar{\Delta}_{I_0} = -12.9$  (in Prozenten von  $\bar{\Delta}_{\infty} : 5.7\%$ ). In Prozenten der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung beträgt folglich die Gesamtverminderung für unser Beispiel 11.3%. Um den Dispersionseffekt der Leitfähigkeit quantitativ zu übersehen, ist in der nachstehenden Fig. 4 als Abszisse die Wellenlänge  $l$  (in Meter gerechnet) in logarithmischer Skala aufgetragen. Als Ordinate ist die Differenz  $p$  der molaren Leitfähigkeit gegenüber ihrem Werte bei unendlicher Verdünnung aufgezeichnet, in Prozenten derjenigen Differenz, die für stationäre Ströme gemessen werden kann:

$$p = 100 \frac{\Delta_{\infty} - \Delta_{\omega}}{\Delta_{\infty} - \Delta_0}.$$

Von dem einen Teil dieser Differenz, der von der elektrophoretischen Wirkung herrührt, kann man zeigen<sup>1)</sup>, daß er in dem Wellenlängenbereich, in dem die Dispersion auftritt, frequenzunabhängig ist. Der andere Teil, der von der Relaxationskraft herrührt

<sup>1)</sup> Der Verfasser hat dies in einer bisher unveröffentlichten Arbeit nachgewiesen.

und bei langen Wellen voll ausgebildet ist, wird mit abnehmender Wellenlänge kleiner und ist z. B. bei  $l = 6.5$  m auf die Hälfte reduziert. Er beträgt in Prozenten der molaren Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung noch 2.8% <sup>1)</sup>.

Für die Grenzgesetze wurde der Ionendurchmesser als klein gegen die Dicke der Ionenwolke angenommen.

Inwiefern die Berücksichtigung der Ionenradien und die Solvation <sup>2)</sup>, die besonders bei Flüssigkeiten mit starkem Dipol <sup>3)</sup> sehr bemerkbar wird, welche die in sehr verdünnten Lösungen herrschenden interionischen Kräfte herabsetzt, soll hier nicht erörtert

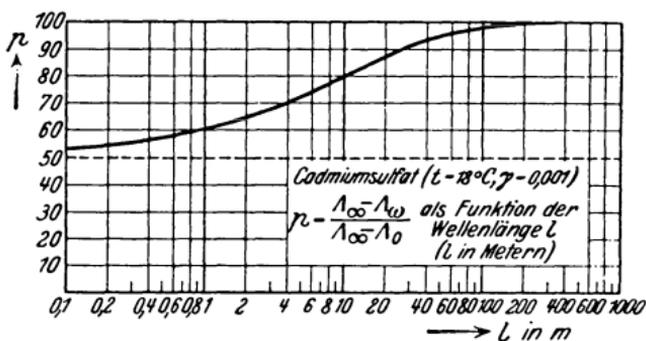


Fig. 4.

werden. Auch auf die Rolle der Assoziation der Ionen im Sinne der Bjerrumschen Ionenpaare, die nicht als besondere chemische Moleküle aufzufassen sind, wollen wir hier nicht weiter eingehen.

#### d) Theorie der Viskosität starker Elektrolyte.

Angeregt durch Versuche von Jones und Dole <sup>4)</sup> hat Falkenhagen den irreversiblen Vorgang der inneren Reibung (Zähigkeit) starker Elektrolyte vom Standpunkte der elektrostatischen Theorie mit Hilfe der Eigenschaften der Ionenwolke behandelt. Nimmt man nämlich im Elektrolyten ein lineares Geschwindigkeitsgefälle an, so daß die Ionen mit von Schicht zu Schicht verschiedener Geschwindigkeit wandern, so erkennt man schon rein anschaulich,

<sup>1)</sup> Betreffs Verallgemeinerung der Theorie vgl. H. Falkenhagen u. W. Fischer, Physik. ZS. 1932—1933.

<sup>2)</sup> Man versteht unter Solvation die Wechselwirkung zwischen den Ionen und Molekülen des Lösungsmittels.

<sup>3)</sup> Näheres siehe P. Debye, Polare Molekeln. Hirzel 1929. In diesem Werk setzt P. Debye die Bedeutung des elektrischen Dipolmomentes eines neutralen Moleküls für die chemische Struktur und noch andere Gebiete der Physik und der physikalischen Chemie auseinander. Vgl. auch den Aufsatz vom Verf. III., S. 510.

<sup>4)</sup> Jones und Dole, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2950 (1929). Die Schaffung einer möglichst vollständigen Theorie der Viskosität auch reiner Flüssigkeiten wäre höchst erwünscht.

daß die ursprünglich symmetrische Ladungsverteilung der Ionenwolke in bestimmter Weise deformiert wird. Dies zeigt die schematische Figur 5. Hierin geben die Pfeile Größe und Richtung der verschiedenen Geschwindigkeiten der Ionen an. Das positive Centralion ist dabei als ruhend angenommen. In dem rechten oberen Quadranten tritt ein Überschuß an negativer Ladung auf im Bezug auf die ursprüngliche negative Ladung der Ionenwolke; denn die negative Ladung wandert hier aus Bezirken, die eine größere Ladungsdichte aufweisen. In entsprechender Weise versteht man den Unterschub an negativer Ladung z. B. im unteren Quadranten rechts. Legen wir also eine Ebene senkrecht zur z-Achse, längs

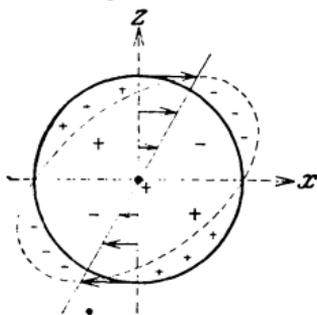


Fig. 5.

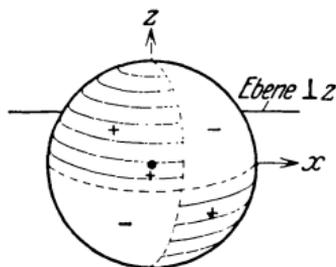


Fig. 6.

derer sich die Geschwindigkeit ändert, so wird als Folge des Kraftlinienbildes der zusätzlichen Ladungsdichte auf das Centralion eine Kraft parallel der positiven x-Achse ausgeübt, wenn wir alle Schichten oberhalb dieser Ebene berücksichtigen (vgl. Fig. 6). Es gelingt leicht, die gesamte scherende Kraft zu berechnen, welche durch ein Quadratcentimeter senkrecht zum Geschwindigkeitsgefälle übertragen wird. Dabei hat man auch die negativen Ionen mit ihren verdrückten Ionenwolken in Rücksicht zu ziehen, deren Ladungsverteilung zu der der Figur 6 entgegengesetzt ist. Diese Kraftwirkung ist dem Geschwindigkeitsgefälle proportional, und der Proportionalitätsfaktor ist der Zusatzkoeffizient der inneren Reibung. Nennen wir  $\eta_\gamma$  die innere Reibung des Elektrolyten bei der molaren Konzentration  $\gamma$  (in Mol pro Liter),  $\eta_0$  die des reinen Lösungsmittels, so gilt für verdünnte Lösungen die Beziehung

$$\eta_\gamma = \eta_0 (1 + A \sqrt{\gamma}).$$

Hierin hängt A in komplizierter Weise von den Beweglichkeiten und Wertigkeiten beider Ionenarten und überdies von der absoluten Temperatur und der Dielektrizitätskonstante sowie der Viskosität des reinen Lösungsmittels ab<sup>1)</sup>. Für KCl ergibt sich beispielsweise

<sup>1)</sup> Näheres s. in den Arbeiten (zum Teil gemeinsam mit Dole und Vernon) in der Physk. Z. S. 1929, 1931 u. 1932. Verallgemeinerung auf Mischungen s. bei Onsager, Fuoss, Journ. phys. Chemistry 36, 2689 (1932). Hier befindet sich auch eine Diffusionstheorie starker Elektrolyte.

bei  $18^{\circ}\text{C}$   $A = 0.0048$  für Wasser als Lösungsmittel. Kürzlich bestätigten Joy und Wolfenden<sup>1)</sup> und zahlreiche andere Forscher diesen vorausgesagten Wert auch experimentell.

**e) Bemerkungen über konzentriertere Lösungen.**

Beim jetzigen Stande der Theorie ist eine quantitative Erfassung der verschiedenen Effekte streng nur möglich für verdünnte Lösungen. Schon bei ziemlich niedrigen Konzentrationen (für 1-1wertige Salze in Wasser unterhalb  $\gamma = 0.005$ ) beginnen die Abweichungen von den theoretischen Grenzgesetzen merkbar zu werden. Hier gelten die theoretischen Formeln noch in erster Näherung. Das Bild, welches der Theorie zugrunde liegt, ist natürlich umfassender. Es ist daher von besonderem Interesse, wenn dieses Bild Anlaß gibt, neue Effekte zu klären oder vorherzusagen, die durch ihre Existenz die Bedeutung der Ionenkräfte belegen. Die experimentelle Verfolgung jener Effekte in das Gebiet größerer Konzentrationen wird voraussichtlich dahin führen, daß auch hier einwandfreie Aussagen gemacht werden können über den wirklichen Dissoziationsgrad, der nach Abzug des Einflusses der Ionenkräfte noch übrig bleibt. Es würde von Interesse sein, diesen Dissoziationsgrad, der aus dem Dispersionsphänomen oder dem Wien-Effekt folgen würde, mit dem zu vergleichen, welchen Nernst findet (näheres S. 495). Versuche, die Theorie für höhere Konzentrationen zu erweitern, liegen vor von Hückel, H. Müller, T. H. Gronwall, K. La Mer, K. Sandved, Bjerrum, Nernst, Scatchard und C. W. Davies. (Literatur siehe in der Arbeit von H. Falkenhagen und J. W. Williams, l. c.) Während die vier ersten Autoren ohne Heranziehung des Massenwirkungsgesetzes auszukommen suchen, versucht Bjerrum zu zeigen, daß das Massenwirkungsgesetz auch angewandt werden kann, ohne daß undissoziierte Moleküle im klassischen Sinne existieren; Nernst, Davies, Onsager, Fuoss u. a. verknüpfen die Arrheniussche Theorie mit der Debyeschen auch formelmäßig (Resultat siehe weiter unten). Wir sind vorerst noch weit von einer einwandfreien Theorie konzentrierter Lösungen entfernt. Die Einflüsse der Ionenradien und der Solvatation<sup>2)</sup> bewirken ein Abbiegen der 1-g-Kurve von der Debyeschen Grenzgeraden nach unten und der  $A$ -Kurve nach oben. Die assoziierten Ionen darf man sich nach Bjerrum nicht als chemische Molekeln vorstellen, sondern als in stetigem Übergang aus freien Ionen entstandene Ionenpaare, die keinen Beitrag zur Leitfähigkeit liefern und damit ein Abbiegen der  $A$ -Kurve von der Onsager-Grenzgeraden nach unten bedingen. Ferner müssen im Gebiet konzentrierterer Lösungen die Kräfte eine Rolle spielen, welche nach der neueren Quantenmechanik von Heisenberg und Schrödinger

<sup>1)</sup> Joy und Wolfenden, Nature 126, 944 (1930); Proc. Roy. Soc. Acad. 134, 413 (1931).

<sup>2)</sup> Jones und Dole, l. c.

<sup>3)</sup> Eine Erforschung des Problems der „Solvatation“ mit Hilfe physikalischer Methoden wäre sehr erwünscht.

als diskontinuierliche quantenhafte Austauschkräfte zwischen den Elektronen der in Wechselwirkung stehenden Atome nach Heitler und London für die homöopolare Valenzchemie also die echte Molekelbildung neutraler Atome bedeutungsvoll geworden sind<sup>1)</sup>. Zudem sind auch die Londonschen Dispersionskräfte und die Polarisationskräfte mit in Rücksicht zu ziehen. In der Arrheniuschen Theorie traten nur chemische Kräfte allein auf und lieferten die richtige Erklärung für das Gleichgewicht zwischen dissoziierten und undissoziierten Molekeln im Falle der schwachen Elektrolyte. Es dürfte möglich sein, unter Heranziehung der quantenmechanischen Gesetze bei Kenntnis des Kraftverlaufes zwischen den Ionen eine Statistik konzentrierterer elektrolytischer Lösungen zu entwerfen. Nernst hat die alten und neuen Ansichten in besonders einfacher Weise miteinander verknüpft und in folgender Weise die wahren Dissoziationsgrade 1—wertiger Elektrolyte ermittelt“.

Theorie der elektrolytischen Dissoziation von W. Nernst.

Die Debyesche Theorie liefert eine positive Verdünnungswärme<sup>2)</sup>, die in der Grenze mit der Wurzel aus der Konzentration anwächst. In wässrigen Elektrolytlösungen sind nun neben den freien Ionen auch undissoziierte Molekeln in meist nicht zu vernachlässigenden Konzentrationen vorhanden. Bei Verdünnung müßte infolge zunehmender Dissoziation nach der Theorie von Arrhenius Wärme absorbiert werden. Untersucht man nun 1—wertige Salze, so sind die Assoziationen sehr gering. Nimmt man die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes an, so ergibt sich für verdünnte Lösungen eine der Konzentration proportionale Abkühlung. Die Verdünnungswärme 1—wertiger Salze kann unter gewissen vereinfachenden Annahmen betreffs des Debye-Anteils und des Massenwirkungsgesetzes geschrieben werden

$$W_{\infty} = - Q (1 - \alpha^*) + 320 \sqrt{\gamma}. \quad (22)$$

Naudé konnte dieses Gesetz experimentell bestätigen. Hieraus ergab sich dann der wahre Dissoziationsgrad  $\alpha^*$ , der für einige 1—wertige Salze der folgenden Tabelle zu entnehmen ist.

Tabelle der wahren Assoziationsgrade  $1 - \alpha^*$  nach Nernst.

Salz	Q	0°	18°
KNO <sup>3</sup>	3100 cal	0.063	0.048
NaNO <sup>3</sup>	3130 „	0.036	0.028
KCl	2160 „	0.025	0.019
NaCl	3500 „	0.015	0.011
LiCl	—	0	0

<sup>1)</sup> Siehe Leipziger Vorträge, Quantentheorie und Chemie, herausgegeben von H. Falkenhagen, 1928.

<sup>2)</sup> Zur näheren Orientierung s. E. Lange, Über Lösungs- und Verdünnungswärme. Gebr. Bornträger 1928.

Eine Bestätigung dieser Werte lieferten auch bei den Gefrierpunktniedrigungen die Beträge, um welche sie durch den Debye-Effekt und durch die Assoziation vermindert werden; schließlich gelang es auch, aus den Leitfähigkeitsmessungen wieder unter Berücksichtigung der Arrheniusschen und Debyeschen Theorie dieselben Assoziationsgrade zu gewinnen. Neuerdings haben Fuoß und Kraus in interessanter Weise die Ideen von Davies, Nernst usw. auch auf nichtwässerige Lösungen angewandt. Es ist ihnen gelungen, eine exaktere Methode auszuarbeiten, die zur Ermittlung des wahren Assoziationsgrades in Lösungen führt. Es wäre interessant, eine systematische Studie der wahren Assoziationsgrade nach allen bisher ausgearbeiteten Methoden (vgl. Monographie von Falkenhagen) vorzunehmen.

### f) Zusatz zur Theorie der Oberflächenspannung in starken Elektrolyten.

Die durch Elektrolyte bewirkte Erhöhung der Oberflächenspannung ist zuerst von C. Wagner<sup>1)</sup> richtig als eine Wirkung der elektrostatischen Spiegelkraft von der Grenzfläche erkannt worden. Oka<sup>2)</sup> sowie Onsager und Samaras<sup>3)</sup> haben später Rechnungen über dies Problem ausgeführt, die im wesentlichen mit denen von Wagner übereinstimmen und für die Oberflächenspannungserhöhung das Gesetz ergeben

$$\Delta \sigma = \text{const } \gamma \ln \text{const}/\gamma.$$

Auf Grund eines Vergleichs der Theorie mit dem Experiment schließen Onsager und Samaras, daß die Spiegelkraft für Entfernungen über 3 Å von der Oberfläche dem Coulombschen Gesetz gehorcht. Diese Folge ist wichtig für die Kenntnis der Dipolflässigkeiten an sich und z. B. mit der Sackschen Theorie<sup>4)</sup> für die elektrostatische Sättigung durch Ionen unvereinbar.

Zur näheren Orientierung siehe die zusammenfassenden Artikel: Hückel, E.: *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **3**, 399 ff. (1924). — Orthmann, W.: **6**, 155 ff. (1927). — Baars, E.: *Handb. d. Phys. von Geiger-Scheel* **13**, 297 ff. (1928); ferner die Diskussion über starke Elektrolyte: *Trans. Faraday Soc.*, April 1927, 334 ff.; weiter die Referate über die Struktur elektrolytischer Lösungen während der 90. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg von M. Wien, G. Joos und E. Lange: *Phys. Zeitschr.* **29**, 751 ff. (1928). Siehe auch Referat von Ulich und Birr: *Zeitschr. f. angew. Chem.* **41**, 443 ff., 467 ff. u. 1075 (1928). — Foerster, K.: *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1013 (1928). — Bjerrum: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **62**, 1091 (1929), und die Monographie über Elektrolyte

<sup>1)</sup> Wagner, C., *Physik. Zeitschr.* **25**, 474 (1924).

<sup>2)</sup> Syōten Oka, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* **14**, 441, 527, 649 (1932); **15**, 407 (1933).

<sup>3)</sup> Onsager u. Samaras, *Journ. Chem. Phys.* **2**, 528 (1934).

<sup>4)</sup> Siehe Debye, P., *Polare Molekeln.*

von H. Falkenhagen bei S. Hirzel 1932. Siehe auch den Aufsatz von H. Ulich im Jahrbuch der Chemischen Physik, herausgegeben von A. Eucken und K. L. Wolf, sowie den Artikel von A. Coehn und G. Jung, sowie W. Jost im Lehrbuch der Physik von Müller-Pouillet IV, 4, 1934; vgl. auch die Berichte in den Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften von H. Falkenhagen 1935 und der „Physik in regelmäßigen Berichten“ 1936.

### (140) Grade der elektrolytischen Dissoziation.

Die folgenden Zahlen geben die Grade der elektrolytischen Dissoziation nach Arrhenius in  $\frac{1}{10}$  Normallösungen (wenn nicht anders angegeben) an. Dabei sind nur die Dissoziationskonstanten, die sich auf schwache Basen, Säuren und Salze beziehen, also verhältnismäßig klein sind, als zuverlässig zu betrachten, alle anderen Zahlen in der Tabelle sind durch den Debye-Effekt beeinflusst, wie ein Vergleich mit den nach Nernst berechneten wahren Dissoziationsgraden (vgl. Tabelle auf S. 487 von  $1 - \alpha^*$ ) ergibt. Bei Säuren mit mehreren vertretbaren H-Atomen (z. B.  $H^2SO^4$ ) ist die Art der Ionenspaltung angedeutet.

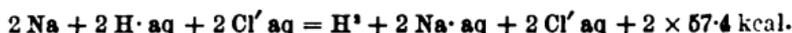
Säuren	$\alpha$	Säuren	$\alpha$
Salpetersäure .....	0.92	Kohlensäure, $H \cdot HCO^3$ ..	0.0017
Desgl. (konz. 62 Proz.) .	0.096	Desgl., $H \cdot HCO^3(n/25)$ ...	0.0021
Salzsäure .....	0.91	Schwefelwasserstoff, $H \cdot HS$	0.0007
Desgl. (konz. 35 Proz.) .	0.196	Borsäure, $H \cdot H^3BO^3$ .....	0.0001
Schwefelsäure, $H \cdot HSO^4$ ..	0.58	Cyanwasserstoffsäure ...	0.0001
Desgl. (konz. 95 Proz.) .	0.01	Überrangensäure(n/2; 25°)	0.93
Fluorwasserstoffsäure ...	0.15	Jodwasserstoffsäure	
Oxalsäure,		(n/2; 25°) .....	0.90
$H \cdot HC^2O^4(n/10; 25^{\circ})$ ....	0.500	Bromwasserstoffsäure	
Weinsäure,		(n/2; 25°) .....	0.9
$H \cdot H^2C^4O^6(n/10; 25^{\circ})$ ...	0.082	Perchlorsäure (n/2; 25°) ..	0.80
Essigsäure (n) .....	0.004	Chlorsäure (n/2; 25°) ...	0.88
Essigsäure (n/10) .....	0.013	Phosphorsäure $H \cdot H^3PO^4$ .	0.268

Basen	$\alpha$	Basen	$\alpha$
Kalliumhydroxyd .....	0.89	Bariumhydroxyd	
Natrium " .....	0.84	(n/64; 25°) .....	0.92
Barium " .....	0.80	Calciumhydroxyd	
Lithium " .....	0.63	(n/64; 25°) .....	0.90
Ammonium " .....	0.013	Silberhydroxyd	
Tetramethylammonium-		(n/1783; 25°) .....	0.39
hydroxyd (n/16; 25°) ..	0.96	Wasser .....	0.01
Strontiumhydroxyd			
(n/64; 25°) .....	0.98		

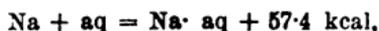
Salze	$\alpha$	Salze	$\alpha$
Kallumchlorid .....	0·86	Kallumchlorat .....	0·82
Kallumnitrat .....	0·83	Ammoniumchlorid .....	0·85
Kaliumacetat .....	0·85	Natriumchlorid (n) .....	0·67
Kaliumsulfat .....	0·71	Desgl. (n/2) .....	0·78
Kaliumcarbonat .....	0·70	Desgl. (n/10) .....	0·84
Natriumnitrat .....	0·83	Kupfersulfat .....	0·88
Natriumacetat .....	0·78	Silbernitrat .....	0·81
Natriumsulfat .....	0·69	Zinksulfat .....	0·89
Natriumbicarbonat (n) ..	0·52	Zinkchlorid .....	0·78
Natriumphosphat, Na <sup>3</sup> HPO <sup>4</sup> (n/32) .....	0·83	Kupfersulfat .....	0·22
Natriumtartrat (n/32) ...	0·78	Mercurichlorid .....	<0·0
Bariumchlorid .....	0·78	Mercuricyanid .....	sehr klein
Calciumsulfat (n/100) ...	0·63		

### (141) Bildungswärmen der Ionen.

Es hat sich gezeigt (auf elektrochemischem Wege), daß zur Umwandlung von Wasserstoffgas H<sup>2</sup> in seine Ionen H<sup>+</sup> + H<sup>-</sup> in wässriger Lösung eine nur sehr geringe Wärmemenge erforderlich ist, die man gleich Null setzen kann: H<sup>2</sup>, aq = 2 H<sup>+</sup>, aq + 0 kcal. Wenn daher ein Metall sich in einer starken, völlig dissoziierten Säure auflöst unter Entwicklung von Wasserstoffgas, so ergibt sich die Bildungswärme der Metallionen, da ja der Übergang von H<sup>+</sup> + H<sup>-</sup> in H<sup>2</sup> keine Wärmetönung bewirkt.

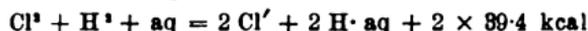


Da aber H<sup>2</sup> aq = 2 H<sup>+</sup> aq ist, so folgt



d. h. beim Übergang des Na-Atoms in Na-Ion werden 57·4 kcal. entwickelt.

Weiter haben wir für die Bildung von Salzsäure in verdünnter Lösung (siehe Abschnitt Thermochemie):



woraus folgt Cl<sup>2</sup> + aq = 2 Cl' · aq + 2 × 39·4 kcal.

Die folgende Tabelle gibt die auf diese Weise gefundenen Bildungswärmen einer Anzahl von Ionen nach Wl. Ostwald. Durch die Summierung der den Ionen eines Salzes zukommenden Werte erhält man die Bildungswärme des gelösten Salzes.

Kationen				Anionen			
	kcal.		kcal.		kcal.		kcal.
H <sup>+</sup>	± 0	Fe <sup>+++</sup>	-3 × 3	Cl <sup>-</sup>	+ 39·2	SO <sup>4--</sup>	+ 2 × 107·2
K <sup>+</sup>	+ 61·8	Co <sup>++</sup>	+ 2 × 8,5	ClO <sup>-</sup>	+ 26	Se <sup>2-</sup>	- 2 × 18
Na <sup>+</sup>	+ 57·4	Ni <sup>++</sup>	+ 2 × 8	ClO <sup>2-</sup>	+ 23·4	SeO <sup>4--</sup>	+ 2 × 73
Li <sup>+</sup>	+ 63	Zn <sup>++</sup>	+ 2 × 17·6	ClO <sup>3-</sup>	- 38·7	TeO <sup>4--</sup>	+ 2 × 49·2
Rb <sup>+</sup>	+ 62·6	Cd <sup>++</sup>	+ 2 × 9	Br <sup>-</sup>	+ 28	NO <sup>2-</sup>	+ 27
NH <sup>4+</sup>	+ 32·75	Cu <sup>+</sup>	- 16 (?)	BrO <sup>-</sup>	+ 11·2	NO <sup>3-</sup>	+ 50
Mg <sup>++</sup>	+ 2 × 54·5	Cu <sup>++</sup>	- 2 × 16	J <sup>-</sup>	+ 13·1	N <sup>3-</sup>	- 66
Ca <sup>++</sup>	+ 2 × 54·7	Hg <sup>+</sup>	- 20	JO <sup>-</sup>	+ 56	HPO <sup>2-</sup>	+ 2 × 115
Sr <sup>++</sup>	+ 2 × 60	Ag <sup>+</sup>	- 25	JO <sup>2-</sup>	+ 46·6	PO <sup>4--</sup>	+ 3 × 99·3
Al <sup>+++</sup>	+ 3 × 40·3	Tl <sup>+</sup>	+ 1·7	S <sup>2-</sup>	- 2 × 6·3	HPO <sup>3-</sup>	+ 2 × 153
Mn <sup>++</sup>	+ 2 × 25	Pb <sup>++</sup>	+ 2 × 0·2	HS <sup>-</sup>	+ 1·2	CO <sup>3-</sup>	+ 2 × 81
Fe <sup>++</sup>	+ 2 × 11	Sn <sup>++</sup>	+ 2 × 1·7	S <sup>2-</sup> O <sup>2-</sup>	+ 2 × 69·4	HCO <sup>2-</sup>	+ 163·2
				SO <sup>3-</sup>	+ 2 × 76	OH <sup>-</sup>	+ 54·5

### (142) Leitfähigkeit der Elektrolyte; Definitionen<sup>1)</sup>.

Das spez. Leitvermögen  $\kappa$  ergibt sich aus der Widerstandsformel  $R = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{q}$  Ohm (wo  $l$  die Länge des Leiters in cm,  $q$  der Querschnitt in cm<sup>2</sup>) zu  $\kappa = \frac{1}{q} \cdot \frac{l}{R}$  (vgl. 463). Wirkt in einer solchen Säule

die elektromotorische Kraft  $E$  Volt, so ist die Stromstärke

$$I = \frac{E}{R} = \kappa \frac{q}{l} E \text{ Amp. od. } \frac{l}{q} = \kappa \frac{E \text{ Amp.}}{l \text{ cm}^2}.$$

$I/q$  ist die „Stromdichte“,  $E/l$  das Potentialgefälle.

Nach Kohlrausch ist die spezifische Leitfähigkeit eines Elektrolyten ( $\kappa \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ ) die Stromstärke, welche in jenem zwischen zwei Elektroden von 1 cm<sup>2</sup> Oberfläche, 1 cm Entfernung und 1 Volt Spannung zustande kommt. Sie ändert sich mit der Temperatur und der Konzentration der Lösung erheblich.

Für chemische Fragen wird nicht das „spez.“ Leitvermögen  $\kappa$ , sondern das molare Leitvermögen ( $\mu$ ) oder das äquivalente Leitvermögen ( $\lambda$ ) verwendet, d. h. das Leitvermögen einer 1 cm dicken Schicht jener Lösungsmenge, die 1 Mol oder 1 Äq. enthält.

Sind in einer Lösung  $\eta$  Mole/cm<sup>3</sup> (also 1000  $\eta$  Mole/l) vorhanden, so ist 1 Mol in  $1/\eta \text{ cm}^3$  ( $1/\eta = \varphi = \text{Verdünnung}$ ) oder in  $\frac{1}{1000} \eta \text{ l}$  ( $1/1000 \eta = v$ ). Eine 1 cm dicke Schicht dieser Flüssigkeitsmenge hat die Grundfläche  $1/\eta = \varphi \text{ cm}^2$ ; daher ist das mol. Leitvermögen  $\mu = \kappa/\eta = \kappa \varphi \text{ Ohm}^{-1} = 1000 \kappa v \text{ Ohm}^{-1}$ . Für 1—1-wertige Salze ist stets  $\mu = \lambda$ . Für einen 2—1-wertigen Elektrolyten (z. B. BaCl<sup>2</sup>) oder einen 1—2-wertigen Elektrolyten (z. B. Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>) enthält eine Lösung mit  $\eta$  Mol/ccm offenbar  $2\eta$  Äq/cm<sup>3</sup> und daher ist für eine Lösung mit  $\eta$  Äq/cm<sup>3</sup>  $\lambda = \kappa/2 \eta$ . Für eine Lösung, die 1 Mol BaCl<sup>2</sup> in 16 l enthält, sei  $\mu_{16} = 204$ , dann ist demnach  $\lambda_1 = 102$ .

<sup>1)</sup> Über die Theorie s. S. 471.

In ähnlicher Weise kann man bei 3- und mehrwertigen Elementen  $\mu$  in  $\lambda$  umrechnen und umgekehrt.

Wenn der Gehalt einer Lösung in Prozenten (P%) angegeben ist, so gilt  $\eta = Ps/100M$  ( $s$  = Dichte der Lösung,  $M$  = Molar-gewicht des Gelösten).

Über den Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens vgl. Abschnitt 144.

Die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Konzentration, insbesondere die Ermittlung des Grenzwertes  $\lambda_{\infty}$  ist viel behandelt worden; vgl. hierzu die theoretische Deutung des Kohlrausch-schen Wurzelgesetzes, S. 480.

### (143) Bestimmung des Leitvermögens<sup>1)</sup>.

Die einfachste Schaltung zur Messung von Drahtwiderständen, also Widerständen erster Klasse, aus denen das spezifische Leitvermögen nach (142) zu berechnen ist, ist die Wheatstonesche Schaltung (Fig. 7).

Der vom Element  $E$  kommende Strom verzweigt sich bei  $A$  und bei  $O$  (AFC und ALC). Der Zweig AF ist von dem zu messenden Widerstand  $W$ , der Zweig C von dem bekannten Vergleichswiderstand  $\omega$  (Stöpselwiderstand eines Rheostatenkastens) gebildet. Der Zweig

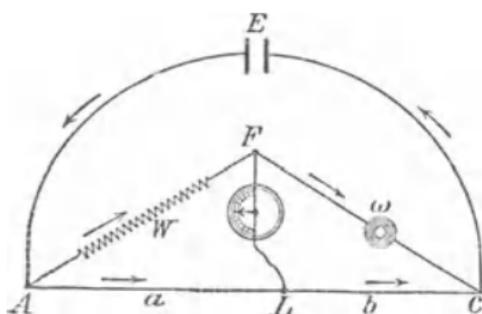


Fig. 7.

AO besteht aus einem langen, homogenen und kalibrierten Draht (V2A-Stahl, Platiniridium und dgl.). Wenn der Draht, wie vorausgesetzt, überall gleich dick ist (kalibrisch) und überall das gleiche spezifische Leitvermögen hat (homogen ist), ist der Widerstand der Länge proportional.

Unterteilt man also AB durch einen Schleifkontakt L, so kann man das Verhältnis der beiden

Teilwiderstände dem Verhältnis der Längen ( $a : b$ ) gleichsetzen. Meist spannt man den Draht zu dem Zweck auf einem 1 m langen Lineal aus; will man genauer messen, so spult man einen längeren Draht in 10 Windungen auf einen Zylinder aus isolierendem Material (Hartgummi, Marmor, Schiefer oder dgl.) und greift mit einem Kontakt-rädchen ab, das an einem vor dem Zylinder befindlichen in 10 Teile geteilten Lineal die ganzen Umdrehungen ablesen läßt, während

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu das vortreffliche Buch von Kohlrausch und Holborn „Das Leitvermögen der Elektrolyte“. Zweite Aufl. (Leipzig 1916) und vor allem P. Walden „Das Leitvermögen der Lösungen“ (Leipzig 1924). 3 Bände.

man die Bruchteile an einer Teilung auf dem Rande des Zylinders abliest (Index und Trommerteilung, das Prinzip jeder Ablesung einer Mikrometerschraube; Kohlrauschsche Meßbrücke). Zwischen F und L befindet sich eine weitere Strombahn, die eigentliche „Brücke“, aus einem Meßinstrument, in unserem Falle einem Galvanometer oder dgl. gebildet.

Durch diesen Stromzweig geht, wie aus den Kirchhoffschen Verzweigungssätzen abgeleitet werden kann, nur dann kein Strom, d. h. das Galvanometer schlägt nicht aus, wenn  $\frac{W}{\omega} = \frac{a}{b}$  ist, so daß man in dem Fall W berechnen kann:  $W = \omega \cdot a/b$ .

Über Anwendung von Elektronenröhren bei Leitfähigkeitsmessungen s. Chem. Kal. 1935 III, 514.

Zur Untersuchung von Lösungen kann man die gleiche Schaltung benutzen, muß aber einige Veränderungen treffen. Die Lösung füllt man in ein „Widerstandsgefäß“ mit feststehenden Elektroden. Man kann nicht mit Gleichstrom arbeiten, da Lösungen Leiter zweiter Klasse sind, die den Strom nur unter Zersetzung leiten. Man arbeitet vielmehr mit Wechselstrom, wie ihn die sekundäre Wicklung eines kleinen Induktatoriums liefert. Jeder Stromstoß erzeugt zwar eine geringfügige Zersetzung, die aber durch den sofort folgenden, in der entgegengesetzten Richtung fließenden Stromstoß aufgehoben wird. Um jede Ansammlung von Zersetzungsprodukten ganz sicher hintanzuhalten, platiniert man die Elektroden, da Platinmohr die Wiedervereinigung von  $H^+$  und  $O^+$  zu Wasser katalysiert. Nur wenn man Wasser oder äußerst verdünnte Lösungen zu untersuchen hat, arbeitet man besser mit blanken Platinelektroden, um eine Adsorption der gelösten Stoffe an das Platinschwarz zu vermeiden. Vergleichswiderstände über 1000  $\Omega$  müssen nach Chaperon „abwechselnd unifilar“ gewickelt sein, damit keine Störungen durch Kapazitäten auftreten.

Während man früher nur mit Elektroden aus Platinblech arbeitete, hat Roth neuerdings gefunden, daß Elektroden aus Feinsilber, die mit einer kohärenten Schicht von Bromsilber überzogen und platiniert sind, das Platin ersetzen können; abgesehen natürlich von Ausnahmefällen, wo der gelöste Stoff AgBr angreift (Thiosulfat, KJ-, KCN-Lösungen, konz. HCl u. dgl.). Bezugsquelle: G. Gundelach-Gehlbarg (Thür.). Für alle Fälle brauchbar sind Elektroden aus Glanzplatin (Eilert, Zs. f. angew. Chem. Aug. 1922), die aber einen hohen inneren Widerstand haben.

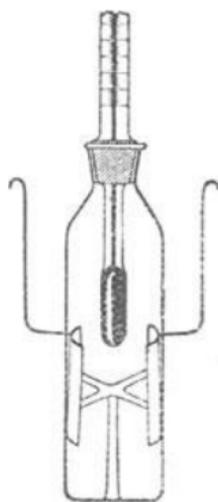


Fig. 8.

Als Nullinstrument verwendet man ein Telephon. Sonst ist die Schaltung die gleiche wie in der Fig. 7. Ein erprobtes Leitvermögensgefäß für mäßig verdünnte Lösungen zeigt Fig. 8 [nach Kohlrausch, Widerstandskapazität (s. unten) rund 0,2]. Andere Modelle für konzentrierte oder sehr verdünnte Lösungen und Hilfsmittel, das Tonminimum im Telephon zu verbessern, findet man im Buch von Kohlrausch-Holborn (vgl. auch bei Dielektrizitätskonstante). Ganz vermieden wird das Telephon mit seinen Nachteilen durch die neue Methode von Jander und Pfund (vgl. II, S. 377).

Häufig kann man statt vollständiger Leitvermögensgefäße Tauchelektroden benutzen, doch ist zu bedenken, daß die Widerstandskapazität (s. unten) der Kombination von der Weite und dem Füllungsgrade des Becherglases abhängt.

Aus der Widerstandsformel ergibt sich, daß zur Bestimmung des Leitvermögens Abstand ( $l$ ) und Querschnitt der Elektroden (Strombahn  $q$ ) bekannt sein müssen. Ihr Verhältnis  $l/q$  — die Widerstandskapazität  $C$  — (die sich während einer Messungsreihe nicht ändern darf) ist nur in besonderen Fällen der unmittelbaren Messung zugänglich. Für gewöhnlich bestimmt man die Widerstandskapazität eines Elektrodensystems in einem bestimmten Gefäß in der Weise, daß man es mit einer „Eichflüssigkeit“ von bekanntem Leitvermögen ( $\kappa$ ) füllt und dann den Widerstand der Lösung in der oben angegebenen Weise mißt. In der Formel  $\kappa = l/q R$  sind nun  $\kappa$  und  $R$  bekannt und demnach  $C = l/q = \kappa R$ . Findet man nun für eine andere Lösung mit unbekanntem Leitvermögen  $\kappa'$  bei unveränderter Elektrodenanordnung den Widerstand  $R'$ , so ist  $\kappa' = C/R'$ . Die Widerstandskapazität ist häufig nachzuprüfen.

Bei der Messung des Leitvermögens von wenig leitenden Lösungen ist besonders gereinigtes Wasser zu verwenden (s. 498), weil sonst dessen Eigenleitfähigkeit nicht zu vernachlässigen ist.

In der folgenden Tabelle findet man einige von der P.T.R. bestimmte Eichwerte. Zu den dort tabellierten spezifischen Leitvermögenswerten hat man streng genommen noch das Leitvermögen des zur Auflösung des KCl benutzten destillierten Wassers ( $1-5 \times 10^{-6}$ ) zu addieren. Man wählt die Eichflüssigkeit am besten so, daß man einen Widerstand von 50—500  $\Omega$  erhält.

$t^\circ$	$n/1-H_2SO_4$	$1/1 n \cdot KCl$	$1/10 n \cdot KCl$	$1/50 n \cdot KCl$	$1/100 n \cdot KCl$
15	0.7028	0.09252	0.01048	0.002248	0.001147
18	.7398	.09822	.01119	.002397	.001225
21	.7768	.10400	.01191	.002558	.001305
25	.8257	.11180	.01288	.002765	.001418
27	.8499	.11574	.01337	.002873	.001468

**(144) Zahlenwerte des Leitvermögens.**

(Kpl. 1936.)

Aus der sehr großen Zahl von Messungen (vgl. Walden: Das Leitvermögen der Lösungen, Leipzig 1924) können hier nur wenige Werte mitgeteilt werden; ihre Auswahl ist zum Teil nach praktischen Gesichtspunkten, zum Teil nach ihrer typischen Bedeutung getroffen worden.

Da die Bereiche und die Abstufungen der Konzentrationen sehr verschiedenartig sind, wurde das Material auf 2 Tabellen A und B verteilt, die sich demnach nur durch die Konzentrationsabstufungen unterscheiden, im übrigen aber einander ergänzen. Das Leitvermögen für eine bestimmte, in den Tabellen nicht enthaltene Konzentration erhält man am besten durch graphische Interpolation auf Koordinatenpapier mit logarithmischer Teilung für die Konzentration. — Tabelle C enthält Zahlen für nichtwässrige Lösungen.

**Temperaturkoeffizient.** In Tabelle A sind vorwiegend Werte für 18° und 25° aufgenommen; wenn für 2 Temperaturen Zahlen vorhanden sind, ist der Temperaturkoeffizient  $\Delta \lambda$  leicht zu ermitteln, wobei zu beachten ist, daß  $\Delta \lambda$  sich mit der Konzentration ändert. Bei einer Anzahl von Stoffen wurde auch der Temperaturkoeffizient zwischen 18° und 26°  $\Delta \lambda = \frac{1}{\lambda_{25}} \cdot \frac{d\lambda}{1^\circ \text{C}}$  für 0.01 n-Lösungen in der letzten Spalte beigelegt. In grober Näherung beträgt der Temperaturkoeffizient bei mittlerer Temperatur und Verdünnung (n = 1 bis 0.01) ~ 1.8—2.2%.

**A. Äquivalentleitvermögen ( $\lambda$ ) wässriger Lösungen.**

	t °C	$\lambda$ für Lösungen mit 1 Äq/v Liter in Ohm <sup>-1</sup>								$\Delta \lambda \times 10^4$ (22°)
		v = 1	2	10	20	100	200	1000	2000	
<b>Säuren.</b>										
HCl.....	18	301	327	351	360	370	373	377	—	159
HCl.....	25	—	357.3	390	398.8	412	416.2	422.7	431.5	—
HNO <sup>3</sup> .....	18	310	324	350	357	368	371	375	—	162
$\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	0	—	—	166.6	179.5	213.2	224.8	—	—	—
$\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	18	198	205	225	253	308	330	361	368	125
$\frac{1}{3}$ H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup> .....	18	22	—	—	—	85	93	106	—	137
CH <sup>3</sup> COOH.....	18	1.32	2.01	4.60	6.48	14.3	20.0	41	57	—
<b>Basen.</b>										
NaOH.....	18	160	172	183	190	200	203	208	—	—
NaOH.....	25	—	—	—	228.1	235.7	238.2	242.3	243.9	—
KOH.....	18	184	197	213	219	228	230	234	—	194
KOH.....	25	—	—	—	250.6	257.1	260	265.6	266.8	—
NH <sup>4</sup> OH.....	18	0.89	1.35	3.3	4.0	9.0	13.2	28.0	38.0	—

	t °C	λ für Lösungen mit 1 Äq/v Liter in Ohm <sup>-1</sup>							Δλ × 10 <sup>4</sup> (22°)	
		v = 1	2	10	20	100	200	1000		2000
Salze.										
LiCl	18	63.4	70.7	82.4	86.1	92.1	93.9	96.5	97.2	232
$\frac{1}{2}$ Li <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	18	41.4	50.5	68.2	74.7	86.9	—	96.4	97.9	242
LiNO <sup>3</sup>	25	—	—	90.6	94.8	103.1	—	—	—	—
NaCl	0	47.4	50.8	56.3	58.2	61.7	63.3	67.2	—	—
NaCl	18	74.3	80.9	92.0	95.7	102.0	103.8	106.5	107.2	238
$\frac{1}{2}$ Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	0	—	—	47.0	51.2	58.7	61	65.3	—	—
$\frac{1}{2}$ Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	18	50.8	59.7	78.4	83.9	96.8	100.8	106.7	108.3	240
NaNO <sup>3</sup>	0	46.5	48.0	53.4	55.9	60.4	61.9	64.6	65.1	—
NaNO <sup>3</sup>	18	65.9	74.1	87.2	91.4	98.2	100.1	102.9	103.5	226
$\frac{1}{2}$ Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	18	45.5	54.5	72.9	80.3	96.2	102.5	(112)	—	265
Na(CO <sup>2</sup> CH <sup>3</sup> )	18	41.2	49.4	61.1	64.2	70.2	(72.4)	(75.2)	(78.8)	—
$\frac{1}{2}$ Na <sup>2</sup> SiO <sup>3</sup>	18	72	88	116	124	136	139	144	—	—
KCl	0	65.6	67.2	71.7	73.7	77.4	78.6	80.4	80.9	—
KCl	18	98.3	102.4	112	115.8	122.4	124.4	127.3	128.1	221
KJ	18	103.6	106.2	114.0	117.3	123.4	125.3	128.2	129.0	219
KClO <sup>3</sup>	18	—	85.3	99.2	103.7	111.6	113.6	116.9	117.7	219
$\frac{1}{2}$ K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	18	71.6	78.5	94.9	101.9	115.8	120.3	126.9	128.5	223
KNO <sup>3</sup>	0	52.1	56.5	65.1	68.0	73.1	74.6	77.1	77.8	—
KNO <sup>3</sup>	18	80.5	89.2	104.8	109.9	118.2	120.5	123.6	124.4	216
$\frac{1}{2}$ K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	18	70.7	77.8	94.1	100.7	115.5	121.6	(133)	—	249
K(CO <sup>2</sup> ·CH <sup>3</sup> )	18	63.4	71.6	83.8	87.7	94.0	95.7	98.3	98.9	229
$\frac{1}{2}$ K <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	18	73.6	80.4	94.9	100.8	112.8	116.7	122.4	123.8	—
(NH <sup>4</sup> )Cl	18	97.0	101.4	110.7	115.2	122.1	124.2	127.3	128.1	226
AgNO <sup>3</sup>	0	44.5	47.9	57.6	61.8	67.1	68.4	70.2	70.7	—
AgNO <sup>3</sup>	18	67.8	77.8	94.3	99.5	107.8	110.0	113.2	113.9	221
$\frac{1}{2}$ Ag <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	—	—	—	—	—	102.9	108.4	116.3	—	—
$\frac{1}{2}$ CuSO <sup>4</sup>	18	25.8	30.8	43.9	51.2	71.7	81.0	98.5	103.5	229
$\frac{1}{2}$ MgCl <sup>2</sup>	18	61.5	69.6	83.4	88.5	98.1	101.3	106.4	107.7	241
$\frac{1}{2}$ MgSO <sup>4</sup>	18	28.9	35.4	49.7	56.9	76.2	84.5	99.8	104.2	236
$\frac{1}{2}$ Mg(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	18	—	—	80.5	85.3	94.7	97.7	102.6	—	—
$\frac{1}{2}$ CaCl <sup>2</sup>	18	67.5	74.9	88.2	93.3	103.4	106.7	112.0	113.3	—
$\frac{1}{2}$ CaSO <sup>4</sup>	18	—	—	—	—	77.4	86.3	104.3	109.3	—
$\frac{1}{2}$ Ca(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	18	55.9	65.7	82.5	88.4	99.5	103.0	108.5	109.9	—
$\frac{1}{2}$ Ca(CO <sup>2</sup> CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	18	26.3	36.3	54.0	60.3	71.9	75.0	79.6	80.7	—
$\frac{1}{2}$ SrCl <sup>2</sup>	18	68.5	75.7	90.2	94.4	105.4	108.9	114.5	116.0	—
$\frac{1}{2}$ BaCl <sup>2</sup>	18	70.1	77.3	90.8	96.0	106.7	—	115.6	117.0	234
$\frac{1}{2}$ Ba(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	0	—	—	48.6	53.9	63.2	66	70	—	—
$\frac{1}{2}$ Ba(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	18	—	56.6	78.9	86.8	101.0	105.3	111.7	113.3	224
$\frac{1}{2}$ Ba(CO <sup>2</sup> ·CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	18	34.3	43.8	60.2	65.7	77.1	80.4	85.0	86.1	—
$\frac{1}{2}$ ZnCl <sup>2</sup>	18	55	65	82	87	98	101	107	108	239
$\frac{1}{2}$ ZnSO <sup>4</sup>	18	26.6	32.3	45.6	53.0	73.2	82.1	98.4	103.5	234
$\frac{1}{2}$ CdJ <sup>2</sup>	18	15.4	18.3	31.0	40.1	65.6	76.7	—	—	—
$\frac{1}{2}$ CdSO <sup>4</sup>	18	23.6	28.7	42.2	49.6	70.3	79.7	97.7	—	—
$\frac{1}{2}$ Cd(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	18	54.3	63.9	80.8	86.4	96	100	—	—	—
$\frac{1}{2}$ NiSO <sup>4</sup>	18	25.1	30.4	43.8	51.0	70.8	79.5	96.3	101	—

### B. Äquivalentleitvermögen ( $\lambda$ ) wässriger Lösungen.

	$\lambda$ für Lösungen mit 1 Äq/v Liter bei 25° in Ohm <sup>-1</sup>							
	v = 4	8	16	32	64	128	256	512

#### Säuren.

HF	30.1	33.1	37.1	42.5	55.7	69.1	105	138	—
HCl	366	378	386	393	399	401	403	—	—
HClO <sup>3</sup>	364	373	381	387	391	399	402	402	402
HClO <sup>4</sup>	372	383	390	399	404	406	407	407	407
HBr	377	385	391	398	402	405	405	406	405
HJ	376	384	391	397	402	405	406	406	404
HJO <sup>3</sup>	229	268	301	327	349	364	371	376	377
HJO <sup>4</sup>	108	139	179	223	270	312	348	374	387
HSCN	359	368	375	382	386	391	391	393	—
HMnO <sup>4</sup>	354	371	377	385	392	398	403	403	401
$\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup>	—	185.5	189.5	197	193.5	193.5	191.5	189	—
$\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> SiF <sup>6</sup>	141.5	152	162	171	179	188.5	207.5	247.5	—

#### Basen.

NH <sup>4</sup> OH	2.24	3.21	4.55	6.53	9.29	13.4	19.0	27.5	39.4
$\frac{1}{2}$ Ca(OH) <sup>2</sup>	—	—	—	203	234.5	223.5	227.5	—	—
$\frac{1}{2}$ Ba(OH) <sup>2</sup>	186	196	205	219.5	224	230.5	232.5	234.5	—
Tl(OH)	182	200	217	230	238	244	248	248	—

#### Salze (zum Teil umgerechnet).

NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup>	—	121.1	—	131.2	—	136.9	—	141.4	143.3
$\frac{1}{2}$ (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	95.7	—	112.5	—	127.5	—	138	142.5	—
$\frac{1}{2}$ CuCl <sup>2</sup>	84.4	92.5	100.5	—	112	—	119.5	123.5	—
$\frac{1}{2}$ Cu(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	—	—	—	105.2	111.2	116.1	119.2	120.4	122.5
$\frac{1}{2}$ MgCl <sup>2</sup>	—	—	—	108.2	113.5	118.0	121.6	124.6	127.4
$\frac{1}{2}$ Mg(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	—	—	—	104.6	111.0	115.7	119.0	122.9	125.6
$\frac{1}{2}$ MgSO <sup>4</sup>	—	—	—	73.0	83.0	92.6	101.8	110.1	116.9
$\frac{1}{2}$ Ca(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	83.8	92.8	100	—	113	—	121	125	129.5
$\frac{1}{3}$ AlCl <sup>3</sup>	—	—	—	99.9	106.9	114.1	123.8	131.0	138.0
$\frac{1}{6}$ Al <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup>	—	—	—	51.1	60.6	71.2	83.1	95.3	107.2
$\frac{1}{3}$ LaCl <sup>3</sup>	—	—	—	105.8	112.1	118.0	123.4	127.3	131.5
$\frac{1}{3}$ YCl <sup>3</sup>	—	—	—	98.8	104.6	110.1	115.3	119.5	123.4
$\frac{1}{2}$ Pb(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	—	—	—	107.9	116.7	123.8	130.3	134.2	135.5
$\frac{1}{2}$ CoCl <sup>2</sup>	86.0	92.8	99.5	—	110.5	—	118	118	—
$\frac{1}{2}$ NiCl <sup>2</sup>	87.8	94.5	101.5	—	113	—	121	122	—
$\frac{1}{2}$ MnCl <sup>2</sup>	83.5	90.1	96.8	—	108	115.5	—	115.5	—

### C. Molares Leitvermögen ( $\mu$ ) nichtwässriger Lösungen.

( $\kappa$  = spez. Leitvermögen des Lösungsmittels.)

Lösungsmittel	Salz	t °C	v = 64	128	256	512	1024	$\infty$
Methylalkohol ( $\kappa = 0.2 \cdot 10^{-6}$ )	KJ	25	79.5	84.5	88.5	91.0	92.2	97.6
	NaJ	25	73.1	77.3	79.9	82.2	84.1	89.8
	NH <sup>4</sup> J	25	85.0	91.1	—	100.6	104.7	—
Äthylalkohol ( $\kappa = 0.2 \cdot 10^{-6}$ )	KJ	25	29.4	33.0	36.0	38.6	41.4	—
	NH <sup>4</sup> Br	25	16.7	18.8	19.7	22.7	22.9	—
	LiNO <sup>3</sup>	25	24.9	27.7	30.8	33.3	35.5	—
Aceton ( $\kappa = 7 \cdot 10^{-6}$ )	KJ	25	—	115.5	130.5	141.5	149.6	153.6
	NaJ	25	—	—	126.3	133.5	139.9	139.9
	NH <sup>4</sup> J	25	—	67.3	85.5	104.1	120.8	132.5
SO <sup>2</sup> , flüssig ( $\kappa = 1 \cdot 10^{-6}$ )	KJ	0	48.3	57.7	70.4	86.7	105.5	—
	N(CH <sup>3</sup> ) <sup>4</sup> J	0	97.9	111.5	125.5	147.4	157.3	—

#### (145) Löslichkeit wenig löslicher Salze<sup>1)</sup>.

Da man sehr kleine Leitvermögen noch sehr genau messen kann, ist die Möglichkeit gegeben, die Löslichkeit sehr schwer löslicher Salze mittels des Leitvermögens zu bestimmen. Voraussetzung dazu ist sauberes Arbeiten und die Verwendung sehr reinen destillierten Wassers.

Ganz reines Wasser, das weder CO<sup>2</sup> aus der Luft, noch Natriumsalze aus dem Glase aufgenommen hat, besitzt bei 18° ein spezifisches Leitvermögen von  $0.04 \times 10^{-6}$ . Ist es mit Luft von normalem CO<sup>2</sup>-Gehalt in Berührung, so besitzt es bei 18° ein spezifisches Leitvermögen von rund  $1 \times 10^{-6}$ . Durch Aufbewahrung des Wassers in alten, gut ausgelaugten Glasballons, Überdestillieren über Ca(OH)<sup>2</sup> unter Ausschluß von Laboratoriumsluft, Hindurchsaugen von gut mit Natronkalk und eventuell KHSO<sup>4</sup> gereinigter Außenluft kann man ein Wasser von einem Leitvermögen von etwa  $1 \times 10^{-6}$  erhalten; unter diesen Wert kommt man nicht leicht.

Ganz wenig lösliche Salze kann man in erster Annäherung als vollständig dissoziiert annehmen. Alsdann ist ihr äquivalentes Leitvermögen ( $1000 \times v$ ) gleich dem Grenzwert  $\Lambda_{\infty}$ ; dieser aber ist, wie weiterhin gezeigt wird, aus den bekannten Beweglichkeiten der beiden, das Salz aufbauenden Ionen additiv zu berechnen:  $\Lambda_{\infty} = U + V$ . Also ist  $U + V = 1000 \times v$  und  $v$ , die Anzahl Liter,

<sup>1)</sup> Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung im Zusammenhang mit der Ionenstärke s. S. 477.

in denen 1 Grammäquivalent gelöst ist, der reziproke Wert der Normalität, aus der Gleichung zu finden  $v = \frac{1}{n} = \frac{U + V}{1000 \cdot \alpha}$ .

Auf diesem Wege hat man die Löslichkeiten von Salzen wie AgCl, AgBr, AgJ, BaSO<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub> und dgl. exakt bei verschiedenen Temperaturen messen können. Die Löslichkeit dieser, oft als „unlöslich“ bezeichneten Salze steigt durchweg stark mit der Temperatur an.

Näheres findet man z. B. bei Kohlrausch (Zeitschr. f. phys. Chemie 44, 197; 1903 und 64, 129; 1908) und bei W. Böttger (ebenda 46, 521; 1903 und 56, 83; 1906) sowie in Landolt-Börnstein-Both und im Walden.

Beispiel: Leitvermögen einer bei 18° gesättigten AgCl-Lösung  $2 \cdot 283 \times 10^{-6}$ , Leitvermögen des benutzten Wassers  $1 \cdot 163 \times 10^{-6}$  also Leitvermögen des AgCl  $(2 \cdot 283 - 1 \cdot 163) \times 10^{-6} = 1 \cdot 120 \times 10^{-6}$ ;

$\Lambda_{\infty}$  rund 120, also  $v = \frac{1}{n} = \frac{120}{1000 \times 1 \cdot 12 \times 10^{-6}} = 120000 : 1 \cdot 12 = 107000$ . Also ist in 1 Ltr.: AgCl/107000 = 143,3/107000 g = 1,3 mg AgCl gelöst. Bei 34° ist die Löslichkeit doppelt so groß, bei 100° bereits 22 mg im Liter.

### (146) Dissoziationskonstanten schwacher Säuren und Basen<sup>1)</sup>,

für welche das Massenwirkungsgesetz in der Form für binäre Elektrolyte

gilt  $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \frac{\Lambda^2}{\Lambda_{\infty}(\Lambda_{\infty}-\Lambda) \cdot v} = k$  Gültigkeit hat. Für einige extrem schwache Elektrolyte ist k nicht aus dem Leitvermögen berechnet worden.

Auch bei mehrwertigen Elektrolyten ist die Konstante für Dissoziation in nur zwei Ionen tabelliert. Solange der Dissoziationsgrad unter 50% bleibt, pflegt der Zerfall in 3 Ionen praktisch unmerklich zu sein (s. Zahlenbeispiel, Malonsäure).

Wie gut das Massenwirkungsgesetz für mittelstarke Elektrolyte gilt, mögen die folgenden Daten zeigen, die Ostwalds bekannter Arbeit (1889) entnommen sind.

Unsichere Daten für starke Elektrolyte sind eingeklammert.

<sup>1)</sup> S. auch Theorie der Dissoziation (137) und (139).

Essigsäure				Malonsäure			
v	$\Delta$	$\alpha$	k	v	$\Delta$	$\alpha$	k
8	4.84	1.193%	0.0000180	16	53.07	14.85%	0.00159
16	6.10	1.673	179	32	72.32	20.20	0.00159
32	8.65	2.38	182	64	97.15	27.15	0.00158
64	12.09	3.33	179	128	128.5	35.9	0.00157
128	16.99	4.68	179	256	165.9	46.4	0.00157
256	23.82	6.56	180	.....	.....	.....	.....
512	32.20	9.14	180	512	208.5	58.6	(0.00162)
$\infty$	864	—	—	1024	253.2	70.8	(0.00168)
				2048	294.5	82.8	(0.00187)

$\infty$  358 für Dissoziation in 2 Ionen

Wegen der Beziehungen zwischen k und Konstitution (Substitution, Isomerie, Raumisomerie usw.) sei auf die Lehrbücher der Elektrochemie, z. B. dasjenige von Le Blanc, verwiesen.

Die Formeln der in der folgenden Tabelle angeführten organischen Stoffe findet man in Teil II, Tab. 2. Die Dissoziationskonstanten k beziehen sich durchweg auf 25°, soweit nicht neben Namen oder Formel eine andere Temperatur angegeben ist.

#### Anorganische Säuren.

Säure	t° C	k	Säure	t° C	k
AsO <sup>3</sup> H <sup>2</sup> .....	25	$5 \times 10^{-3}$	JO <sup>3</sup> H .....	25	$(2.8 \times 10^{-3})$
B(OH) <sup>3</sup> .....	25	$6.4 \times 10^{-10}$	NO <sup>3</sup> H .....	25	$4.5 \times 10^{-4}$
CNH .....	18	$4.7 \times 10^{-10}$	O <sup>3</sup> H <sup>2</sup> .....	25	$\sim 2 \times 10^{-12}$
„ .....	25	$7.2 \times 10^{-10}$	PO <sup>3</sup> H <sup>2</sup> .....	25	$(9 \times 10^{-3})$
CO <sup>3</sup> H <sup>2</sup> .....	18	$3.0 \times 10^{-7}$	SH <sup>2</sup> .....	18	$\sim 7 \times 10^{-3}$
ClOH .....	25	$1.0 \times 10^{-3}$	SO <sup>3</sup> H <sup>2</sup> .....	25	$(1.7 \times 10^{-3})$

#### Organische Säuren.

Säure	k	Säure	k
Aliphatische Säuren:			
Äpfel- .....	$4.0 \times 10^{-4}$	Cltracon- .....	$8.6 \times 10^{-3}$
Amelsen- .....	$2.1 \times 10^{-4}$	Citronen- .....	$8.3 \times 10^{-4}$
Asparagin- .....	$1.4 \times 10^{-4}$	Croton- .....	$2.1 \times 10^{-5}$
Bernstein- .....	$6.6 \times 10^{-5}$	„ „ .....	$3.6 \times 10^{-5}$
Brenzwein- .....	$8.6 \times 10^{-5}$	Cyanessig- .....	$3.7 \times 10^{-3}$
Bromessig- .....	$1.4 \times 10^{-3}$	Dibrombernstein- ..	$3.4 \times 10^{-2}$
Butter- .....	$1.5 \times 10^{-5}$	Dichloressig- .....	$(5 \times 10^{-2})$
„ „ i- .....	$1.5 \times 10^{-5}$	Dimethylmalon- ..	$7.6 \times 10^{-4}$
Capron-, n- .....	$1.5 \times 10^{-5}$	Dinitroäthan .....	$5.8 \times 10^{-4}$
Chloressig- .....	$1.6 \times 10^{-3}$	Dioxyfumar- .....	$(8 \times 10^{-2})$
Chlormalon- .....	$(4 \times 10^{-3})$	Dioxymalein- .....	$(7 \times 10^{-2})$
$\alpha$ -Chlorpropion- ..	$1.5 \times 10^{-3}$	Dioxywein- .....	$1.2 \times 10^{-2}$
$\beta$ - „ .....	$8.6 \times 10^{-3}$	Eessig- (0°) .....	$1.75 \times 10^{-3}$

Säure	k	Säure	k
Essig- (18°)	$1.82 \times 10^{-4}$	Milch-	$1.4 \times 10^{-4}$
„ (25°)	$1.86 \times 10^{-4}$	Oral-	$(4 \times 10^{-3})$
„ (50°)	$1.74 \times 10^{-4}$	γ-Oxybutter-	$1.9 \times 10^{-3}$
„ (100°)	$1.11 \times 10^{-4}$	β-Oxypropion-	$3.1 \times 10^{-3}$
Fumar-	$1.0 \times 10^{-3}$	Propion-	$1.4 \times 10^{-3}$
Glutar-	$4.7 \times 10^{-3}$	Rhodanessig-	$2.6 \times 10^{-3}$
Glykol-	$1.5 \times 10^{-4}$	Thioessig-	$4.7 \times 10^{-4}$
Glyoxal-	$5 \times 10^{-4}$	Thioglykol-	$2.9 \times 10^{-4}$
Itacon-	$1.5 \times 10^{-4}$	Trauben-	$9.7 \times 10^{-4}$
Jodessig-	$7.5 \times 10^{-4}$	Trichloressig- (38°)	$(3 \times 10^{-1})$
Malein-	$1.3 \times 10^{-3}$	Trichlormilch-	$4.6 \times 10^{-3}$
Malon-	$1.6 \times 10^{-3}$	Wein-	$9.7 \times 10^{-4}$
Mesacon-	$8.0 \times 10^{-4}$		

Aromatische Säuren:

Allozimt-	$1.41 \times 10^{-4}$	m-Fluorbenzoe-	$1.4 \times 10^{-4}$
o-Aminobenzoe-	$1.1 \times 10^{-3}$	Gallus-	$3.8 \times 10^{-4}$
m- „	$1.6 \times 10^{-3}$	Hippur-	$2.3 \times 10^{-4}$
p- „	$1.2 \times 10^{-3}$	o-Jodbenzoe-	$1.4 \times 10^{-4}$
o-Aminobenzol-		m- „	$1.6 \times 10^{-3}$
sulfo-	$3.3 \times 10^{-3}$	Mandel-	$4.3 \times 10^{-4}$
m- „	$1.9 \times 10^{-4}$	Mesitylen-	$4.8 \times 10^{-5}$
p- „	$5.8 \times 10^{-4}$	p-Methoxyzimt-	$2.1 \times 10^{-3}$
Anilidoessig-	$3.8 \times 10^{-3}$	o-Nitrobenzoe-	$6.3 \times 10^{-4}$
Anilido-α-propion-	$2.2 \times 10^{-3}$	m- „	$3.4 \times 10^{-4}$
-β- „	$4 \times 10^{-4}$	p- „	$4.0 \times 10^{-4}$
Atropa-	$1.4 \times 10^{-4}$	o-Nitrophenol	$6.8 \times 10^{-4}$
Benzil-	$9.2 \times 10^{-4}$	m- „	$5.3 \times 10^{-3}$
Benzoe- (0°)	$6.0 \times 10^{-3}$	p- „	$6.8 \times 10^{-3}$
(25°)	$6.6 \times 10^{-3}$	o-Oxybenzoe-	$1.0 \times 10^{-3}$
Benzolsulfo-	$(2 \times 10^{-1})$	m- „	$8.5 \times 10^{-3}$
Brenzcatechin (18°)	$3 \times 10^{-1}$	p- „	$2.9 \times 10^{-3}$
o-Brombenzoe-	$1.5 \times 10^{-3}$	Phenol	$1.3 \times 10^{-1}$
m- „	$1.4 \times 10^{-3}$	Phenylessig-	$5.2 \times 10^{-2}$
o-Chlorbenzoe-	$1.3 \times 10^{-4}$	o-Phthal-	$1.2 \times 10^{-3}$
m- „	$1.6 \times 10^{-4}$	m- „	$2.9 \times 10^{-4}$
p- „	$0.9 \times 10^{-3}$	Pikrin- (18°)	$(1.6 \times 10^{-1})$
m-Cyanbenzoe-	$2.0 \times 10^{-3}$	Resorcin (18°)	$3.6 \times 10^{-3}$
α-Dinitrophenol	$8.0 \times 10^{-3}$	Salicylsäure s.	
β- „	$1.7 \times 10^{-4}$	o-Oxybenzoe-	
γ- „	$7 \times 10^{-4}$	säure.	
δ- „	$3.7 \times 10^{-3}$	Sulfanil-	$6.2 \times 10^{-4}$
ε- „	$1.2 \times 10^{-3}$	Terephthal-	$1.5 \times 10^{-4}$
2,3-Dioxybenzoe-	$1.1 \times 10^{-3}$	p-Toluolsulfo-	$(2 \times 10^{-1})$
2,4- „	$5.2 \times 10^{-4}$	Trichlorphenol	$1 \times 10^{-6}$
2,5- „	$5.0 \times 10^{-4}$	2, 4, 6-Trioxy-	
2,6- „	$1.1 \times 10^{-3}$	benzoe- -1	$2.1 \times 10^{-3}$
3,4- „	$5.0 \times 10^{-3}$	Zimt- (0°)	$3.2 \times 10^{-3}$
3,5- „	$8.3 \times 10^{-3}$	(25°)	$3.8 \times 10^{-3}$

Alizyklische Säuren:

Δ 2,4-Dihydrophthal-	$1.6 \times 10^{-4}$	Δ 3,5-Dihydrophthal-	$2.5 \times 10^{-4}$
Δ 2,6- „	$1.7 \times 10^{-4}$	Hexahydrobenzoe-	$1.3 \times 10^{-3}$

Säure	k	Säure	k
Hexahydrophthal- cis .....	$4.4 \times 10^{-4}$	$\beta$ -Naphthalinsulfo- $\alpha$ -Naphthoes- .....	$(2.7 \times 10^{-1})$ $2.0 \times 10^{-1}$
trans .....	$6.2 \times 10^{-4}$	$\beta$ - ,, .....	$6.0 \times 10^{-1}$

**Heterozyklische Säuren:**

Allantoin- .....	$1.2 \times 10^{-9}$	$\alpha$ -Pyridincarbon- -2	$3 \times 10^{-8}$
Alloxan- .....	$2.3 \times 10^{-7}$	$\beta$ - ,, .....	$1.4 \times 10^{-8}$
Barbitur- .....	$1.0 \times 10^{-4}$	$\gamma$ - ,, .....	$1.1 \times 10^{-8}$
Brenzschleim- .....	$7.4 \times 10^{-4}$	Pyrrolcarbon- -2 ..	$4.0 \times 10^{-8}$
China- .....	$9 \times 10^{-6}$	Saccharin- .....	$3.9 \times 10^{-8}$
$\alpha$ -Chinolinicarbon- ..	$1.2 \times 10^{-3}$	$\alpha$ -Thiophen- .....	$3.2 \times 10^{-1}$
Chinolin- .....	$3 \times 10^{-3}$	Viotur- .....	$2.7 \times 10^{-5}$
Harn- .....	$1.5 \times 10^{-8}$	Xanthin- .....	$1.2 \times 10^{-10}$

**Anorganische Basen.**

Base	t° C	k	Base	t° C	k
NH <sup>4</sup> OH ....	0	$1.4 \times 10^{-5}$	N <sup>3</sup> H <sup>5</sup> OH ...	25	$3 \times 10^{-6}$
„ ....	18	$1.75 \times 10^{-5}$	AgOH .....	25	$1.1 \times 10^{-1}$
„ ....	40	$2.0 \times 10^{-5}$	Pb(OH) <sup>2</sup>		
„ ....	100	$1.3 \times 10^{-5}$	(2. Stufe)	25	$3 \times 10^{-3}$
			Zn(OH) <sup>2</sup>		
			(2. Stufe)	25	$1.5 \times 10^{-3}$

**Organische Basen.**

Base	k	Base	k
------	---	------	---

**Allphatische Basen:**

Äthylamin .....	$5.6 \times 10^{-4}$	Propylamin .....	$4.7 \times 10^{-4}$
Äthylendiamin ....	$4.4 \times 10^{-4}$	Tetramethylen- diamin .....	$5.1 \times 10^{-4}$
Diäthylamin .....	$1.3 \times 10^{-3}$	Triäthylamin .....	$6.4 \times 10^{-4}$
Dimethylamin ....	$7.4 \times 10^{-3}$	Trimethylamin ...	$7.4 \times 10^{-3}$
Harnstoff .....	$1.5 \times 10^{-4}$	Trimethylendiamin	$3.5 \times 10^{-4}$
Methylamin .....	$5.0 \times 10^{-4}$		

**Aromatische Basen:**

Äthylanilin (19°) ..	$4 \times 10^{-10}$	Dimethylanilin (18°)	$2.4 \times 10^{-10}$
Anilin (15°) .....	$3 \times 10^{-10}$	o-Phenylendiamin .	$3 \times 10^{-10}$
„ (40°) .....	$7.6 \times 10^{-10}$	Phenylhydrazin(15°)	$1.6 \times 10^{-9}$
Benzylamin .....	$2.4 \times 10^{-6}$		

**Alizyklische und heterozyklische Basen:**

Brucin (15°) .....	$7 \times 10^{-4}$	$\alpha$ -Picolin .....	$3 \times 10^{-5}$
Chinolin .....	$1 \times 10^{-9}$	$\beta$ - ,, .....	$1 \times 10^{-5}$
Chinidin (15°) .....	$2.4 \times 10^{-7}$	$\gamma$ - ,, .....	$1 \times 10^{-5}$
Chinin (15°) .....	$2.2 \times 10^{-7}$	Piperazin .....	$6.4 \times 10^{-3}$
Cinchonidin (15°) ..	$3.7 \times 10^{-7}$	Piperidin .....	$1.6 \times 10^{-3}$
Cinchonin (15°) ...	$1.6 \times 10^{-7}$	Pyrazol .....	$3 \times 10^{-1}$
Cocain .....	$4 \times 10^{-7}$	Pyridin .....	$2.4 \times 10^{-9}$
Coniin .....	$1.3 \times 10^{-13}$	Strychnin .....	$1.4 \times 10^{-7}$
Dimethylpyron ...	$2 \times 10^{-11}$		

Einige der aufgeführten schwachen Säuren können zugleich auch basische Eigenschaften haben, „amphotere Elektrolyte“, wodurch die Dissoziationsverhältnisse komplizierter werden. (Näheres s. in Lehrbüchern.)

### (146) Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten.

Obleich an den Elektroden äquivalente Mengen der Ionen abgeschieden werden, ist doch die Geschwindigkeit, mit der die Ionen nach den Elektroden wandern, verschieden groß (Hittorf). Es sei  $l_k$  die Beweglichkeit des Kations,  $l_a$  die des Anions, dann ist die Summe beider Beweglichkeiten gleich dem Äquivalentleitvermögen bei vollständiger Dissoziation (unendlicher Verdünnung)  $\Lambda_\infty$ .  $l_k + l_a = \Lambda_\infty$ .

Durch genaueste analytische Bestimmung der Konzentrationsunterschiede in den (durch eine unveränderte „neutrale Schicht“ getrennten) Anoden- und Kathodenflüssigkeiten (vor und nach dem Stromdurchgang) und durch Bestimmung der hindurchgeschickten Coulombs kann man nach Hittorf das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Ionen finden.

Sei  $n_a$  der Anteil am Stromtransport, der auf das Anion kommt,  $n_a = \frac{l_a}{l_a + l_k}$ , die anodische „Überführungszahl“, so ist die kathodische  $n_k = \frac{l_k}{l_a + l_k}$  und  $n_a + n_k = 1$ .

$l_a = n_a (l_a + l_k) = n_a \cdot \Lambda_\infty$ ,  $l_k = (1 - n_a) \Lambda_\infty$ . Über die Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration s. u.

#### Anodische Überführungszahlen (meist bei 18°).

$v = 80-100$ .

KCl .....	0-505	KJ .....	0-505	KCH <sup>3</sup> COO .	0-332
NaCl .....	0-605	KBr .....	0-504	NaCH <sup>3</sup> COO .	0-433
LiCl .....	0-670	NaBr .....	0-605	KMnO <sup>4</sup> ....	0-559
NH <sup>4</sup> Cl ....	0-508	NaNO <sup>3</sup> ....	0-629	KOH .....	0-742
RbCl .....	0-515	AgNO <sup>3</sup> ....	0-529	NaOH .....	0-799
CsCl .....	0-508	KClO <sup>3</sup> .....	0-462	HCl .....	0-168
TlCl .....	0-516	AgClO <sup>3</sup> ....	0-505	HNO <sup>3</sup> .....	0-162

$\frac{1}{2}$ MgCl <sup>2</sup> .....	0-615	$\frac{1}{2}$ CdBr <sup>2</sup> ...	0-570	$\frac{1}{2}$ Ti <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ...	0-521
$\frac{1}{2}$ MnCl <sup>2</sup> .....	0-618	$\frac{1}{2}$ CdJ <sup>2</sup> ....	0-558	$\frac{1}{2}$ ZnSO <sup>4</sup> ...	0-65
$\frac{1}{2}$ CaCl <sup>2</sup> .....	0-553	$\frac{1}{2}$ Ca(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ..	0-55	$\frac{1}{2}$ CdSO <sup>4</sup> ...	0-613
$\frac{1}{2}$ BaCl <sup>2</sup> .....	0-55	$\frac{1}{2}$ Pb(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ..	0-513	$\frac{1}{2}$ CaSO <sup>4</sup> ...	0-56
$\frac{1}{2}$ SrCl <sup>2</sup> .....	0-56	$\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ...	0-179	$\frac{1}{2}$ MgSO <sup>4</sup> ...	0-614
$\frac{1}{2}$ CuCl <sup>2</sup> .....	0-60	$\frac{1}{2}$ K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ...	0-506	$\frac{1}{2}$ CuSO <sup>4</sup> ...	0-63
$\frac{1}{2}$ CoCl <sup>2</sup> .....	0-59	$\frac{1}{2}$ Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ...	0-609	$\frac{1}{2}$ K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> ...	0-435
$\frac{1}{2}$ ZnCl <sup>2</sup> .....	0-60	$\frac{1}{2}$ Ag <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ...	0-554	$\frac{1}{2}$ Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> ..	0-590
$\frac{1}{2}$ CdCl <sup>2</sup> .....	0-569				

In konzentrierten Lösungen findet man meist andere Überführungszahlen. Die in obige Tabelle aufgenommenen Daten sind bei den binären Elektrolyten höchstwahrscheinlich die von weiterer Verdünnung unabhängigen Endwerte. Die Konzentrationsabhängigkeit geht aus folgenden Beispielen hervor:

LiCl	.....	18°	0·25	n. 0·700	0·125	n. 0·688	0·0625	n. 0·684
HCl	.....	18°	0·98	„ 0·155	0·10	„ 0·161	0·01	„ 0·168
$\frac{1}{2}$ BaCl <sup>2</sup>	..	18°	0·80	„ 0·617	0·20	„ 0·592	0·02	„ 0·548
$\frac{1}{2}$ CdJ <sup>2</sup>	..	18°	0·50	„ 1·003	0·25	„ 0·925	0·16	„ 0·777
$\frac{1}{2}$ CdJ <sup>2</sup>	..	18°	0·082	„ 0·657	0·04	„ 0·593	0·01	„ 0·558

Beim CdJ<sup>2</sup> ist der Grund der starken Veränderlichkeit ein besonderer: das Salz neigt zu Autokomplexbildung Cd<sup>2+</sup>J<sup>2-</sup>, Cd<sup>2+</sup>J<sup>2-</sup>. Dissoziiert ein Doppelmolekül nach dem Schema Cd<sup>2+</sup>J<sup>2-</sup> → Cd + CdJ<sup>2</sup> so wandert ebensoviel Cd als Cd<sup>++</sup> zur Kathode, wie Cd in dem Komplexion zur Anode wandert, das Cd trägt also scheinbar zum Elektrizitätstransport nicht bei, und die Überführungszahl des Anions J ist 1·000. Mit steigender Verdünnung zerfallen die Autokomplexe und die Überführungszahl wird immer normaler.

Ähnlich bei CdSO<sup>4</sup>.

$\frac{1}{2}$  CdSO<sup>4</sup> 18° 2·0 n 0·746, 1·0 n 0·706, 0·25 n 0·659, 0·06 n 0·628, 0·016—0·008 n 0·613.

Sind die Veränderungen der Überführungszahlen nicht so stark, so dürfte die verschiedene Hydratation der Ionen (s. u.) der Hauptgrund der Veränderlichkeit sein.

Auch für Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten sei auf die neue kritische Zusammenstellung von Walden hingewiesen.

Mit steigender Temperatur nähern sich die Überführungszahlen (mehr oder weniger asymptotisch) der Grenzzahl 0·500. Beispiele (verdünnte Lösungen):

KCl	.....	0°	0·509	18°	0·506	30°	0·502	—	—
NaCl	.....	„	0·612	„	0·605	„	0·596	97°	0·547
NH <sup>4</sup> Cl	.....	„	0·511	„	0·508	„	0·505	—	—
AgNO <sup>3</sup>	.....	„	—	„	0·529	„	0·518	—	—
Ag · CH <sup>3</sup> COO	.....	—	—	24	0·413	50	0·412	96	0·438
HCl	.....	„	0·154	18	0·168	30	0·182	—	—
$\frac{1}{2}$ BaCl <sup>2</sup>	.....	10	0·559	—	—	50	0·525	97	0·515
$\frac{1}{2}$ CdCl <sup>2</sup>	.....	—	—	22	0·568	—	—	96	0·473

Kennt man bei ein und derselben Temperatur die von der Konzentration unabhängige Überführungszahl in sehr verdünnten Lösungen und das molekulare Leitvermögen bei unendlich großer Verdünnung (durch Extrapolation aus den Werten für  $v = 1000$ —5000 erhalten), so kann man durch Kombination die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen finden; denn  $\Lambda_{\infty} \cdot n_a = l_a$  und  $\Lambda_{\infty} (1 - n_a) = l_k$ . Durch Kombination der sichersten Daten hat Kohlrausch (für 18°) folgende Werte abgeleitet: Ionenbeweglichkeiten und ihr Temperaturkoeffizient.

H'	315	1.54 % pro°	CH <sup>+</sup> COO'	35	2.38 % pro°
Li'	33.4	2.65	NO <sup>+</sup>	61.7	2.05
Na'	43.5	2.44	OH'	174	1.80
K'	64.6	2.17	1/2 (Mg <sup>++</sup> )	45	2.56
Rb'	67.5	2.14	1/2 (Zn <sup>++</sup> )	46	2.54
Cs'	68	2.12	1/2 (Cu <sup>++</sup> )	46	—
Ag'	54.3	2.29	1/2 (Cd <sup>++</sup> )	46	2.45
Tl'	66.0	2.15	1/2 (Ca <sup>++</sup> )	51	2.47
NH <sup>4+</sup>	64	2.22	1/2 (Sr <sup>++</sup> )	51	2.47
F'	46.6	2.38	1/2 (Ba <sup>++</sup> )	55	2.39
Cl'	65.5	2.16	1/2 (Pb <sup>++</sup> )	61	2.40
Br'	67.0	2.15	1/2 (Ra <sup>++</sup> )	58	2.39
J'	66.5	2.16	1/2 (C <sup>3+</sup> O <sup>4-</sup> )	63	2.31
SCN'	56.6	2.21	1/2 (CrO <sup>4-</sup> )	72	—
ClO <sup>3+</sup>	55.0	2.15	1/2 (SO <sup>4-</sup> )	68	2.27
JO <sup>3+</sup>	33.9	2.34			

Ionenbeweglichkeiten bei 25° nach Drucker: H' 340, K' 73.8, Na' 50.5, Ag' 62.5, OH' 196, NO<sup>+</sup> 196, ClO<sup>3+</sup> 65.0, Cl' 75.2, 1/2(SO<sup>4-</sup>) 77, CH<sup>+</sup>COO' 37.

Ionenbeweglichkeit in „schwerem“ Wasser: <sup>2</sup>H' 213.7, K' 54.5, Cl' 55.3.

Es ist auffallend, daß z. B. in der Alkalireihe das leichteste Ion Li' die kleinste Beweglichkeit hat, Cs' die größte; die Reihen der Halogene und Erdalkalimetalle zeigen keine periodische Regelmäßigkeit, H' und OH' fallen ganz aus dem Rahmen.

Man nimmt an, daß die Ionen verschieden stark hydratisiert sind, H' und OH' fast gar nicht, Li' und Na' stärker als K', Rb' und Cs' und so fort. Die Hypothese ist nicht ad hoc aufgestellt, sondern durch Beobachtungen aller Art (Kryoskopie, Farbänderungen in Lösungen) wohl gestützt. Man hat durch komplizierte Überführungsversuche, bei denen den Salzlösungen eine nichtleitende Substanz zugesetzt war, direkt nachweisen können, daß das Wasser an der Wanderung teilnimmt, während der zugesetzte Nichtleitervollständig ruhte. Der Temperaturkoeffizient der meisten Ionenbeweglichkeiten ist gleich dem Temperaturkoeffizienten der Inneren Reibung des Wassers, was darauf hindeutet, daß bei der Bewegung der Ionen sich Wasser an Wasser reibt: Hydratwasser an Lösungswasser. Aus dem abweichenden Wert für H' und OH' folgt, daß dort andere Verhältnisse, d. h. keine oder geringe Hydratation vorliegt.

Schichtet man eine verdünnte KMnO<sup>4</sup>-Lösung in einem U-Rohr unter eine ungefärbte Lösung eines K-Salzes von gleicher Konzentration, z. B. KNO<sup>3</sup>, so kann man aus der Verschiebung der Grenzschicht direkt ableiten, welchen Weg das MnO<sup>4-</sup>-Ion pro Sekunde zurücklegt, wenn der Spannungsabfall pro cm 1 Volt ist; so mißt man die „Wanderungsgeschwindigkeit“ des MnO<sup>4-</sup> (ca. 0.00058 cm/Volt bei 20°). Mit der Ladung 96494 Coul. multipliziert, ergibt diese Zahl die „Beweglichkeit“ des MnO<sup>4-</sup> (ca. 50—60).

Sind u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, ε ihre Ladung, η die Normalität der Lösung (Äquivalente pro cm<sup>3</sup>),

$\alpha$  der Dissoziationsgrad, so ist  $x = \eta \cdot \alpha \cdot \varepsilon \cdot (u + v) = \text{Ionenkonzentration} \times \text{Ladung} \times \text{Summe der Beweglichkeiten} = \eta \cdot \alpha \cdot (l_a + l_k)$ .

Da  $l_a + l_k = \Lambda_\infty$  und  $\Lambda = \frac{x}{\eta}$  ist, erhält man die früher abgeleitete und verwendete Gleichung  $\Lambda = \alpha \cdot \Lambda_\infty$ .

### (147) Dielektrizitätskonstante. (Kpl. 1937.)

Die Kapazität (C) eines Kondensators ist abhängig von Fläche (F) und Abstand (d) der Kondensatorplatten und von dem zwischen den Platten befindlichen Material (Dielektrikum). Für einen Kondensator mit Kreisplatten vom Radius a und dem Abstand d gilt:  $C_0 = F/4 \pi d = a^2/4 d$ , wenn der Plattenzwischenraum luftleer ist. Bringt man zwischen die Platten ein anderes Dielektrikum, so wird  $C = \varepsilon C_0$ . Die für die Kapazität bestimmende Materialkonstante  $\varepsilon$  wird Dielektrizitätskonstante (DK =  $\varepsilon$ ) oder spezifische induktive Kapazität genannt. Allgemein setzt man für den luftleeren Raum  $DK = \varepsilon = 1$  und bezieht hierauf die DKK aller anderen Dielektrika. Da die DK von Luft (1 atm) nur sehr gering ist ( $\varepsilon = 1,0006$ , s. Tabelle), so kann man auch ohne großen Fehler die Kapazität des luftgefüllten Kondensators  $C = C_0$  setzen, jedoch nur für flüssige und feste Stoffe, deren DK relativ groß ist.

Zwischen Kapazität C, Ladung (Elektrizitätsmenge E) und Potential P eines Kondensators besteht die Beziehung

$$E = C P = \varepsilon C_0 P. \quad (1)$$

Bei gleichbleibender Ladung, aber wechselndem Dielektrikum wird das Potential also  $P = E/\varepsilon C_0$ , d. h. umgekehrt proportional  $\varepsilon$  vermindert, während bei konstantem Potential die aufgenommene Ladung proportional  $\varepsilon$  ansteigt.

Unter Berücksichtigung des Dielektrikums erhält das Coulombsche Gesetz die Form

$$\text{Kraft} = E_1 \cdot E_2 / \varepsilon r^2. \quad (2)$$

Mit wachsendem  $\varepsilon$  vermindert sich also die anziehende Kraft zwischen positiver und negativer Elektrizitätsladung (s. unten). Die DK steht nach der elektromagnetischen Lichttheorie mit der Brechungszahl n des Dielektrikums im Zusammenhang; nach Maxwell gilt

$$n^2 = \varepsilon, \quad (3)$$

jedoch nur für lange, nicht absorbierbare Wellen. Einige Beispiele zeigen die Brauchbarkeit der Formel (3).

Für die Messung der DK stehen zahlreiche Verfahren zur Verfügung, deren wichtigste Kapazitätsmessungen zur Grundlage haben. Man vergleicht die Kapazitäten des mit Luft (Vakuum) und des mit dem zu messenden Dielektrikum gefüllten

Benzol <sup>1)</sup>	CS <sub>2</sub>	Hexan	Ni(CO) <sub>4</sub>
n = 1.495	1.617	1.375	1.45
n <sup>2</sup> = 2.23	2.61	1.89	2.1
$\varepsilon = 2.26$	2.63	1.88	2.2

<sup>1)</sup> Für äußerstes sichtbares Rot.

Kondensators und berechnet  $\epsilon = C/C_0$ . Zur Vergleichung von Kapazitäten benutzt man ähnlich wie bei der Ermittlung von Elektrolytwiderständen, eine Brückenschaltung (vgl. S. 492), die in zwei Zweigen an Stelle der Widerstände Kondensatoren enthält. Die Anordnung läßt sich vielfach abändern und den besonderen Verhältnissen (Leitvermögen des Dielektrikums!) anpassen.

Andererseits läßt sich die Messung der Kapazitäten auch durch schnelle elektrische Schwingungen in Schwingungskreisen durchführen. Die Schwingungen werden durch „Röhrensender“ erzeugt. Beim „Schwebungsverfahren“ werden Wellen mittlerer Frequenz, beim „Resonanzverfahren“ Ultrakurzwellen benutzt. Eine Beschreibung der Schaltungen und Arbeitsweisen findet man in Chem.-Kal. 1934, III, 512—513 und 1935, III, 515.

Ein anderer Weg zur Ermittlung der DK geht von der oben erwähnten Beziehung  $n^2 = \epsilon$  aus. Es ist  $n$  (Brechungsahl) = Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Welle in Luft ( $v_{\text{ak}}$ )  $v$  und im Dielektrikum  $v_1$ , also  $n = v_0/v_1 = \lambda_0/\lambda_1$  ( $\lambda$  = Wellenlänge,  $\nu$  = Frequenz). Bestimmt man nun  $\lambda_0$  (in Luft) und  $\lambda_1$  (in dem zu untersuchenden Medium) mit Schwingungen derselben Frequenz ( $\nu_0 = \nu_1$ ), so wird  $n = \lambda_0/\lambda_1$  und damit ist  $\epsilon (= n^2)$  zu bestimmen.

Die DK ist abhängig vom Aggregatzustand und der Temperatur, bei Gasen vom Druck, bei Kristallen von der Richtung des elektrischen Feldes zu den Achsen, bei Gemischen von der Konzentration. Wenn zur Messung elektrische Schwingungen benutzt werden, so ergibt sich vielfach eine Abhängigkeit von deren Frequenz. Auch ein Magnetfeld sowie korpuskulare und Wellenstrahlen können DK beeinflussen.

Die DK hat neuerdings auch für die Behandlung chemischer Fragen erhebliche Bedeutung erlangt. Wenn man das Ionenpaar eines Salzes mit dem zwischengelagerten Lösungsmittel als Kondensator betrachtet, so muß die DK des Lösungsmittels für dessen „dissoziierende Kraft“ von Bedeutung sein. In der Tat besteht ein solcher Zusammenhang: Wasser ( $\epsilon = 80$ ) ist eine der am stärksten dissoziierenden Flüssigkeiten, weit weniger wirkt Methylalkohol ( $\epsilon = 35,4$ ) und noch weniger Äthylalkohol ( $\epsilon = 27,8$ ). Cyanwasserstoff ( $\epsilon = \sim 95$ ), Acetamid ( $\epsilon = 59$ ), Nitrile ( $\epsilon = 39$ ) haben ihrem hohen  $\epsilon$ -Wert entsprechend, ein großes Dissoziationsvermögen, während zahlreiche organische Kohlenwasserstoffe mit kleiner DK gar nicht dissoziierend wirken. Strenge Proportionalität besteht allerdings nicht. — Sehr wichtig ist die DK zur Ermittlung der Dipolmomente oder der Polarisation von Molekeln. Die hier bestehenden Beziehungen werden ausführlich im Abschnitt „Molekeln mit Dipolstruktur“ besprochen (S. 510).

Aus den zahlreichen Messungen von DKK wird in der folgenden Tabelle nur eine Auswahl von typischen und technisch wichtigen Stoffen gebracht. Wenn die DK von der Länge der zur Messung benutzten elektrischen Wellen abhängt, so sind die Werte für sehr lange Wellen aufgenommen. Die Zahlen gelten meist für 15—20°.

### **Feste anorganische Verbindungen**

(geordnet nach dem periodischen System).

	DK		DK		DK
H <sub>2</sub> O (Eis) <sup>1)</sup> ..	3·2	AgCl.....	12·3	TlCl.....	31·1
„ „ <sup>2)</sup> ..	16	MgO.....	8·2	Anatas  .....	48
NaF.....	6·9	MgCO <sub>3</sub> .....	8·1	Rutil  .....	89
NaCl.....	5·8	CaF <sub>2</sub> .....	6·9	„   .....	173
NaNO <sub>3</sub> .....	5·2	CaCO <sub>3</sub> .....	9·8	PbCl <sub>2</sub> .....	33·2
KCl.....	4·8	BaSO <sub>4</sub> .....	11·4	PbSO <sub>4</sub> .....	16·1
KNO <sub>3</sub> .....	4·5	ZnS <sup>3)</sup> .....	7·9	ThO <sub>2</sub> .....	10·6
CuCl.....	10·0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	7·7	Schwefel....	2—4

<sup>1)</sup> Bei — 18°, λ = 50 m. <sup>2)</sup> Bei — 20°, λ = 10<sup>5</sup> m. <sup>3)</sup> Blende.

### **Flüssige anorganische Verbindungen**

(in Klammern: Temperatur).

	DK		DK
H <sub>2</sub> O (0°) <sup>1)</sup> .....	88	PCl <sub>3</sub> (20°).....	4·7
„ (20°).....	80·5	SbCl <sub>3</sub> (75°).....	33·2
„ (40°).....	73·4	S (118°).....	3·52
„ (50°).....	70·5	SO <sub>3</sub> , fl. (21°).....	3·6
H <sub>2</sub> O <sup>2</sup> ( 10%, 0°).....	101	SO <sup>2</sup> H <sup>2</sup> (20°).....	> 84
„ ( 37%, 0°).....	119	SO <sup>2</sup> Cl <sub>2</sub> (21°).....	10
„ (100%, 0°).....	93·7	Br (17°).....	3·2
SiCl <sub>4</sub> (16°).....	2·4	J (118°).....	11·1
SnCl <sub>4</sub> (22°).....	3·2	Fe(CO) <sub>5</sub> .....	2·6
N <sup>2</sup> H <sub>4</sub> (25°).....	58·5	Ni(CO) <sub>4</sub> .....	2·2
P, fl. (50°).....	4·05		

<sup>1)</sup> DK von schwerem Wasser ist ~ 2% kleiner.

### **Organische Verbindungen**

(meist flüssig).

#### **Acyklische (aliphatische) Reihe.**

##### **Kohlenwasserstoffe.**

	DK
n-Hexan.....	1·87
n-Octan.....	1·94
n-Decan.....	1·97
n-Amylen.....	2·20
Diamylen.....	2·42

##### **Halogenverbindungen.**

Methyljodid.....	7·1
Äthylchlorid.....	6·2
Äthylbromid.....	9·5
Äthyljodid.....	7·4
Methylenjodid.....	5·5
Äthylenchlorid.....	10·4
Äthylidenchlorid.....	10·9
Chloroform.....	4·8
Tetrachloräthylen, C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> .....	2·5
Tetrachlorkohlenstoff ..	2·23

#### **Nitro- und Amidverbindungen.**

	DK
Nitromethan.....	39·4
Tetranitromethan.....	2·1
Nitroäthan.....	29·5
Methylamin.....	~10
Äthylamin.....	6·2
Diäthylamin.....	3·6
Trimethylamin.....	3·0
Triäthylamin.....	3·2

#### **Alkohole, Äther.**

Methylalkohol.....	35·4
Äthylalkohol.....	27·8
n-Propylalkohol.....	22·5
i-Propylalkohol.....	26
n-Butylalkohol.....	19·2
i-Butylalkohol.....	18·8
Amylalkohol.....	16·7
Allylalkohol.....	21·6

	DK
Glykol .....	41·2
Glycerin .....	50
Äthyläther .....	4·37

**Mercaptane, Sulfide.**

Äthylmercaptan .....	8·0
Dimethylsulfid .....	6·2
Diäthylsulfid .....	7·2
Diäthyldisulfid .....	15·6
Allylsulfid .....	4·9
Schwefelkohlenstoff ...	2·62

**Aldehyde, Ketone.**

Acetaldehyd .....	15
Äthylenoxyd .....	14
Acetal .....	3·5
Chloral .....	6·7
Aceton .....	21·5
Methyläthylketon .....	18
Diäthylketon .....	17
Acetylaceton .....	23
Mesityloxyd .....	15

**Säuren und Substitutionsprodukte.**

Ameisensäure .....	58·5
Essigsäure .....	9·7
Essigsäureanhydrid ...	20·5
Propionsäure .....	3·2
n-Buttersäure .....	3·0
i-Buttersäure .....	2·6
Chloressigsäure .....	20
Dichloressigsäure .....	8·2
Trichloressigsäure .....	4·6
Cyannessigsäure .....	33·4
Thioessigsäure .....	12·8
Acetylchlorid .....	15·9
Formamid .....	>84
Acetamid, fl. (77°) ...	59
Blausäure .....	~95
Acetonitril .....	38·8
Propionitril .....	27·7

**Ester.**

Methylformiat .....	8·4
Äthylformiat .....	9·1
Methylacetat .....	8·0
Äthylacetat .....	6·1
Amylacetat .....	4·8
Äthylpropionat .....	5·6

**Isocyklische Reihe.**

**Kohlenwasserstoffe.**

	DK
Benzol .....	2·28
Toluol .....	2·37
o-Xylol .....	2·57
m-Xylol .....	2·38
Äthylbenzol .....	2·42
Mesitylen .....	2·30
Pseudocumol .....	2·40
Cymol .....	2·25
Naphthalin, fest .....	2·7
Tetralin .....	2·66
Cyclohexan .....	2·06

**Halogen-, Nitro-, Amidoderivate.**

Chlorbenzol .....	5·61
α-Bromnaphthalin .....	5·2
Nitrobenzol .....	35
Anilin .....	7·0
o-Toluidin .....	5·93
m-Toluidin .....	5·95
p-Toluidin .....	~3·0
Benzylamin .....	4·6
Benzonitrit .....	26·5

**Alkohole.**

Phenol .....	9·7
Resorcin .....	3·2
Benzylalkohol .....	13

**Aldehyde, Ketone, Ester.**

Benzaldehyd .....	18
Acetophenon .....	18
Benzophenon, fl. ....	13·3
Benzophenon, fest ...	3
Methylbenzoat .....	6·6
Äthylbenzoat .....	6·0
Äthylsalicylat .....	8·4

**Heterocyklische Reihe**

Thiophen .....	2·8
Pyridin .....	12·4
Chinolin .....	8·8
Piperidin .....	5·8
Furfurol .....	41·7

**Werkstoffe**

<i>Anorganisch, fest.</i>				DK
		DK		
Glas .....	5—9	Paraffin .....	2·1—2·2	
Porzellan .....	5·7—6·8	Bienenwachs .....	4·75	
Glimmer .....	7·1—7·7	Cellulose .....	6·7	
Quarzglas .....	3·8—4	Hölzer .....	2·0—2·5	
Marmor .....	8·3	Fiber .....	3—4	
Schiefer .....	6·6—7·4	Preßspan .....	2—3	
		Pertinax .....	4	
		Cellon .....	4	
		Celluloid .....	4	
		Galalith .....	10	
<i>Organisch, fest.</i>		<i>Organisch, flüssig.</i>		
Elfenbein .....	6·9	Petroleum .....	2·1	
Siegellack .....	~5	Paraffinöl .....	2·1	
Ebonit .....	2·6	Leinöl .....	3·35	
Kautschuk, roh .....	2·2	Olivenöl .....	3·0	
Schellack .....	3·1	Ricinusöl .....	4·7	
Bernstein .....	2·8	Terpentinöl .....	2·3	
Kolophonium .....	2·5			
Asphalt .....	2·7			
Erdwachs, roh .....	2·2			

**Gase**

(meist bei 0°; mittlere Werte).

	DK		DK
Helium .....	1·000071	Stickstoff .....	1·000581
Wasserstoff .....	1·000265	Ammoniak .....	1·00718
Wasser <sup>1)</sup> .....	1·00705	Stickoxydul .....	1·001060
Kohlenoxyd .....	1·000634	Stickoxyd .....	1·000592
Kohlendioxyd .....	1·000934	Sauerstoff .....	1·000518
Schwefelkohlenstoff ..	1·002900	Luft .....	1·000572

**(148) Molekeln mit Dipolstruktur.**

Von Prof. Dr. H. Falkenhagen, Dresden.

**a) Polare Struktur neutraler Molekeln.**

Für die Eigenschaften elektrolytischer Lösungen sind bekanntlich die Ionen von größter Wichtigkeit<sup>1)</sup>. Haben wir es indessen mit neutralen Molekeln zu tun, so ist die einfachste elektrische Größe das Dipolmoment; dies ist dadurch charakterisiert, daß der elektrische Schwerpunkt der positiven Ladungen in der Molekel nicht mit dem elektrischen Schwerpunkt der negativen Ladungen zusammenfällt, sondern um eine Strecke *l* von letzterem entfernt gelegen ist. Nennt man die Summe der positiven<sup>2)</sup> Ladungen *e*, so ist der Absolutwert des Dipolmomentes gegeben durch

$$m = e l . \quad (1)$$

<sup>1)</sup> Bei 145°.

<sup>2)</sup> S. „Moderne Theorien der Elektrolyte“ S. 470.

<sup>3)</sup> Die Summe der negativen Ladungen ist wegen der Neutralitätsbedingung — *e*.

Natürlich besitzt dieses elektrische Moment  $m$  Vektorcharakter); es ist also nicht nur durch eine Größe, sondern auch durch eine Richtung bestimmt. Das elektrische Moment ist demzufolge als ein Pfeil von bestimmter Größe zu denken, wobei die Pfeilspitze konventioneller Weise nach der positiven Ladung zeigt (vgl. Fig. 1). Es ist von vornherein zu erwarten, daß das elektrische Moment einer Molekel von der Größenordnung  $10^{-18}$  e. s. E. sein muß; denn  $e$  besitzt die Größenordnung  $5 \times 10^{-19}$  e. s. E. und  $l$  hat die Größenordnung einer Atom- oder Molekeldimension, d. h.  $10^{-8}$  cm.

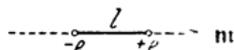


Fig. 1.

P. Debye entdeckte auf Grund eines merkwürdigen und früher vollkommen unverständlichen Verhaltens der Dielektrizitätskonstanten gewisser Gase im Jahre 1912, daß viele Molekeln wie z. B.  $H^2O$ ,  $NH^3$ ,  $HCl$ ,  $SO^2$  feste Dipole von der genannten Größenordnung besitzen. Wir nennen mit Debye solche Molekeln polare Molekeln. Diese Definition soll ganz unabhängig davon sein, ob die Molekeln bei einer möglichen Dissoziation in Ionen oder neutrale Teile zerfallen. Die Größe des Dipolmomentes ist nach Debye ein Maß für die Polarität der Molekel. Ganz analog, wie man die paramagnetischen Eigenheiten von Stoffen durch die Annahme von Molekeln, die ein permanentes magnetisches Moment tragen, erklärt, existieren auch neutrale Molekeln mit permanenten elektrischen Momenten.

### b) Methoden zur Ermittlung des Dipolmoments polarer Molekeln <sup>2)</sup>.

Es möge zunächst der Einfachheit halber ein Gas vorausgesetzt werden. In diesem Falle können wir von den gegenseitigen Wirkungen der Molekeln absehen. Die Zahl der Gasmolekeln im  $cm^3$  betrage  $n$ . Die gesamte *Polarisation*  $\mathfrak{J}$ , d. h. *das elektrische Moment der Volumeneinheit* des Gases setzt sich dann aus zwei Anteilen  $\mathfrak{J}_0$  und  $\mathfrak{J}_1$  zusammen. Zunächst wird sich unter der Einwirkung einer elektrischen Feldstärke  $\mathfrak{E}$  die Elektrizität in der Molekel in der Weise abändern, daß diese ein elektrisches Moment  $m_0$  annimmt;  $m_0$  beruht auf der Deformierung der elektrischen Ladungsverteilung in der Molekel und ist proportional der elektrischen Feldstärke also gleich  $\alpha_0 \mathfrak{E}$ , da Sättigungserscheinungen im gewöhnlichen Falle nicht in Frage kommen (vgl. Fig. 2).  $\alpha_0$  ist eine Molekular-konstante und heißt die *Polarisierbarkeit* der Molekel. Der dieser

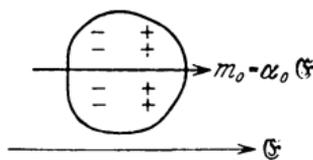


Fig. 2.

<sup>1)</sup> Wir bezeichnen es daher mit dem deutschen Buchstaben  $m$ .

<sup>2)</sup> Die Methoden I und II sind zuerst von P. Debye angeregt worden. M. Jona hat I im Jahre 1919 und L. Lange hat II im Jahre 1918 zum ersten Mal benutzt. I und II sind dann später von zahlreichen Forschern erneut angewandt worden.

Deformation entsprechende Anteil der Polarisation  $\mathfrak{J}_0$  wird folglich

$$\mathfrak{J}_0 = n \alpha_0 \mathfrak{E}. \quad (2)$$

Zweitens werden auch die permanenten Dipole der Molekeln zur Gesamtpolarisation beitragen. Jede Dipolmolekel wird bestrebt sein, ihre Achse in die Richtung des äußeren Feldes  $\mathfrak{E}$  zu stellen. Indessen können sich nicht sämtliche Dipolachsen dem Feld parallelstellen, da die Temperaturbewegung diese Einstellung zu verhindern sucht. In Wahrheit stellt sich ein Temperaturgleichgewicht für die Verteilung der Dipole her, welche durch das Maxwell-Boltzmannsche Prinzip geregelt wird. Die Statistik ergibt für das mittlere Moment einer Molekel  $m_1 = \frac{\mu^2}{3 k T} \mathfrak{E}$ . Hierin ist  $\mu$  die Größe

des Momentes,  $k = 1.37 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$  und  $T$  die absolute Temperatur.

Der Orientierungsanteil des elektrischen Momentes der Volumeneinheit  $\mathfrak{J}_1$ , der eine Folge der Einstellungstendenz der gesamten Molekel ist, wird demzufolge<sup>1)</sup>

$$\mathfrak{J}_1 = n \frac{\mu^2}{3 k T} \mathfrak{E}. \quad (3)$$

Die gesamte Polarisation des Dipolgases wird folglich

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{J}_0 + \mathfrak{J}_1 = n \mathfrak{E} \left( \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3 k T} \right). \quad (4)$$

Nun ist nach der Maxwell'schen Theorie der Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldstärke  $\mathfrak{E}$  und der Polarisation  $\mathfrak{J}$  für

isotrope Medien gegeben durch  $\mathfrak{J} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \mathfrak{E}$ , wenn wir die Dielektrizitätskonstante des Gases mit  $\epsilon$  bezeichnen. Führen wir diese

Beziehung in (4) ein, und multiplizieren wir den Ausdruck mit  $\frac{M}{\rho}$  ( $\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Dichte}}$ ), so entsteht, wenn wir noch die Loschmidt'sche Zahl pro Mol.  $N = 6.06 \cdot 10^{23}$  setzen:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{3} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N}{3} \left( \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3 k T} \right). \quad (5)$$

Man nennt  $P$  die Molekularpolarisation.

Für verdünnte Lösungen von polaren Molekeln in einem nicht polaren Lösungsmittel ist es möglich, diese Beziehung (5) zu verallgemeinern. In diesem Falle können die gegenseitigen Wirkungen der Molekeln durch ein homogenes Zusatzfeld von der Intensität  $\frac{4\pi}{3} \mathfrak{J}$  ersetzt werden. Führt man daher in (3) und (4) an Stelle

<sup>1)</sup> Die Heisenberg-Schrödingersche Quantenmechanik führt nach Mensing und Pauli, de Kronig und Manneback ebenfalls zu (3). Vgl. besonders die Monographie von van Vleck, Theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford 1932.

von  $\mathcal{E}: \mathcal{E} + \frac{4\pi}{3} \mathcal{J}$  ein, so entsteht die Clausius-Mosottische Relation<sup>1)</sup>

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N \left( \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = P_0 + P_1 = a + \frac{b}{T}. \quad (6)$$

Eine erste Methode zur Bestimmung der Polarität besteht nun im folgenden.

I. In (6) ist der Deformierungsanteil  $P_0 = a$  der Molekularpolarisation von der Temperatur unabhängig, während der Orientierungsanteil  $P_1 = \frac{b}{T}$  umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ist. Mißt man also die Molekularpolarisation  $P$  bei verschiedenen Temperaturen und trägt  $P$  als Funktion von  $\frac{1}{T}$  auf, so liefert die Neigung dieser Geraden direkt  $b$  und damit nach (6) das Moment  $\mu$  der Molekel; der Abschnitt auf der Ordinatenachse ergibt  $a = P_0$ . Diese Methode wurde von zahlreichen Forschern angewandt. Tatsächlich erfüllen Dipolgase die Beziehung (5 bzw. 6) recht gut.

Eine weitere Methode zur Bestimmung von Dipolmomenten besteht im folgenden.

II. Würde es möglich sein,  $P_0$  allein zu messen, so würde das Moment  $\mu$  nach (6) bestimmt sein zu

$$\mu = \sqrt{(P - P_0) T} \sqrt{\frac{9k}{4\pi N}} = 0,0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P - P_0) T}. \quad (7)$$

Wie wir später sehen werden<sup>2)</sup>, bleibt im Falle hoher Frequenzen bei Flüssigkeiten und Gasen der Orientierungseffekt aus. Damit ergibt sich  $P_0$ , wenn wir an Stelle von  $\varepsilon$  das Quadrat des Brechungsindex  $n^2$  setzen<sup>3)</sup>. Die Methode II wurde sowohl auf Gase als auch auf verdünnte Lösungen angewandt. Sie ist praktisch sehr einfach und daher in zahllosen Arbeiten benutzt worden<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Es muß besonders bemerkt werden, daß es nicht erlaubt ist, diese Beziehung (6) auf Dipolflüssigkeiten anzuwenden. Die Ableitung einer hierfür gültigen Beziehung ist ein überaus schwieriges und noch nicht gelöstes Problem. Bei den Messungen ist daher besonderes Gewicht darauf zu legen, daß der mittlere Abstand zwischen den Molekeln genügend groß ist.

<sup>2)</sup> Vgl. d) S. 517.

<sup>3)</sup> In Wirklichkeit ist  $P_0$  eine von der Molekularrefraktion verschiedene Größe. Eine Extrapolation der Molekularrefraktion auf die Frequenz Null unter Benutzung einer Dispersionsformel ist nicht möglich, da polare Molekeln im ultravioletten und ultraroten Gebiet Absorption zeigen. Praktisch ist der genannte Fehler in sehr vielen Fällen zu vernachlässigen. Daher ergibt die Berechnung von  $P_0$  mit Hilfe der Molekularrefraktion meist eine sehr gute Approximation. Es ist ratsam,  $P_0$  stets auf die Na D-Linie zu beziehen. Errera bestimmt  $P_0$  aus der Dielektrizitätskonstanten der festen Substanz; dabei ist angenommen, daß hier der Orientierungsanteil der Dipole in Fortfall kommt.

<sup>4)</sup> Auf einige interessante Ergebnisse im Zusammenhang mit der chemischen Konstitution kommen wir in c zurück. Die Methode II ist kürzlich wesentlich verbessert worden (vgl. G. Rösseler, Dissertation Köln 1936).

III. Die Methoden I und II versagen vielfach dann, wenn sich die Stoffe im dipolfreien Lösungsmittel z. B. Benzol nicht mehr lösen oder sich auch nicht in Dampfform von genügender Dichte überführen lassen. In diesem Falle benutzt man die Molekularstrahlmethode, die dem Stern-Gerlachschen Versuch der Ablenkung eines Atomstrahls in einem inhomogenen Magnetfeld entspricht. Während jedoch beim letzteren diskrete Strahlen auftreten, die den verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten des Atoms entsprechen, tritt im elektrischen Analogiefalle nur eine beiderseitige Verbreiterung des Strahls auf. Der Grund hierfür ist, daß praktisch alle Rotationsgeschwindigkeiten, d. h. alle Stellungen der Dipole im Feld vorkommen; denn bei mittleren Temperaturen sind die Rotationsquantenzahlen schon recht hoch. Die Molekularstrahlmethode ist später von Wrede, Estermann und Wohlwill benutzt worden. Es ist bisher noch nicht gelungen, die Intensitätsverteilung im abgelenkten Strahl genau zu messen; eine quantitative Bestimmung des Dipolmomentes ist daher noch nicht möglich. Indessen gestattet die Methode eine Entscheidung für oder gegen die Polarität und auch eine Festlegung der Größenordnung, für welche die Strahlverbreiterung ein Maß ist.

### c) Dipolstruktur und chemische Konstitution.

Durch die Debyesche Dipoltheorie lassen sich Aussagen über die Struktur chemischer Verbindungen gewinnen. Die Dipolforschung ist mit den stereochemischen Vorstellungen der Chemie eng verknüpft. Das Dipolmoment einer Molekel beruht oft auf der Existenz gewisser Gruppen- oder Bindungsmomente, die durch Vektoraddition das resultierende Dipolmoment erzeugen. Man ist dann in der Lage, die Raumformeln der Stereochemie nachzuprüfen. So zeigen z. B. die gesättigten Kohlenwasserstoffe das Dipolmoment Null. Die unsymmetrische CH-Gruppe wird natürlich ein Moment besitzen; das Gesamtmoment Null ist eine Folge davon, daß sich die nach den Eckpunkten des Kohlenstofftetraeders weisenden Bindungsmomente zu Null kompensieren. Diese Tatsache spricht also sehr für die van't Hoff'sche Tetraedervorstellung. Die Einführung verschiedener Substituenten in die gesättigten Kohlenwasserstoffe muß es dann gestatten, die charakteristischen Gruppendifole, z. B. der OH-Gruppe, zu ermitteln. Die Kenntnis dieser Elementarmomente ermöglicht ihrerseits eine Berechnung des Dipolmomentes einer beliebigen Molekel, oft in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Differenzen sind auf Spannungen der Valenzwinkel und auf eine Beeinflussung der Gruppen zurückzuführen. Ähnlich geht man bei den aromatischen Verbindungen vor. Da das Benzol die Form eines regulären Sechsecks besitzt, so sind die Winkel, die z. B. zwei Bindungs- oder Gruppementomente bilden, etwa  $60^\circ$  für die ortho-Stellung,  $120^\circ$  für die meta- und  $180^\circ$  für die para-Stellung. Natürlich kann auch hier eine Beeinflussung benachbarter Gruppen diese Winkel oft verändern und auch die vektorielle Addition der Gruppen- oder Bindungs-

momente der Molekel illusorisch gestalten. (Siehe weiter unten.)  
Tabelle 1 und 2 enthalten eine Auswahl der nach den in b besprochenen Methoden beobachteten elektrischen Momente  $\mu$  einer Reihe anorganischer und organischer Molekeln.

Tabelle 1.

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$
A	0	HCl	1.0	CO <sup>2</sup>	0	N <sup>2</sup> O	0.1
H <sup>2</sup>	0	HBr	0.8	H <sup>2</sup> O	1.8	NH <sup>3</sup>	1.4
N <sup>2</sup>	0	HJ	0.4	H <sup>2</sup> S	0.9	PH <sup>3</sup>	0.6
J <sup>2</sup>	0	CO	0.1	SO <sup>2</sup>	1.6	AsH <sup>3</sup>	0.2

Tabelle 1 lehrt uns folgendes: 1 atomige Molekeln und Molekeln mit 2 gleichen Atomen sind im allgemeinen nicht polar; Molekeln aus 2 verschiedenen Atomen zeigen ein Moment. 3 atomige Molekeln sind meist polarer Natur, und besitzen nach H und Dreieckstruktur. (Ausnahmen sind CO<sup>2</sup> und CS<sup>2</sup>). NH<sup>3</sup>, PH<sup>3</sup>, AsH<sup>3</sup> besitzen pyramidale Form; dabei nehmen N, P, As die Spitze der Pyramide ein.

Recht mannigfaltig sind die Ergebnisse bei den organischen Molekeln.

Die Momente der Tabelle 2 zeigen folgendes<sup>1)</sup>: Die Methan-substitutionsprodukte sind dann polar, wenn nicht alle 4 Substituenten gleich sind<sup>2)</sup>. Hierbei ist noch folgende Bemerkung von Interesse. Würde man die tetraedrische Struktur des Methans auch für die 2- und 3fach substituierten Chlorderivate beibehalten, so würde man weit größere Momente als die beobachteten errechnen. Diese Abweichungen erklären sich zum Teil wohl durch ein Spreizen der C-Cl-Valenzen, was Debye auch röntgenographisch feststellen konnte. Die bisher gemessenen gesättigten Kohlenwasserstoffe sind unpolar. Smyth konnte z. B. zeigen, daß alle 9 möglichen Isomere des Heptans unpolar sind. Eine doppelte oder dreifache Bindung zwischen 2 C-Atomen ist an und für sich unpolar; in unsymmetrischer Lage zeigen sie jedoch ein Dipolmoment (s.  $\alpha$ -Butylen). Ketone besitzen nahezu dasselbe Moment, welches der Carbonylgruppe zuzuschreiben ist, da die Alkyle in diesem Falle insgesamt zu keiner Polarität Veranlassung geben. Auch die angegebenen Acetate zeigen beispielsweise, daß das Dipolmoment einer homologen Reihe nahezu konstant ist; dasselbe gilt auch nahezu für die Alkohole. Diese Regel ist indessen keinesfalls allgemein richtig. Denn gehen wir z. B. von der Ameisensäure zur

<sup>1)</sup> Wir diskutieren die Ergebnisse entsprechend der Reihenfolge der in Tabelle 2 aufgeführten Substanzen.

<sup>2)</sup> Es gibt auch eine Reihe von Verbindungen vom Typus C<sub>n</sub>, deren Molekeln Dipole tragen. Es sind das Gruppen mit einem Brückensauerstoff. Dipolmessungen stützen daher die Weißberg'sche Theorie von der pyramidalen Konfiguration gewisser C<sub>n</sub>-Verbindungen nicht. Siehe weiter unten.

Tabelle 2<sup>1)</sup>.

Man nennt heute die Einheit  $10^{-18}$  c. g. s. Debye zu Ehren 1 Debye.

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$
CH <sup>4</sup>	0	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup>	0
CH <sup>3</sup> Cl	1.9	C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> CH <sup>3</sup>	0.4
CH <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	1.6	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> OH	1.6
CHCl <sup>3</sup>	1.2	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> Cl	1.6
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup>	0	C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> NO <sup>2</sup>	3.9
C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>	0	o-C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> (CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	0.5
CH <sup>3</sup> :CH <sup>3</sup>	0	m-C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> (CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	0.4
CH:CH	0	p-C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> (CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	0
CH <sup>3</sup> ·CH <sup>3</sup> ·CH:CH <sup>3</sup>	0.4	o-C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> (NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	6
{CH <sup>3</sup> ·CO·CH <sup>3</sup>	2.7	m-C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> (NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	3.8
{CH <sup>3</sup> ·CO·C <sup>2</sup> H <sup>5</sup>	2.7	p-C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> (NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	0
{CH <sup>3</sup> ·CO·C(CH <sup>3</sup> ) <sup>3</sup>	2.7	o-C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> (NH <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	1.4
{CH <sup>3</sup> ·CO·OCH <sup>3</sup>	1.5	m-C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> (NH <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	1.8
{CH <sup>3</sup> ·CO·OC <sup>2</sup> H <sup>5</sup>	1.8	p-C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> (NH <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	1.6
{CH <sup>3</sup> ·CO·OC <sup>2</sup> H <sup>7</sup>	1.8	o-Cl·C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> ·NO <sup>2</sup>	4.3
{HCO·OH	1.5	m-Cl·C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> ·NO <sup>2</sup>	3.4
{C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ·CO·OH	1.9	p-Cl·C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> ·NO <sup>2</sup>	2.6
C(CH <sup>3</sup> ·ONO <sup>2</sup> ) <sup>4</sup>	2.0	o-NO <sup>2</sup> ·C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> ·CH <sup>3</sup>	3.7
C(CH <sup>3</sup> Br) <sup>4</sup>	0	m-NO <sup>2</sup> ·C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> ·CH <sup>3</sup>	4.2
cis-Dichloräthylen	1.8	p-NO <sup>2</sup> ·C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> ·CH <sup>3</sup>	4.4
trans-Dichloräthylen	0	C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O·C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> ·OC <sup>2</sup> H <sup>5</sup>	1.8

Propionsäure über, so sollte sich wegen der soeben erörterten Gleichheit der Bindungsmomente C-C<sup>2</sup>H<sup>5</sup> und C-H für die Propionsäure das gleiche Moment ergeben wie für die Ameisensäure. Man beobachtet hingegen eine Abnahme der Momente in der Reihe der Fettsäure mit zunehmender Länge der aliphatischen Kette. Diese Unstimmigkeit beruht auf dem stark polarisierenden Einfluß der erheblich polaren COOH-Gruppe auf die C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>-Gruppe; hierdurch wird ein zusätzliches Moment induziert. Eine Veresterung der COOH-Gruppe schwächt diese Rückwirkung ab. Pentaerythrit-tetranitrat besitzt ein Moment, während sauerstofffreie Derivate wie das Tetrachlormethylmethan symmetrisch gebaut ist. Eine Verbindung Cc<sup>4</sup> braucht daher keinesfalls immer das Moment Null zu haben; denn die Momentenpfeile der Gruppe brauchen nicht notwendig mit der Richtung Schwerpunkt-Eckpunkt des Tetraeders zusammenzufallen. Es ist weiter interessant, daß Dipolmessungen zwischen cis- und trans-Form leicht unterscheiden lassen<sup>2)</sup>.

Benzol besitzt das Moment Null. Die monosubstituierten Benzolderivate sind polar. Die disubstituierten Benzolderivate sind polar, wenn die Gruppen nicht in para-Stellung stehen; sie sind hingegen oft Null, wenn diese in para-Stellung stehen. Eine Aus-

<sup>1)</sup> Die neueste und ausführlichste Tabelle stammt von Fuchs und Wolf im Anschluß an ihren Aufsatz im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik (l. c.) und umfaßt 26 Seiten.

<sup>2)</sup> Diese Unterscheidung ist chemisch schwierig.

nahme bilden z. B. die Diaminobenzole. Regelmäßige und größere Abweichungen beobachtet man immer bei Gruppen mit einem Brückensauerstoff oder einer  $NH^2$ -Gruppe. Der Grund hierfür; ist die am O bzw. N auftretende Valenzwinkelung von  $< 180^\circ$ ; außerdem beeinflussen in der ortho-Stellung genäherte Gruppen oft sehr stark<sup>1)</sup>. Dies zeigt, daß nicht nur die Stereochemie wichtig ist, sondern auch die Wirkung der Gruppen aufeinander. Das Paranitrotoluol besitzt ein größeres Moment als das Toluol. In diesem Falle verstärken sich die beiden Gruppen  $CH^3$  und  $NO^2$ . Würden wir der  $CH^3$ -Gruppe einen Überschuß an positiver Elektrizität zuschreiben, so müßte die  $NO^2$ -Gruppe einen Überschuß an negativer Ladung besitzen. Im Beispiel des Chlornitrotoluols würden die beiden Substituenten Cl und  $NO^2$  das gleiche Vorzeichen besitzen. Die hier skizzierte Methode würde es gestatten, den elektrischen Charakter eines Substituenten zu bestimmen. Indessen ist zu betonen, daß die J. J. Thomsonsche Auffassung von der Vektoraddition der Dipolmomente oft zu großen Schwierigkeiten führt. Nicht nur die Gruppe als solche, sondern die Art der Substitution, also die Bindung ist von erheblichem Einfluß auf das Moment, worauf zuerst Eucken und Meyer hinwiesen. Diese ziehen es daher vor, von Bindungsmomenten zu sprechen. Indessen kann auch diese Auffassung nicht allgemein zutreffen, da, wie wir schon sahen, auch die Beeinflussung der Gruppen oft wichtig ist. Ferner ist nach Højendahl zu berücksichtigen, daß manche Gruppen eine freie Drehbarkeit zu besitzen scheinen oder noch allgemeiner zu verschiedenen Rotationswinkeln verschiedene Energien gehören. Es ist möglich, aus Dipolmessungen näheren Aufschluß über solche Drehungen zu erhalten. Eine vollkommen freie Rotation tritt allerdings nur in seltenen Fällen auf; meist ist die Rotation gehindert; in diesem Falle ist es noch nicht möglich, das mittlere Moment zu berechnen, da die Potentialverteilung der Gruppe noch nicht genau genug bekannt ist. Als letztes Beispiel ist in der Tabelle 2 der Hydrochinondiäthyläther aufgeführt. In diesem Falle liegen im Sinne von J. W. Williams die zwei Einzelvektoren der para-ständigen Gruppe nicht mehr in der Ebene des Benzolrings. Diese durch den Sauerstoff an den Benzolring gekettete Gruppe ist wohl um die Bindung des letzteren frei drehbar anzusehen. Ausführliche Diskussion der freien Drehbarkeit siehe in dem umfassenden Aufsatz von Fuchs und Wolf (l. c.). Heute sind Untersuchungen über die Einwirkung des Lösungsmittels auf den gemessenen Wert des Dipolmomentes von erheblichem Interesse [vgl. z. B. F. C. Frank: Proc. Royal Society A 152, 171 (1935)].

**d) Bemerkungen zur Dispersion und Absorption polarer Flüssigkeiten und Gase.**

Die Frage, der wir uns jetzt ganz kurz zuwenden, ist die nach der Frequenz, bei welcher die statische Polarisierung in die optische

<sup>1)</sup> S. das Beispiel des o-Diaminobenzols.

übergeht. In Gasen würde diese Frage zu einer Theorie der Dispersion und Absorption führen, die nach der neueren Quantenmechanik gelöst worden ist und zu einer Klärung der Rotationspektren im ultraroten Gebiete geführt hat<sup>1)</sup>. Bei Flüssigkeiten ist die Wechselwirkung der Dipole so stark, daß der Weg der klassischen Statistik vorzuziehen ist. Die Quantentheorie wird hier vermutlich keine wesentlichen Änderungen nach sich ziehen. Das Resultat dieser Überlegungen von Debye ist kurz das folgende: Die Einstellung eines Dipols im elektrischen Felde benötigt eine gewisse Zeit. Diese Relaxationszeit  $\tau$  ist im wesentlichen sehr stark mit der inneren Reibung  $\eta$  und dem Molekelradius  $\alpha$  veränderlich.  $\tau = \frac{4 \pi \eta \alpha^3}{k T}$  und beträgt unter gewöhnlichen Bedingungen etwa  $10^{-6}$  bis  $10^{-10}$  Sekunden. Bei ultraroten Strahlen werden daher die Dipole dem Feld nicht mehr folgen können. Es nähert sich dann für kleinere Frequenzen  $P$  dem Wert  $P_0$ . Die Dielektrizitätskonstante nimmt in diesem Gebiet mit wachsender Frequenz ab (anomale Dispersion) und rückt bis an den optischen Wert heran. Da gleichzeitig zwischen Dipoldrehung und Feldwechsel eine Phasendifferenz besteht, zeigt sich auch eine besonders starke Energieabsorption. Qualitativ zeigen die gemessenen Kurven den theoretisch geforderten Verlauf und die Molekelradien die erwartete Größe. Neuerdings ist die Verfolgung dieser Erscheinung in verdünnten Lösungen zuerst von Heim später von Kitchin und Müller und zuletzt von Goldammer u. Sack, Johnstone u. J. W. Williams und Malsch in Angriff genommen worden; damit ist auch die Möglichkeit einer quantitativen Überprüfung der Debyeschen Theorie der Dispersion und Absorption gegeben.

Zur näheren Orientierung s. die zusammenfassenden Darstellungen: Monographien von P. Debye. Polare Molekeln (Hirzel, Leipzig) 1929 und van Vleck, The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford 1932; weiter Handbuch der Radiologie 6, 597 (1925). Dipolmoment und chemische Struktur, Leipziger Vorträge 1929, herausgegeben von P. Debye. K. Højendahl: Studies of Dipolemoment. Kopenhagen 1928, im Auszug Physikal. Z. 30, 391 (1929). H. Sack: Dipolmoment und Molekularstruktur. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften Bd. 8. I. Estermann: Elektrische Dipolmomente von Molekülen. Ebenda. J. W. Williams: Molekulare Dipolmomente und ihre Bedeutung für die chemische Forschung. Fortschr. d. Chem., Physik u. d. physikal. Chem. Herausgegeben von A. Eucken, Bd. 20, H. 5 1930. O. Werner: Über das elektrische Moment der Moleküle. Z. angew. Chem. 43, 663 (1930). H. Fromherz: Dipolforschung und Stereochemie. Z. f. Elektroch. 37, 272 (1931). J. Errera, Polarisation diélectrique. Paris 1928. C. P. Smyth: Dielectric Constant and Molecular Structure, Chem. Cat. Co. 1931. S. a. die Darstellungen in A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik S. 887ff. 1930 und in H. Falkenhagen: Dispersion und Absorption im Handbuch der Physikalischen Optik, herausgegeben von E. Gehrcke, Bd. 1, S. 748ff. 1927. Die Tabellen der Dipolmomente sind am vollständigsten in Debyes

<sup>1)</sup> Näheres s. besonders bei Debye, Polare Molekeln.

Monographie mit Ergänzungstabellen 1930 ff. S. a. Stuart: Molekülstruktur, Monographie. Berlin: Julius Springer 1934. O. Fuchs u. K. L. Wolf, Dielektrische Polarisation im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6, Abschnitt I. Leipzig 1935

### (149) Polarisierbare, unpolarisierbare und umkehrbare Elektroden. Normalelemente, Normalelektroden.

Elektrolysiert man verdünnte Schwefelsäure zwischen Pt-Elektroden, so belädt sich die eine Elektrode mit Wasserstoff, die andere mit Sauerstoff. Auch wenn die Elektroden vor Stromdurchgang nicht die mindeste Potentialdifferenz zeigten, erhält man nach noch so kurzem Stromdurchgang eine meßbare elektromotorische Kraft (EMK), wenn man die Elektroden an ein Voltmeter legt: sie sind „polarisiert“, d. h. durch Abscheidung von Zersetzungsprodukten chemisch verändert; ähnlich wenn man Kupfersulfatlösung zwischen Pt-Elektroden elektrolysiert, während bei der Elektrolyse von  $\text{CuSO}_4$ -Lösung zwischen Cu-Elektroden keine Polarisation auftritt. „Unpolarisierbar“ heißen solche Elektroden, bei denen in der betreffenden Kombination Kathode-Elektrolyt-Anode keine Veränderung zu bemerken ist, weder optisch noch, was viel empfindlicher ist, elektrometrisch. Da der „Polarisationsstrom“ bei arbeitenden Elementen die ursprüngliche EMK herabsetzt, ihr entgegenarbeitet, kann man in der Praxis nur Elemente mit unpolarisierbaren Elektroden gebrauchen. Die erste praktisch verwendete Kette: Die Voltasche Zelle  $[\text{Cu}|\text{NaCl-Lösung}|\text{Zn}]$  ließ infolge von Polarisation rasch nach. Anders die folgenden „Arbeits-Elemente“: Daniell:  $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4\text{-Lösung}||\text{CuSO}_4\text{-Lösung}|\text{Cu}$ . Bei Stromentnahme löst sich Zn und die äquivalente Menge Cu scheidet sich aus der Lösung ab; der Habitus der Zelle bleibt, von Konzentrationsänderungen abgesehen, der ursprüngliche. Bunsen-Element:  $\text{Zn}|\text{H}^+\text{SO}_4||\text{rauchende HNO}_3|\text{Gaskohle}$ . Zn löst sich zu  $\text{ZnSO}_4$ , an der Kohle entsteht primär Wasserstoff, der aber durch die rauchende  $\text{HNO}_3$  oxydiert wird [unter  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_2$ -Bildung], so daß es nicht zu störender Gasentwicklung kommt. Ähnlich im Bunsenschen Tauchelement:  $\text{Zn}|\text{H}^+\text{SO}_4, \text{CrO}_3|\text{C}$ , wo die Schwefelsäure bald zu  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung wird und die  $\text{CrO}_3$  den primär entstehenden Wasserstoff wegoxydiert. Leclanché:  $\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}|\text{C} + \text{MnO}_2$ ; Depolarisator ist der Braunstein. Imprägniert man Infusorienerde, Sägemehl u. dgl. mit der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, so hat man die bekannten „Trockenelemente“.

„Umkehrbar“ oder „reversibel“ nennt man ein Element, in dem man den ursprünglichen Zustand und damit die ursprüngliche EMK dadurch wiederherstellen kann, daß man nach Stromentnahme eine EMK anlegt, die wenig größer ist als die vom Element gelieferte, aber den Strom in umgekehrter Richtung hindurchschickt.

Elemente mit oxydierenden Depolarisatoren [ $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ] sind nicht umkehrbar, irreversibel, denn die verbrauchten Depolarisatoren lassen sich nicht durch Stromdurchgang in um-

gekehrter Richtung regenerieren. Hingegen ist ein Daniell nicht nur unpolarisierbar, sondern auch umkehrbar; denn aus der  $ZnSO_4$ -Lösung läßt sich Zn wieder abscheiden und das aus der Lösung abgeschiedene Cu kann elektrolytisch in der ursprünglichen Form wieder in Lösung gebracht werden.

Das Daniell-Element wurde früher als Normalelement benutzt, d. h. als ein Element, das bei jedem Zusammensetzen die gleiche EMK gibt, genau reproduzierbar ist. Jede EMK hängt (s. u.) von der Konzentration der Lösungen ab; am bequemsten arbeitet man mit gesättigten Lösungen, aber die Salze  $ZnSO_4$  und  $CuSO_4$  sind erstens zu löslich, zweitens hängt ihre Löslichkeit zu stark von der Temperatur ab, so daß auch die EMK, wenn nicht beide Salze etwa den gleichen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit haben, eine Temperaturfunktion wird. Das war bei dem früher als Normalelement benutzten Clark-Element der Fall, während das jetzt ausschließlich benutzte Weston-Element einen ganz kleinen Temperaturkoeffizienten besitzt. Dieser wird so gut wie Null, wenn man die  $CdSO_4$ -Lösung nicht mit  $CdSO_4$ -Krystallen beschickt, sondern eine bei 4° gesättigte Lösung benutzt; indessen sind die gesättigten Elemente vorzuziehen (S. 460).

Unpolarisierbar ist das Weston-Element nur, wenn man ihm sehr wenig Strom entnimmt, also in den Stromkreis ca. 100 000  $\Omega$  eingeschaltet sind oder der EMK des Normalelements eine fast gleiche EMK entgegengeschaltet ist. Nach vorübergehender stärkerer Stromentnahme stellt sich die ursprüngliche EMK (ca. 1.0183 V.) langsam wieder her (vgl. S. 460). Zahlenangaben über die gebräuchlichen Elemente siehe in der nächsten Tabelle.

Umkehrbare Elemente stellen den theoretisch einfachsten Fall dar, da die Fundamentalgesetze der Chemie und Physik nur für umkehrbare Systeme gelten. Wenn im folgenden nichts Besonderes bemerkt ist, ist also stets Reversibilität beider Elektroden vorausgesetzt.

Will man den Potentialsprung Elektrode/Elektrolytlösung messen, so kombiniert man das „Halbelement“ mit einer „Normalelektrode“, d. h. einem reversiblen zweiten Halbelement, („Bezugselektrode“). Als solche sind zwei in Gebrauch: die (experimentell etwas unbequeme, theoretisch einfache) Wasserstoffelektrode und die leichter zu behandelnde Kalomelektrode. Taucht ein platinisiertes Pt-Blech mit der unteren Hälfte in eine Lösung von H-Ionen, während die obere Hälfte von reinem Wasserstoff umgeben ist, so erhält man eine umkehrbare Elektrode  $[H^+ \rightleftharpoons 2 H]$ , deren Potential nur von der Konzentration der H-Ionen in der Lösung und, was praktisch selten mitspielt, von dem Druck des Wasserstoffgases abhängt. Die Kalomelektrode besteht aus chemisch reinem Quecksilber, das mit etwas Kalomel und einer KCl-Lösung überschichtet ist, die EMK ist von der Konzentration der KCl-Lösung abhängig (s. u.).

### (150) Elektromotorische Kraft

der gebräuchlichen galvanischen Elemente, ausgedrückt in Volt.

#### 1. Elemente mit einer Flüssigkeit.

Name d. Kette	Zusammensetzung	Elektromot. Kraft, Volt
Volta Leclanché	(+) Cu   verd. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> (1 : 12)   amalg. Zn (-) (+) Braunstein und Kohle   konz. NH <sup>4</sup> Cl   amalg. Zn (-) .....	ungef. 1 1.465
Bunsen (CrO <sup>3</sup> ) Cupron	(+) Kohle   H <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup> u. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>   Zn (-) Zn   NaOH-Lösung   Cu <sup>2</sup> O	ca. 2 0.8
Blei-Akku	s. nächsten Abschnitt (151).	ca. 2

#### 2. Elemente mit zwei Flüssigkeiten.

Daniell	amalg. Zn   H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> (1 : 4)    ges. CuSO <sup>4</sup>   Cu	1.068
"	amalg. Zn   H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> (1:12)    ges. CuSO <sup>4</sup>   Cu	0.967
Grove	amalg. Zn   H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> (1:4)    rauch. HNO <sup>3</sup>   Pt	1.934
Bunsen	amalg. Zn   H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> (1:12)    rauch. HNO <sup>3</sup>   Kohle .....	1.942

|| bedeutet ein Diaphragma (meist Tonzelle).

#### 3. Normalelemente (zur Eichung).

Man verwendet nur noch das Westonsche Normalelement, über dessen EMK eine internationale Einigung erzielt worden ist.

Latimer Clark	Hg   Hg <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> + ZnSO <sup>4</sup> gesätt.   Zn - Amalgam 1.4324 - 0.00119 (t - 15) - 0.000007 (t - 15) <sup>2</sup>
Weston	Hg   Hg <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> + CdSO <sup>4</sup> · 8/3 H <sup>2</sup> O gesätt.   Cd - Amalgam 1.0183 - 0.000 0406 (t - 20) - 0.0.95 (t - 20) <sup>2</sup> + 0.0,1 (t - 20) <sup>3</sup>

Weston mit bei 4° C gesättigter CdSO<sup>4</sup>-Lösung konstant 1.0187 V.

### (151) Akkumulatoren.

Unter Akkumulator oder Sammler wird ein galvanisches Element verstanden, welches vermöge seiner Zusammensetzung die Fähigkeit besitzt, elektrische Energie, welche ihm durch einen elektrischen Strom zugeführt wird, aufzuspeichern und dadurch selbst zur Quelle eines elektrischen Stromes zu werden. Diese Aufspeicherung geschieht infolge einer chemischen Umsetzung durch den Strom. Beim Gebrauche des Elementes zur Stromerzeugung,



Neben den Bleiakkulatoren wird auch der Akkumulator nach Edison benutzt: Er enthält als aktive Substanzen Eisen und Nickelsuperoxyd, als Elektrolyten KOH-Lösung. Die EMK und der Nutzeffekt ist geringer als beim Bleisammler, doch ist er leichter und kann stärker beansprucht werden.

### (152) Messung der elektromotorischen Kraft.

Die einfachste, aber selten anwendbare Methode ist das direkte Anschalten des zu messenden Elementes an ein Voltmeter, d. h. an ein Galvanometer mit großem inneren Widerstand. Ist das zu messende Element gegen Stromentnahme empfindlich, so muß man eine Kompensationsmethode benutzen, bei der der zu messenden EMK eine gleiche oder fast gleiche, bekannte EMK entgegengeschaltet wird, so daß das Element fast gar nicht unter Strom steht. Als Meßmethode kommt so gut wie ausschließlich die von Poggendorff-du Bois in Betracht. Ein konstantes Arbeitselement, meist ein Bleiakkumulator, der nicht zu frisch aufgeladen, aber noch nicht zu weit entladen sein darf, wird über einen großen Widerstand geschaltet. Am Nullende des Widerstandes liegt der eine Pol des zu messenden Elementes, und zwar der Pol mit dem gleichen Vorzeichen wie der dort angeschaltete Akkumulatorpol, der andere Pol des zu messenden Elementes ist mit einem Nullinstrument verbunden und geht evtl. über einen Ballastwiderstand und einen Stromschlüssel zu dem variablen Widerstand (Stöpselklemme oder Kontaktrad). Als Widerstand nimmt man einen ausgespannten oder aufgewickelten Meßdraht (Walzenbrücke) oder einen gewöhnlichen Stöpselrheostat (bequemer zwei gleichartige), evtl. einen Zehner-, Hunderter-Stöpselkasten nach Ostwald, am bequemsten einen Wilmoreschen Spannungsteller (vgl. hierzu die Handbücher von Ostwald-Luther-Drucker oder die physikalisch-chemischen Übungen von Roth).

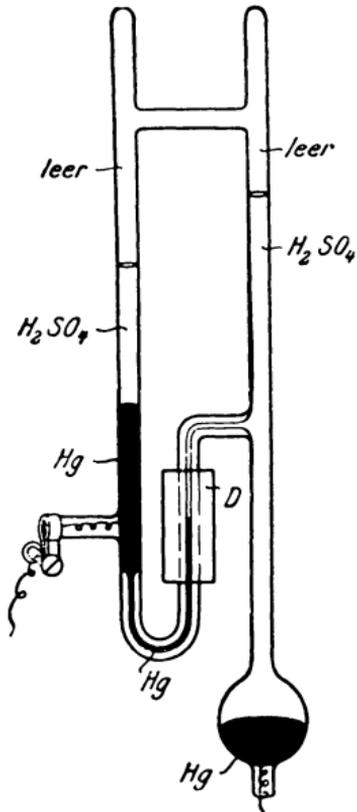


Fig. 1.

Als Nullinstrument verwendet man entweder ein empfindliches Galvanometer (Zeigergalvanometer mit  $1 \times 10^{-4}$ — $10^{-7}$  A. pro Sktl.) oder ein Spiegelgalvanometer; in beiden Fällen muß man einen großen, später zu verkleinernden, bzw. ganz auszuschaltenden Ballastwiderstand vorschalten. Etwas weniger genau, aber weit bequemer und wohlfeiler ist ein Kapillarelektrometer (geschlossene Form nach Luther, selbst anzufertigen oder von F. Köhler-Leipzig zu beziehen). Ein in einer Kapillare beweglicher Hg-Meniskus, der mit  $H^2SO^4$  überschichtet und mit dem einen Pol verbunden ist, ist gegen eine größere, tiefer gelagerte Hg-Masse geschaltet (Fig. 1). Der Meniskus wird mit einem schwach vergrößernden Mikroskop mit Okularmikrometer betrachtet. Sobald an dem Meniskus eine noch so

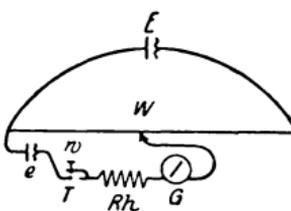


Fig. 2 a.

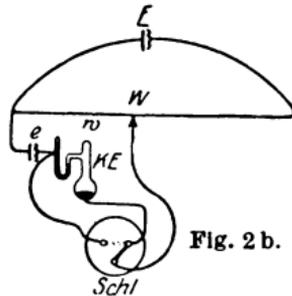


Fig. 2 b.

geringe Polarisation auftritt, d. h. an den beiden Hg-Flächen eine EMK liegt, wandert der Meniskus nach oben oder unten, weil die EMK die Oberflächenspannung und damit die tragbare Hg-Last ändert. Die Verschiebung ist nur innerhalb sehr kleiner Potentialdifferenzen der Voltzahl proportional, so daß das Instrument zur Messung von Potentialdifferenzen kaum benutzbar ist, hingegen vorzüglich als Nullinstrument. Im Ruhezustand muß es kurz geschlossen sein, d. h. die beiden Hg-Flächen sind miteinander verbunden, mit Hilfe eines besonderen Schalters wird das Kapillarelektrometer nur im Augenblick der Messung auf Stromlosigkeit in den Meßstromkreis eingeschaltet; ein Ballastwiderstand ist nicht nötig. Die Fig. 2 gibt in a die Schaltung mit Galvanometer, Taster und Ballast, in b mit Kapillarelektrometer und Schlüssel. E ist das Arbeitselement, e das zu messende, E ist konstant über den Widerstand W geschlossen (ein Taster ist nicht mitgezeichnet), Stromlosigkeit im Galvanometer G oder im Kapillarelektrometer KE tritt ein, wenn e über w Ohm abgezweigt sind. Rh in 2a ist der Ballastwiderstand, der G vor zu großen Stromstößen sichern soll, wenn der Taster T niedergedrückt, also der kleine Stromkreis mit e geschlossen ist; Schl in 2b ist der kompliziertere Schlüssel (vergrößert gezeichnet), der das KE kurz schließt, wenn der bewegliche Hebel die schraffierte gezeichnete Stellung einnimmt, während er in der zweiten nichtschraffierten Lage den kleinen Stromkreis mit e, KE über den abgezweigten Widerstand w schließt. Stets ist angenommen, daß w und W so groß sind,

daß alle anderen Widerstände in beiden Stromkreisen dagegen verschwinden. Wenn in G oder KE Stromlosigkeit herrscht, ist  $e$  durch  $E \cdot w/W$  kompensiert, d. h.  $e = E \cdot \frac{w}{W}$ . Um  $E$  zu messen, schaltet man an Stelle des zu messenden Elementes die bekannte EMK eines Westonelementes gegen den Akkumulator: bei Stromlosigkeit ist entsprechend  $E = 1.0183 \cdot W/w$ .

Anwendung von Elektronenröhren zur Messung der E. M. K. s. Chem.-Kal. 1935 III, S. 515.

### (153) Elektromotorische Kräfte. Spannungsreihe. Berechnung von elektromotorischen Kräften. Anwendungen.

Denkt man sich reversible Elektroden aus den verschiedenen Metallen und ihren Lösungen aufgebaut, wobei angenommen werden soll, daß die Lösung 1 Grammoll des wirksamen Ions/l enthält, so würde man bei Zimmertemperatur folgende Einzelpotentiale in Volt erhalten, die auf die Normalwasserstoffelektrode als Nullpunkt bezogen sind. Vorzeichen bezieht sich auf die Elektrode.

#### Normalpotentiale der chemischen Elemente.

Lithium   Li <sup>•</sup>	—3.02	Eisen   Fe <sup>••</sup>	—0.04
Kalium   K <sup>•</sup>	—2.92	Wasserstoff   H <sup>•</sup>	±0.00
Barium   Ba <sup>••</sup>	—2.96	Antimon   Sb <sup>•••</sup>	+0.2
Natrium   Na <sup>•</sup>	—2.71	Wismut   Bi <sup>•••</sup>	+0.28
Strontium   Sr <sup>••</sup>	—2.95	Arsen   As <sup>•••</sup>	+0.3
Calcium   Ca <sup>••</sup>	—2.8	Kupfer   Cu <sup>••</sup>	+0.345
Magnesium   Mg <sup>••</sup>	—2.35	Kobalt   Co <sup>••</sup>	+0.4
Mangan   Mn <sup>••</sup>	—1.1	Kupfer   Cu <sup>•</sup>	+0.522
Zink   Zn <sup>••</sup>	—0.76	Silber   Ag <sup>•</sup>	+0.808
Chrom   Cr <sup>••</sup>	—0.557	Quecksilber   Hg <sup>••</sup>	+0.793
Chrom   Cr <sup>•••</sup>	—0.509	Quecksilber   Hg <sup>•••</sup>	+0.86
Eisen   Fe <sup>••</sup>	—0.44	Gold   Au <sup>•</sup>	+1.5
Cadmium   Cd <sup>••</sup>	—0.40	Au   Au <sup>•••</sup>	+1.38
Thallium   Tl <sup>•</sup>	—0.336	Schwefel   S <sup>••</sup>	—0.55
Kobalt   Co <sup>••</sup>	—0.255	Jod fest.   J <sup>•</sup>	+0.58
Nickel   Ni <sup>••</sup>	—0.250	Brom flüss.   Br <sup>•</sup>	+1.08
Blei   Pb <sup>••</sup>	—0.130	Chlor gasf.   Cl <sup>•</sup>	+1.36
Zinn   Sn <sup>••</sup>	—0.14	Fluor „   F <sup>•</sup>	+1.9
Zinn   Sn <sup>•••</sup>	+0.05		

Wird eine unangreifbare Elektrode (plat. Platin) in eine Oxydations-Reduktionslösung getaucht, in der die Konz. von Oxydations- und Reduktionsion einander gleich sind, so erhält man die folgenden

**Normalpotentiale  
von Oxydations-Reduktionsmitteln.**

Pb <sup>··</sup>   Pb <sup>····</sup>	+1.8	Fe <sup>··</sup>   Fe <sup>····</sup>	+0.75
Co <sup>··</sup>   Co <sup>····</sup>	+1.79	Ti <sup>··</sup>   Ti <sup>····</sup>	+0.36
Mn <sup>··</sup>   Mn <sup>····</sup>	+1.52	Sn <sup>··</sup>   Sn <sup>····</sup>	+0.2
Cr <sup>··</sup>   Cr <sup>····</sup>	+1.3	Cu <sup>··</sup>   Cu <sup>····</sup>	+0.167
Tl <sup>·</sup>   Tl <sup>··</sup>	+1.21	Ti <sup>···</sup>   Ti <sup>····</sup>	-0.04
Au <sup>·</sup>   Au <sup>··</sup>	+1.2	V <sup>··</sup>   V <sup>····</sup>	-0.2
Hg <sub>2</sub> <sup>··</sup>   2Hg <sup>··</sup>	+0.914	Cr <sup>··</sup>   Cr <sup>····</sup>	-0.41

Obige Zahlen sind da sehr unsicher, wo die Metalle gegen Wasser bzw. die wäßrigen Lösungen ihrer Salze nicht beständig sind, wo die Salzlösungen infolge von Hydrolyse nur wenig Metallionen enthalten und wo die Metalle zur Passivität neigen, d. h. wo die Reversibilität des Systems Metall  $\rightleftharpoons$  Ion nicht gewährleistet ist; außer in den Fällen Cu | Cu<sup>··</sup>, Zn | Zn<sup>··</sup>, Ag | Ag<sup>·</sup>, Cd | Cd<sup>··</sup>, Pb | Pb<sup>··</sup> und den Halogenen handelt es sich mehr oder weniger um Annäherungen.

Schaltet man das Daniell-Element aus den beiden Halbelementen zusammen, so ergibt sich die EMK zu 0.76 + 0.34 = 1.08 V.; taucht man eine Wasserstoffelektrode und eine analog gebaute Chlorelektrode in 1 n.HCl, so ist die EMK der Chlorknallgaskette 0.00 + 1.35 = 1.35 V. Wollte man die EMK des Westons aus obigen Zahlen berechnen, so würde man 0.40 + 0.80 = 1.20 V. erhalten, während der Weston nur knapp 1.02 V. besitzt. Der Grund ist der, daß sich die Zahl für Hg<sup>2··</sup> auf eine normale Lösung von Hg<sup>2··</sup> bezieht, während Hg<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> nur sehr wenig löslich ist, also obige Zahl gar nicht ohne weiteres anwendbar ist. Hingegen ergibt sich die Differenz zwischen dem Clark- und dem Weston-Element ungefähr richtig zu 0.76 — 0.40 = 0.36 V., während man 0.41 bis 0.42 V. findet.

Aus der Spannungsreihe kann man ablesen, daß Fe aus Cu<sup>··</sup>-Lösungen Cu, daß Cu aus Ag<sup>·</sup>-Lösungen Ag fällt (Zementkupfer bzw. -Silber in der Metallurgie).

Berechnung elektromotorischer Kräfte. Man versuchte die EMK aus der Wärmetönung der im Element vor sich gehenden, stromliefernden Reaktion zu berechnen, z. B. für das Daniell-Element aus der Wärmetönung, die man erhält, wenn man ein g-Äquivalent Cu<sup>··</sup>-Ion durch ein g-Äquivalent metallisches Zn ausfällt. Da zur Abscheidung eines jeden g-Äquivalent 96494 Coulombs nötig sind, ist die elektrische Arbeit von x Volt · 96494 Coul. der Wärmemenge der Reaktion  $\frac{1}{2}$  Zn +  $\frac{1}{2}$  Cu<sup>··</sup> =  $\frac{1}{2}$  Zn<sup>··</sup> +  $\frac{1}{2}$  Cu äquivalent, nämlich 25050 cal. Also ist 96494 · x : 4.184 = 25050 und x = 1.087 V. in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Diese einfache Überlegung gab aber in den meisten Fällen nicht die beobachteten Voltzahlen; man fand durch theoretische Überlegungen (zweiter Hauptsatz!), daß die einfache Gleichung nur dann gelten kann, wenn die EMK der Kette von der Temperatur unabhängig ist. Helmholtz entwickelte später die Formel für den allgemeinen Fall, daß der Temperaturkoeffizient der EMK nicht Null ist (vergl. Lehrbücher: Nernst, Le Blanc, Foerster, Grube u. a.).

Nernst gelang es später, eine allgemeine, einfache Theorie der reversiblen Ketten aufzustellen. So wie ein nichtdissoziiertes Stoff sich so lange in einem Lösungsmittel auflöst, bis sein osmotischer Druck einen bestimmten, nur von der Temperatur abhängigen Grenzwert erreicht, den man Lösungsdruck nennen kann; so nahm er an, daß ein Metall das Bestreben hat, Ionen in Lösung zu schicken, bis diese einen bestimmten osmotischen Druck, den „Lösungsdruck“  $P$  ausüben. Die Arbeit, die man aufwenden muß, um eine Lösung vom osmotischen Druck  $p$  auf den osmotischen Druck  $P$  zu bringen, ist  $= RT \ln \frac{P}{p}$ .

Tatsächlich kommt es, wenn man ein Metall, wie z. B. Zink, in Wasser taucht, kaum zu einer Lösung, d. h. der Bildung von  $Zn^{++}$ -Ionen, da sich am Metall eine elektrische Doppelschicht bildet: Die  $Zn^{++}$ -Ionen sind positiv geladen, eine entsprechende negative Ladung erhält das Metall, so daß nichts weiter erfolgt. Kombiniert man aber zwei Metalle mit verschiedenen Lösungsdrücken  $P_1$  und  $P_2$ , die beide in Lösungen ihrer Salze tauchen, in der Weise, daß man die beiden Salzlösungen aneinander grenzen läßt und die Metalle durch einen Leiter verbindet, so treten keine Doppelschichten auf, sondern das unedlere (Zn) mit dem größeren Lösungsdruck  $P_1$  geht in Lösung, während sich an dem edleren Metall (Cu) mit dem kleineren Lösungsdruck  $P_2$  die äquivalente Menge Ionen entladen niederschlagen. Auf die an der Berührungsstelle der beiden Lösungen auftretende EMK sei hier keine Rücksicht genommen. Geht Zn in Lösung, so hat sein Lösungsdruck  $P_1$  den osmotischen Gegendruck der in der Lösung bereits enthaltenen  $Zn^{++}$ -Ionen  $p_1$  zu überwinden, entsprechend leisten die sich abscheidenden  $Cu^{++}$ -Ionen, deren osmotischer Druck  $p_2$  sein soll, Arbeit gegen den Lösungsdruck des Cu  $P_2$ . Die Gesamtarbeit ist

$$RT \ln \frac{P_1}{p_1} - RT \ln \frac{P_2}{p_2} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{p_2}{p_1}$$

Pro Grammatom ist die Arbeit — Wertigkeit  $n \times 96494$  Coul (F)  $\times$  EMK ( $\epsilon$ ).

$$\epsilon n F = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{p_2}{p_1}; \quad \epsilon = \frac{RT}{n F} \ln \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{p_2}{p_1}$$

Rechnet man mit den bequemeren dekadischen Logarithmen und setzt für T den Wert für  $18^\circ$  ( $273 + 18$ ) ein, so ist

$$\epsilon = \frac{0.0577}{n} \log \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{p_2}{p_1} \text{ Volt.}$$

Die EMK wird = 0, wenn die beiden Lösungsdrücke und die beiden osmotischen Drucke gleich werden, oder wenn  $P_1 \cdot p_2 = P_2 \cdot p_1$  wird.

Für das Daniellsche Element ist  $\epsilon = 0.0289 \log \frac{P_{Zn}}{P_{Cu}} \cdot \frac{p_{Cu}}{p_{Zn}}$ .

Da  $P_{Zn}$  und  $P_{Cu}$  Naturkonstanten sind, ist  $\epsilon$  proportional  $\log \frac{p_{Cu}}{p_{Zn}}$ .

Erniedrigung der Konzentration der  $Cu^{++}$ -Ionen (z. B. durch Komplexbildung) erniedrigt  $\epsilon$ : setzt man konzentrierte KCN-Lösung

zur  $\text{CuSO}_4$ -Lösung, so sinkt  $\varepsilon$ , kann Null und sogar negativ werden; fängt man hingegen, z. B. durch Zusatz von konzentrierter  $\text{NaOH}$  (Zinkatbildung)  $\text{Zn}^{++}$ -Ionen weg, so steigt  $\varepsilon$ .

Wird  $P_1 = P_2$ , bleibt aber  $p_1$  von  $p_2$  verschieden, so wird  $\varepsilon = \frac{0.0577}{n} \log \frac{p_1}{p_2}$ . Ist  $p_1 = 10 p_2$ , so wird für einwertige Ionen (z. B. Ag-Ionen)  $\varepsilon = 0.0577$  Volt, d. h. pro Zehnerpotenz Unterschied in der Konzentration der die beiden Elektroden umspülenden Lösungen erhält man bei  $18^\circ$  0.0577 Volt Spannung.

Mit dieser „Nernstschen Konzentrationskette erster Art“, d. h. mit Elektroden, die in bezug auf das Kation reversibel sind, kann man z. B. Löslichkeiten schwerlöslicher Salze bestimmen. Baut man das Konzentrationselement  $\text{Ag} | 0.01 \text{ n. AgNO}_3 | \text{AgCl}$  in Wasser oder verdünnter  $\text{KNO}_3$ -Lösung | Ag zusammen, so erhält man, wenn man wieder die Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen vernachlässigt, eine EMK von etwa  $3 \times 0.0577$  V.; d. h. der Konzentrationsprung ist etwa  $10^3$ , die  $\text{AgCl}$ -Lösung enthält nur  $\frac{1}{1000}$  von den Ag-Ionen der 0.01 n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung, da man diese als ganz dissoziiert betrachten kann, ist ihre Ag-Ionen-Konzentration 0.01 oder  $10^{-2}$  und die der  $\text{AgCl}$ -Lösung somit  $10^{-2} \times 10^{-3} = 10^{-5}$ . Eine bei  $18^\circ$  gesättigte  $\text{AgCl}$ -Lösung ist also 0.00001 n. Würde man das  $\text{AgCl}$  in einer 0.01 n.  $\text{KCl}$ -Lösung, die also  $10^{-2}$   $\text{Cl}'$ -Ionen enthält, aufschlämmen, so würde die EMK, wenn die erste Lösung wieder in bezug auf Ag-Ion  $10^{-2} \cdot n$  ist, etwa  $6 \times 0.0577$  sein, d. h. die Ag-Ionen-Konzentration in der  $\text{KCl-AgCl}$ -Lösung wäre  $10^{-2} \times 10^{-3} = 10^{-5}$ . Das Produkt  $[\text{Cl}'] \cdot [\text{Ag}']$  wäre also  $10^{-2} \times 10^{-3} = 10^{-5}$ , d. h. so groß wie in der rein wäßrigen Lösung von  $\text{AgCl}$ , wo sowohl Ag' wie auch  $\text{Cl}' = 10^{-3}$ , also das Produkt wie oben  $10^{-6}$  ist.

Für physiologische und nahrungsmittelchemische Zwecke ist die Wasserstoffelektrode wichtig: ein platinirtes Pt-Blech taucht zur Hälfte in eine Lösung, die  $\text{H}^+$ -Ionen enthält, während es oben von  $\text{H}_2$ -Gas umspült ist (s. S. 520). Arbeitet man mit zwei Wasserstoffelektroden, von denen die eine in eine Lösung mit bekannter  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration  $C_H$  taucht, die andere in die auf ihren H-Gehalt zu untersuchende, so gilt wieder  $\varepsilon = 0.0577 \log \frac{C_H}{x}$  und man kann x aus der EMK  $\varepsilon$  ableiten. (Vgl. hierzu „Physiol. Chemie“ Bd. II, S. 678). In allen wäßrigen Lösungen, unabhängig von ihrer Reaktion, muß nach dem Massenwirkungsgesetz  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}'] = K$  sein. Läßt man eine Wasserstoffelektrode in eine 0.01 n.  $\text{HCl}$  tauchen, so ist dort die H-Ionenkonzentration fast genau  $10^{-2}$ , taucht die andere Elektrode in 0.01 n.  $\text{NaOH}$ , so erhält man eine große EMK, da die H-Ionenkonzentration in der zweiten Lösung nur  $\frac{K}{0.01} = K \cdot 10$  ist. Bei ca.  $22^\circ$  hat man, nach Elimination des Flüssigkeitspotentials, ca. 0.58 Volt für die 0.01 Säure | 0.01 Alkali-Kette gefunden. Der Konzentrationsprung ist also  $10^{10}$ , die H-Ionenkonzentration in der 0.01 n.  $\text{NaOH} = 10^{-2} \cdot 10^{-10} =$

$10^{-13}$ , somit  $K = 10^{-14}$ . Denselben Wert für  $[H][OH]' = 10^{-14}$  hat man nach vier in sich ganz verschiedenen Methoden gefunden.

Bei den Wasserstoffketten stört das bisher stets vernachlässigte „Flüssigkeitspotential“ stark. Denn es ist um so größer, je verschiedener die Beweglichkeit der Ionen in den sich berührenden Lösungen sind. Da  $H'$  und  $OH'$  weitaus am beweglichsten von allen Ionen sind, nimmt das Flüssigkeitspotential in sauren und alkalischen Lösungen stets hohe Werte an. Man kann es dadurch eliminieren, daß man die beiden Lösungen nicht direkt aneinander grenzen läßt, sondern eine konzentrierte Lösung zwischenschaltet, deren Ionen die gleiche oder fast die gleiche Beweglichkeit haben ( $KCl$ ,  $NH^4NO^3$ ,  $KNO^3$ ). Näheres siehe in den Lehrbüchern, z. B. Nernst, Leblanc, Foerster, Grube, Ostwald-Luther, Roth. Bezüglich der für die Elektrolyse u. a. m. wichtigen „Zersetzungsspannung“ sei auf die gleichen Lehrbücher hingewiesen.

### Elektrometrische Maßanalyse

s. Chem.-Taschenbuch 1937 II, S. 377.

#### Praktischer Anhang:

#### (154) Geeignete Stromstärken für galvanische Fällung.

(Grawinkel und Strecker.)

Metall	Amp. pro qdm
Kupfer, zäher Niederschlag bester Qualität ..	0.23—0.26
„ zäh, für Clichés .....	6.62—7.55
„ solide, für Clichés .....	1.55—3.88
„ sandig, körnig .....	7.75—15.5
„ im Cyanidbad .....	0.31—0.47
Zink .....	0.31—0.47
Silber .....	0.16—0.47
Gold .....	0.08—0.16
Messing .....	0.47—0.54
Eisen zum Verstählen .....	0.08—0.23
Nickel zu Beginn 1.4—1.6, dann .....	0.16—0.31

#### (155) Niederschlagstärke bei galvanischer Fällung.

(Steinach und Buchner.)

Metall und Bad	1 cm wiegt g	1 g auf 1 qdm ist dick mm	1 mm dick wiegt g	Strom- dichte A	1 A und Stunde gibt g	1 mm Dicke ge- braucht Stunden	1 g ge- braucht Stunden	In 1 Std. erhält man g
Eisen .....	7	0.014	70	0.02	1.09	3333	47.6	0.02
Gold .....	19	0.005	190	0.1	2.445	776	4.1	0.24
Kupfer .....	8.5	0.012	85	—	1.18	—	—	—
„ saur. Bad	8.5	0.012	85	0.1-2.5	1.18	720	8.5-9.3	0.12-3
„ alkal. „	8.5	0.012	85	0.4	1.18	180	2.1	0.47
Messing .....	8.5	0.012	85	0.5	1.2	142	1.7	0.6
Nickel ....	8.5	0.012	85	0.3-0.6	1.096	268-129	3-1.5	0.33-0.6
Silber .....	10.5	0.009	105	0.3-0.6	4.026	87-43	0.8-0.4	1.21-2.4

**(156) Gewichte und Widerstand von Kupferdrähten**  
vom spez. Gew. 8.9.

Im käufli. Kupferdraht (Elektrolytkupfer) von 1 qmm=0.0166 Ohm.

d in mm	Gew. von 1 m in g	Widerstand für 100 m in Ohm	Länge pro Ohm in m	Querschnitt in mm <sup>2</sup>	Stromstärke in Amp. bei Beanspruchung per mm <sup>2</sup> mit 1 A.
0.1	0.070	211.6	0.476	0.0078	0.08
0.2	.280	52.94	1.889	.0814	0.04
0.3	.690	24.06	4.155	.0706	0.08
0.4	1.124	18.22	7.56	.1256	0.18
0.5	1.747	7.46	11.82	.1968	0.2
0.6	2.720	5.88	17.01	.2827	0.3
0.7	8.490	4.82	28.15	.8848	0.4
0.8	4.480	8.90	80.28	.5026	0.5
0.9	5.670	2.61	88.27	.6861	0.6
1.0	7.000	2.11	47.14	.7854	0.8
1.1	8.468	1.75	57.16	.9503	1.0
1.2	10.07	1.47	68.09	1.1810	1.1
1.3	11.81	1.25	79.82	1.8278	1.3
1.4	18.70	1.08	92.57	1.5894	1.5
1.5	15.78	0.94	106.80	1.7672	1.8
1.6	17.90	.827	120.9	2.0106	2.0
1.7	20.20	.7834	186.3	2.2696	2.2
1.8	22.64	.6534	153.0	2.5447	2.5
1.9	25.28	.5864	170.5	2.8358	2.8
2.0	26.96	.5298	188.9	8.1416	3.1
2.1	80.88	.480	208.8	3.4636	3.5
2.2	88.88	.4378	228.6	3.8013	4
2.3	86.98	.400	249.9	4.1548	4.1
2.4	40.26	.867	272.1	4.5289	5.5
2.5	48.62	.8387	295.2	4.9087	5
2.6	47.25	.8131	319.3	5.3098	5.8
2.7	50.95	.2908	344.4	5.7256	5.7
2.8	54.80	.2700	370.4	6.1575	6.1
2.9	58.78	.2517	392.2	6.6052	6.6
3.0	62.91	.2352	425.2	7.0686	7
3.5	85.68	.1728	578.7	9.6211	9.6
4.0	111.8	.1322	756.1	12.566	12.5
4.5	141.5	.1045	956.4	15.904	16
5.0	174.8	.0847	1180.8	19.635	19.6
5.5	211.4	.06997	1429.1	23.758	23.8
6.0	251.6	.0588	1700.5	28.274	28.2
6.5	306.3	.0501	1995.8	33.183	33.2
7.0	342.5	.0432	2314.6	38.485	38.5
7.5	398.2	.0376	2657.4	44.179	44.2
8.0	447.4	.0331	3028.8	50.266	50.3
8.5	451.3	.0296	3425.3	56.745	56.8
9.0	566.2	.02618	3826.8	68.617	68.6
9.5	632.6	.02364	4275.0	70.882	70.9
10	699.0	.02116	4724.2	78.540	78.5

**Elektronenröhren**

s. Chem.-Kal. 1935 III, S. 511.

## 22. Magnetismus.

Von A. Kußmann, Berlin-Charlottenburg.

### A. Grundbegriffe.

1. Die Ursache der magnetischen Erscheinungen ist das magnetische Feld, wie es uns in der Umgebung von stromdurchflossenen Leitern und von permanenten Magneten entgegentritt. Es ist gekennzeichnet durch die magnetische Feldstärke, d. h. durch die mechanische Kraft, die das Feld auf eine isoliert gedachte magnetische Menge eins (s. u.) ausübt. Die Einheit der Feldstärke führt den Namen „Oersted“ (Oe)<sup>1)</sup>. — Richtung und Stärke eines Feldes können wir uns durch Kraftlinien versinnbildlichen. Dabei gibt die Richtung der Kraftlinien (bzw. die Tangente an der betreffenden Stelle) die Richtung des Feldes an, während der absolute Betrag der Feldstärke durch die Feldliniendichte, d. h. durch die Zahl der Linien senkrecht durch ein Quadratcentimeter, ausgedrückt wird. Die Gesamtzahl der Kraftlinien durch eine Fläche  $q$  bei der Feldstärke  $\mathfrak{H}$ , also die Größe  $\Phi = q \mathfrak{H}$  bezeichnet man als den Kraftfluß durch diese Fläche.

2. Wird ein materieller Körper in ein magnetisches Feld gebracht, so erfährt er eine physikalische Zustandsänderung. Sie läßt sich rein formal durch das Auftreten zweier gleich großer, aber mit entgegengesetzten Vorzeichen versehener magnetischer Belegungen (Mengen) an zwei Punkten nahe den Enden des Körpers, den Polen, darstellen. Diese Belegungen üben sowohl auf die Belegungen eines anderen Körpers eine Kraft aus (Coulombsches Gesetz), als auch unterliegen sie den Kräften des erzeugenden Feldes. Ganz allgemein läßt sich dabei sagen, daß an einem magnetisierten Körper in einem homogenen Felde nur ein Kräftepaar angreifen kann, das seine Längsachse in Richtung der Kraftlinien einzustellen sucht. Das magnetische Verhalten ist daher durch das Produkt der Belegungen in ihrem gegenseitigen Abstand, das sog. magnetische Moment (Polstärke mal Polabstand) bestimmt. — Weiterhin kann man sich den Zustand der Magnetisierung auch durch Kraftlinien versinnbildlichen. Dazu muß man annehmen, daß in einem magnetisierten Körper außer den erzeugenden Feldlinien zusätzliche Kraftlinien, die Magnetisierungslinien vorhanden sind, und zwar entsprechen der magnetischen Belegung eins  $4\pi$  Magnetisierungslinien. An den Enden des Körpers treten diese Linien aus der Oberfläche aus und schließen sich im Außenraum wieder, wobei sie sich den ursprünglichen Feldlinien überlagern.

3. Zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften der Körper kann man zunächst von dem magnetischen Moment bzw. den neu entstandenen Magnetisierungslinien ausgehen, eine Darstellung,

---

<sup>1)</sup> Internationaler Beschluß seit dem Jahre 1930. Die frühere Bezeichnung „Gauß“ ist der Einheit der Induktion  $\mathfrak{B}$  (s. u.) vorbehalten. Amperewind./cm s. Abschnitt D.

die besonders für die molekulartheoretischen Anwendungen zweckmäßig ist. Man bezeichnet

als Magnetisierungsintensität  $J$  oder auch kurz als Magnetisierung das magnetische Moment der Volumeneinheit (Moment des cm-Würfels), und

als Volumsuszeptibilität  $\kappa$  das Verhältnis der jeweiligen Magnetisierung  $J$  zu der erzeugenden Feldstärke  $\mathfrak{H}$ . Es ist also  $\mathfrak{J} = \kappa \cdot \mathfrak{H}$ .

Wird das magnetische Moment nicht auf die Volumeneinheit, sondern auf die Masseneinheit bezogen, so erhält man den spezifischen Magnetismus  $\sigma$ , das magnetische Moment pro Gramm der Substanz. Er ist gleich dem Quotienten aus der Magnetisierungsintensität und der Dichte.

Die Massensuszeptibilität, gewöhnlich mit dem Buchstaben  $\chi$  bezeichnet, entspricht dem Verhältnis des spezifischen Magnetismus zu der erzeugenden Feldstärke und ist ebenso gleich der Volumsuszeptibilität dividiert durch die Dichte.

Für chemische Zwecke pflegt man gewöhnlich mit der Molekularsuszeptibilität  $\chi_m$  oder der Atomsuszeptibilität  $\chi_a$  zu rechnen, unter der man das Produkt aus Massensuszeptibilität und Molekular- resp. Atomgewicht versteht. Die beiden letzten Größen werden häufig in nicht ganz eindeutiger Bezeichnungsweise auch als Molekularmagnetismus oder Atommagnetismus angegeben. Enthält bei paramagnetischen Stoffen das Molekül mehr als ein paramagnetisches Atom, so dividiert man das Molekulargewicht durch die Zahl der paramagnetischen Atome.

Für die Mehrzahl der Körper ist die Magnetisierung der Feldstärke proportional, d. h. die Suszeptibilität stellt eine — für das Material charakteristische — Konstante dar. Man unterscheidet paramagnetische Stoffe mit positiver Suszeptibilität, in denen die Richtung der Magnetisierung mit der der Feldstärke zusammenfällt, und

diamagnetische Stoffe, in denen die Magnetisierung die umgekehrte Richtung hat und  $\kappa$  (bzw.  $\chi$ ) negativ ist.

Unter den Stoffen mit positiver Suszeptibilität fallen einige durch ein besonderes Verhalten heraus und werden gesondert als ferromagnetisch bezeichnet. Ihre Suszeptibilität weist sehr hohe Werte auf, die die der anderen paramagnetischen Stoffe gewöhnlich um viele Zehnerpotenzen übertrifft. Außerdem ist  $\kappa$  in verwickelter Weise von der angelegten Feldstärke abhängig (s. u. ferromagnetische Stoffe, Abschnitt B). Es muß jedoch bemerkt werden, daß es eine ganz strenge Abgrenzung dieser Gruppe gegenüber den paramagnetischen Materialien nicht gibt.

4. Neben der obigen auf den Magnetisierungslinien bzw. dem magnetischen Moment fußenden Darstellung der magnetischen Eigenschaften kann man aber auch eine andere Rechnungsweise durchführen. Sie geht von der Tatsache aus, daß die im Inneren eines magnetisierten Körpers entstehenden Magnetisierungslinien in ihrer Wirkung von den erzeugenden Feldlinien nicht mehr zu unterscheiden sind, weswegen beide gemeinsam als Induktionslinien bezeichnet werden. Insbesondere hat es die Elektrotechnik bei den

praktischen Anwendungen von ferromagnetischem Material fast stets mit der Summe von Feld- und Magnetisierungslinien zu tun und benutzt daher mit Vorteil eine andere Bezeichnung. Man definiert

als Induktion  $\mathfrak{B}$  die Anzahl der die Flächeneinheit durchsetzenden Induktionslinien. Da die Zahl der vorkommenden Magnetisierungslinien gleich dem  $4\pi$  fachen der Magnetisierungsintensität  $\mathfrak{J}$  (s. o.) ist, so ist die Induktion durch die Gleichung

$$\mathfrak{B} = 4\pi \mathfrak{J} + \mathfrak{H}$$

bestimmt, die auch die Umrechnung zwischen Induktion und Magnetisierungsintensität wiedergibt. Die Induktion wird in „Gauß“ gemessen.

Die Permeabilität  $\mu$  bezeichnet das Verhältnis zwischen der jeweils vorhandenen Induktion  $\mathfrak{B}$  und der erzeugenden Feldstärke  $\mathfrak{H}$ . Es ist also  $\mathfrak{B} = \mu \mathfrak{H}$ .

Zwischen der Permeabilität  $\mu$  und der Suszeptibilität  $\chi$  besteht die Beziehung  $\mu = 4\pi\chi + 1$ . Die Permeabilität ist daher im Vakuum gleich 1, bei diamagnetischen Stoffen kleiner als 1, und bei para- und ferromagnetischen Stoffen größer als 1.

## B. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten.

### 1. Dia- und paramagnetische Stoffe<sup>1)</sup>.

Dia- und Paramagnetismus sind mit einer gewissen Periodizität unter den chemischen Elementen verteilt. Die Suszeptibilität ist gewöhnlich außerordentlich gering und liegt etwa in der Größenordnung  $\pm 10^{-6}$ , die von den diamagnetischen Materialien nie überschritten wird, während unter den paramagnetischen auch höhere Werte vorkommen. Sehr stark paramagnetisch sind beispielsweise die seltenen Erden, bei denen sich die Bestimmung der Suszeptibilität bekanntlich zu einem wichtigen Hilfsmittel der Analyse entwickelt hat. Einige charakteristische Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Spez. magnetische Suszeptibilität  $\chi$ .

Elemente				Verbindungen					
Stoff	$10^6 \chi$	Stoff	$10^6 \chi$	Stoff	$10^6 \chi$	Stoff	$10^6 \chi$	Stoff	$10^6 \chi$
Ag	-0,19	H <sup>2</sup>	-1,98	CO <sup>2</sup>	-0,42	FeCl <sup>3</sup>	86,2	NiCl <sup>2</sup>	+ 45,6
Al	+ 0,62	Hg	-0,19	CaCl <sup>2</sup>	-0,43	$\alpha$ -FeO <sup>3</sup>	~ 20	SO <sup>3</sup>	-0,30
Ar	-5,9	Mn	+ 10,1	CoCl <sup>2</sup>	+ 90,5	H <sup>2</sup> O	-0,72	SiO <sup>2</sup>	-0,17
				Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup>					
Bi	-1,3	N <sup>2</sup>	-0,26		+ 24	HgCl <sup>2</sup>	-0,15	CH <sup>3</sup> OH	-0,71
Br	-0,40	Na	+ 0,50	CrO <sup>3</sup>	+ 0,75	NH <sup>3</sup>	-1,1	C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> OH	-0,78
C <sup>2</sup>	-0,49	O <sup>2</sup>	+ 107,7	Cu <sup>2</sup> O	+ 0,73	NO	+ 48,7	CH <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> H	-0,55
Ca	+ 1,10	P	-0,87	CuO	+ 3,1	N <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	-0,28	C <sup>2</sup> H <sup>6</sup>	-0,74
Cr	+ 3,5	S	-0,48	FeCl <sup>2</sup>	101,2	NaCl	-0,41		

<sup>1)</sup> Vgl. W. Klemm: Magnetochemie (Leipzig 1936).

<sup>2)</sup> Diamant.

Über die Abhängigkeit der Suszeptibilität chemischer Verbindungen von ihrer Konstitution liegen umfangreiche Untersuchungen vor (Magnetochemie, vgl. Abschnitt C). So gilt für die fast durchweg diamagnetischen organischen Verbindungen die Regel, daß die Molekularsuszeptibilität gleich ist der Summe der Atomsuszeptibilitäten vermehrt um eine Konstante, die von der Art der Bindung abhängt (Pascal). Auch für wässrige Lösungen ergeben sich einfache Verhältnisse. Die spezifische Suszeptibilität ist der gelösten Menge  $p$

(Gewichtsprozente) proportional und beträgt  $\chi_i = \frac{p}{1-100} \chi + \left(\frac{p}{100}\right)_0$ ,

wenn  $\chi_0$  die Suszeptibilität des Lösungsmittels ist. Ferner ergibt sich die Atomsuszeptibilität ein und desselben Metalls bei analog zusammengesetzten Salzen mit verschiedenen Säuren als nahezu dieselbe, sie ändert sich jedoch mit der Änderung der Konstitution bzw. der Wertigkeit des Metallions.

In Abhängigkeit von der Temperatur weisen Dia- und Paramagnetismus in den verschiedenen Stoffgruppen grundlegende Unterschiede auf. Auf paramagnetische Körper, hauptsächlich Lösungen und Salze, bezieht sich das Curie-Langevinsche Gesetz, wonach die Suszeptibilität der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist ( $\chi \cdot T = C$ , oder auf das magnetische Moment  $m$  bezogen:  $\chi_{\text{mol}} \cdot T = \frac{m^2}{3R}$ ). Die Gültigkeit dieser Formel,

die auch zur Berechnung der Momente dient (s. u.), ist jedoch nur eine recht beschränkte; besser gilt die etwas modifizierte Form  $\chi(T + T^1) = \text{konst.}$ , wobei  $T^1$  eine empirische Korrektionsgröße bedeutet (Curie-Weißsches Gesetz). Die Suszeptibilität diamagnetischer Körper ändert sich sehr viel weniger mit der Temperatur. Im idealen Fall kann sie als temperaturunabhängig angesehen werden. Bei metallischen Elementen ist dagegen auch der Paramagnetismus gewöhnlich mit der Temperatur nur wenig veränderlich.

## 2. Ferromagnetische Stoffe.

Ferromagnetismus findet sich bei Fe, Co und Ni nebst deren Legierungen und Verbindungen, ferner weisen auch die im periodischen System benachbarten Elemente, wie Mn, Cr, in Legierungen und Verbindungen — am bekanntesten davon sind gewisse Chromoxyde und die Al-Cu-Mn-Legierungen (Heusler) — ferromagnetische Eigenschaften auf. Schließlich ist in letzter Zeit auch das Element Gadolinium als ferromagnetisch erkannt worden.

Wird ein ferromagnetischer Körper in ein allmählich wachsendes Feld (wahre Feldstärke, Scherung s. u. Meßmethoden, Abschnitt D) gebracht, so zeigt die Magnetisierung zunächst ein Ansteigen, wächst dann aber immer langsamer und erreicht schließlich einen Höchstwert (Sättigung  $J_\infty$ ). Dementsprechend ist die Suszeptibilität keine Konstante, wie bei den dia- und paramagnetischen Stoffen, sondern geht von einem endlichen Anfangswert (Anfangsuszeptibilität) über ein Maximum wieder nach Null. Der Höchstwert der Suszeptibilität (Maximalsuszeptibilität) ist um so größer,

je geringer die Koerzitivkraft des betr. Materials ist (Gumlich'sche Regel).

Läßt man jetzt die Feldstärke zyklisch ab- und wieder zunehmen, so kehrt die Magnetisierung für verschwindendes Feld nicht wieder auf Null zurück, sondern durchläuft eine charakteristische Kurve, die Hysteresisschleife (s. Fig. 1). Die für  $\mathfrak{H} = 0$  im Körper zurückbleibende Magnetisierung wird Remanenz  $J_R$  genannt. Sie kann erst durch Anlegen eines Feldes von entgegengesetzter Richtung, das als Koerzitivkraft  $\mathfrak{H}_C$  bezeichnet wird, wieder beseitigt werden. Der Flächeninhalt der Hysteresisschleifen entspricht der beim Ummagnetisieren geleisteten Arbeit und heißt Hysteresisverlust. Er schwankt bei den verschiedenen Materialien in weiten Grenzen.

Zur Kennzeichnung eines ferromagnetischen Stoffes vom rein chemischen Standpunkt aus dienen zunächst der Sättigungswert und ferner auch der Curiepunkt (s. u.). Beide werden hauptsächlich durch die chemische Konstitution bzw. den atomaren Aufbau bedingt. Dagegen hängen die Hystereseeigenschaften und die individuelle Form der Magnetisierungskurve wesentlich von den interkristallinen Spannungen und erst über diese von dem Gefügebau ab, wobei sich ganz allgemein nur sagen läßt, daß jede mechanische Härtung (Verfestigung) die Koerzitivkraft heraufsetzt, und daß Mischkristalle gewöhnlich eine

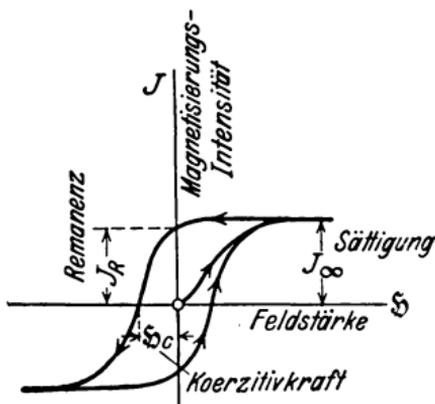


Fig. 1. Hysteresisschleife.

kleine Koerzitivkraft besitzen, während in Legierungen, die aus zwei Phasen bestehen, der Hystereseverlust proportional der Menge des heterogenen Bestandteils heraufgesetzt ist. Magnetisch harte Materialien mit starken strukturellen Spannungen (Kohlenstoffstahl mit Cr-, W- und Co-Zusatz, neuerdings auch ausscheidungsgehärtete Stähle (vgl. S. 579)) und hohen Werten von Koerzitivkraft und Remanenz finden als permanente Magnete, spannungsarme Werkstoffe mit hoher Permeabilität, möglichst schmaler Hystereseschleife und daher geringen Verlusten beim Ummagnetisieren dagegen als Kerne der Transformatoren und elektrischen Maschinen Verwendung. Anstelle des reinen Eisens werden dabei gewöhnlich Legierungen mit etwa 2–4% Si-Zusatz benutzt, die einen erhöhten elektrischen Widerstand und daher geringeren Wirbelstromverlust aufweisen. Die kleinsten Werte der Koerzitivkraft und im Zusammenhang damit sehr hohe Werte der Permeabilität bei niedrigen

Feldstärken werden von gewissen Nickel-Eisen-Legierungen erreicht. Einige durchschnittliche Zahlenwerte der technisch wichtigsten Materialien sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei wie in der Elektrotechnik üblich, nicht die Magnetisierungsintensitäten  $\mathfrak{H}$  und die Suszeptibilitäten, sondern die Induktionen  $\mathfrak{B} = 4\pi \mathfrak{H} + \mathfrak{H}$  und die Permeabilitäten angegeben sind.

Charakteristik einiger ferromagnetischer Materialien.

Bezeichnung	Flußeisen	Elektrolyt-eisen	Eisen + 4% Si (Transformatorstahl)	78% Ni + 22% Fe (Permalloy)	Wolframstahl (5% W, 1% C)	Kobaltstahl (36% Co, 1,1% C)	MK Stahl ausscheidungsgehärtet	Nickel
Induktion $\mathfrak{B}$ für $\mathfrak{H} = 0,1$ Oe	600	900	1000	5000	4	1	0,5	30
1 „	4600	10240	5800	10000	45	12	5	650
10 „	13300	15500	12300	11300	500	150	50	4900
100 „	17500	18050	16000	11500	9000	2000	500	6200
Sättigung $4\pi \mathfrak{H}_\infty$	21400	21600	19700	11400	17000	19000	12000	6400
Remanenz $\mathfrak{B}_R$	10200	10850	6500	5500	10800	10000	5000	3300
Koerzitivkraft $\mathfrak{H}_c$	1,2	0,38	0,50	0,03	65	200	700	1,5
Anfangsperm. $\mu_a$	200	600	500	12000	20	10	5	200
Maximalperm. $\mu_{max}$	4500	14000	6000	80000	600	250	10	1100

Mit steigender Temperatur nehmen die ferromagnetischen Eigenschaften im allgemeinen erst langsam, dann immer rascher ab, um bei einem für das Material charakteristischen Punkte, dem sog. kritischen oder Curiepunkte zu verschwinden. Er liegt für Eisen bei  $769^\circ$ , für Nickel und Kobalt bei  $356$  bzw.  $1075^\circ$ . Oberhalb dieses Punktes sind die Materialien paramagnetisch. Durch Legierung mit anderen Elementen wird der Curiepunkt gewöhnlich stark erniedrigt und sinkt rasch unter die Zimmertemperatur. (Unmagnetische Nickel- und Manganstähle.)

Literatur: Vgl. die Handbücher der Physik von Geiger-Scheel, Wien-Harms; Messkin-Kußmann: Die ferromagnetischen Legierungen. Berlin 1932.

### C. Theorien.

Eine einheitliche Erklärung der magnetischen Erscheinungen baut auf der Annahme von Zirkularströmen als Elementarmagneten auf. Die klassischen Theorien des Para- und Diamagnetismus — als grundlegend sei die Langevinsche Theorie hervorgehoben —,

sahen als diesen in allen Stoffen vorhandenen Elementarmagneten gewöhnlich die Elektronenbahn an. Jede dieser Bahnen besitzt ein kleines magnetisches Dipolmoment, die Einzelmomente lassen sich in einem Atom vektoriell zu einer Resultierenden zusammenfassen. Die neuere quantentheoretische Deutung hat es wahrscheinlich gemacht, daß das Einzelelektron selber ein magnetisches Moment besitzt, das aus der Drehung um seine Hauptträgheitsachse resultiert (Elektronenspin). Dieser Betrag ist für alle Bahnen gleich, und zwar gleich einem Bohrschen Magneton (s. u.). Hinzu tritt noch ein zweiter Betrag, der von der Größe der Nebenquantenzahl abhängt. Zur Deutung der verschiedenen Eigenschaften der Körper gelangte man nun durch folgende Annahmen:

a) Bei diamagnetischen Körpern sind die einzelnen Momente derartig symmetrisch angeordnet, daß das resultierende Moment des Gesamtatoms gleich Null ist. Das Atom und damit der Körper ist unmagnetisch. Erst beim Anlegen eines äußeren Feldes wird durch Beschleunigung resp. Verzögerung der einzelnen Elektronen die Symmetrie der Bahnen im Atom gestört, woraus ein von der Feldstärke abhängiges, ihr aber entgegengesetzt gerichtetes Zusatzmoment resultiert, das beim Aufhören des Feldes sofort wieder verschwindet. Der Diamagnetismus ist demnach eine universelle Eigenschaft, die in den anderen Stoffen nur durch den viel stärkeren Para- resp. Ferromagnetismus überdeckt wird.

b) In paramagnetischen Stoffen kommt wegen der Unsymmetrie dem Atom selber ein von Null verschiedenes magnetisches Moment zu (Atommoment). Auch hier erscheint der ganze Körper zunächst unmagnetisch, weil die Achsen der Dipole infolge der Wärmebewegung nach allen Richtungen gleichmäßig verteilt sind. Der Vorgang der Magnetisierung besteht nun in einer Orientierung der einzelnen Momente, wobei sich ein statistisches Gleichgewicht zwischen der ordnenden Wirkung des Feldes und der störenden der Wärmebewegung ausbildet (Langevins Ableitung des Curieschen Gesetzes). Erst bei extrem hohen Feldstärken kann völlige Gleichrichtung aller Dipole eintreten, das magnetische Moment eines paramagnetischen Körpers muß dann — gleich einem ferromagnetischen — einen Sättigungswert erreichen, der der Summe aller Momente entspricht.

Als Magneton bezeichnet man ein kleinstes Elementarmoment, das als gemeinsamer Teiler der verschiedenen Atommomente auftritt. Die Existenz eines solchen Elementarmoments ist zuerst von P. Weiß vertreten worden, der auch aus empirischen Daten — die Bestimmung der Atommomente basiert dabei auf der Messung der Temperaturabhängigkeit und den Gleichungen der Langevinschen Theorie (s. o.) — einen Zahlenwert, das sog. Weißsche Magneton angegeben hat. Diese Größe wird als Maß für die magnetischen Momente auch heute noch benutzt; die Zahl der Weißmagnetonen  $p$  ergibt sich aus der angegebenen Beziehung zu  $p = 7.6 \sqrt{\chi_M \cdot 10^3}$ , doch kommt ihr keine physikalische Bedeutung zu. Die Quantentheorie führt zu einem Ansatz über die Größe des

Magnetons, das sich etwa 5 mal so groß ergibt, als von Weiß angenommen und als Bohrsches Magneton bezeichnet wird. Seine Existenz ist durch den Stern - Gerlach-Versuch über die Richtungsquantelung von Atomstrahlen erwiesen.

Für die Zusammenfassung der Einzelmomente der Elektronen zu einem resultierenden Moment und damit die Deutung der Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Konstitution gilt zunächst allgemein, daß bei Atomen und Ionen mit abgeschlossenen Elektronenkonfigurationen das gesamte Moment Null beträgt, d. h. daß Diamagnetismus vorliegt. Solche abgeschlossenen Anordnungen sind: Edelgase, edelgasartige Ionen, Konfigurationen mit 18 ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  usw.) oder auch mit  $8 + 2$  und  $18 + 2$  Elektronen ( $\text{P}^{+++}$ ,  $\text{Mg}$  u. a.). Umgekehrt sind Anordnungen mit ungerader Elektronenzahl stets paramagnetisch. Mit Zunahme der Elektronenzahl in einer nicht abgeschlossenen Schale nimmt der Magnetismus daher allmählich zu, geht über ein Maximum, und dann wieder auf Null. Da es nur auf die Zahl der Elektronen, nicht auf die Kernladung ankommt, so haben Lösungen und Krystalle, wenn man sie jeweils auf die gleiche Menge des paramagnetischen Ions bezieht (etwa  $\text{Mn}^{+++}$  oder  $\text{Cr}^{++}$ ) den gleichen Magnetismus, während verschiedene Magnetismus aufweisen (Kosselscher Verschiebungssatz).

Die Diamagnetismuswerte stehen, wie die Atomtheorie lehrt, in Zusammenhang mit dem Volumen der Atome und Ionen und mit der Molekularrefraktion. Wesentlich komplizierter ist der Paramagnetismus der Stoffe im einzelnen zu verstehen, der durch die Einzelionen, durch Komplexe oder auch durch das ganze Gitter bedingt sein kann. Beim gewöhnlichen Ionenparamagnetismus gilt das Curie-Weißsche Gesetz der Temperaturabhängigkeit; abgesehen von dem geringen zusätzlichen Diamagnetismus ist das Gesamtmoment durch das paramagnetische Ion bedingt. Eine zweite Art von (praktisch temperaturabhängigem) Paramagnetismus findet sich beim Übergang vom diamagnetischen Grundzustand zu angeregten Zuständen. In Metallen, in denen wir uns die Elektronen in Form eines Elektronengases vorzustellen haben, und ebenso auch in intermetallischen Verbindungen tritt schließlich der „metallische“ Paramagnetismus des Elektronengases auf (Pauli), der ebenfalls temperaturabhängig ist und einen geringen Betrag hat. Gewöhnlicher und metallischer Paramagnetismus nebeneinander findet sich bei zahlreichen Oxyden und Sulfiden.

Ferromagnetismus ist nicht eine spezifische Eigenschaft der betreffenden Atome, sondern ein von der Zusammenkopplung der Elementarmagnete (Elektronenspins) abhängender, außerordentlich komplizierter Sonderfall. Die grundlegenden Betrachtungen zu diesem Problem sind bereits in der klassischen Theorie von P. Weiß durchgeführt worden, der außer der Wirkung des äußeren Feldes noch ein inneres (molekulares Feld) einführte. Dieses molekulare Feld bewirkt das Vorhandensein einer „spontanen Magnetisierung“ derart, daß jedes ferromagnetische Material aus kleinsten gegeneinander orientierbaren Bereichen aufgebaut ist, die parallele Spins

aufweisen, d. h. bis zur Sättigung magnetisiert sind, so daß das äußere Feld nur die wesentlich geringere Arbeit zu leisten hat, diese bereits vorgerichteten Bezirke in der Feldrichtung zu sammeln.

Die formale Annahme der spontanen Magnetisierung gestattet, zahlreiche ferromagnetische Erscheinungen in befriedigender Weise zu deuten. Außerordentliche Schwierigkeiten bedingte jedoch für die klassische Auffassung die Frage nach dem Ursprung eines solchen Molekularfeldes — das nicht rein magnetischer Natur sein kann — und damit den besonderen Bedingungen, die zum Ferromagnetismus führen. Erst die neuere Quantentheorie (Heisenberg) vermochte die hierfür maßgeblichen Kräfte aus der elektrostatischen Wechselwirkung der in den verschiedenen Atomen gebundenen Elektronen (Austauschkkräfte) zurückzuführen.

Auch die Erscheinungen der technischen Magnetisierungskurve sowie der Hysterese, insbesondere ihre Abhängigkeit von den inneren Spannungen (s. o.) haben in den letzten Jahren eine eingehende theoretische Bearbeitung gefunden, und zwar durch die Annahme, daß die Eigenspannungen eine elastische Festhaltung des Magnetisierungsvektors verursachen und die Magnetostriktion dagegen Arbeit zu leisten habe, die dem elektromagnetischen Feld entnommen wird (Akulov, Becker).

Literatur: Vgl. E. C. Stoner: Magnetism and Matter. London 1934. — R. Ladenburg: Ztschr. phys. Chem. **126**, 133 (1927). — W. Klemm: Z. angew. Ch. **44**, 250 (1931); **48**, 617 (1935). — E. Vogt: Erg. exakt. Naturwiss. **11**, 323 (1932). — J. H. van Fleck: The Theorie of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford 1932. — F. Bloch: Molekulartheorie des Magnetismus im Handbuch der Radiologie Bd. 6, Leipzig 1933, ferner Müller-Pouillet: Lehrbuch der Physik IV, 4. — Bhatnagar and Mathur: Physical Principles and Applications of Magnetochemistry, London 1935.

## D. Meßmethoden.

Magnetische Felder bis zu etwa 500 Oersted, die für Untersuchungen an ferromagnetischen Materialien meist ausreichend sind, erzeugt man gewöhnlich in gleichmäßig bewickelten stromdurchflossenen Spulen. Ist die Länge der Spule groß im Verhältnis zum Durchmesser, so herrscht im Inneren ein homogenes Feld  $\mathfrak{H} = 0,4 \pi n \cdot i$  Oersted, wobei  $n$  die Windungszahl pro Zentimeter und  $i$  die Stromstärke in Ampère bedeutet. Das Produkt  $n \cdot i$  wird in der Technik aus Bequemlichkeitsgründen häufig gleich an Stelle der absoluten Einheit als Maß der Feldstärke benutzt und als A.W./cm (Ampèrewindungen pro Zentimeter) bezeichnet. Felder bis zu 60 000 Oersted werden zwischen den Polschuhen von Elektromagneten erzeugt. Die Bestimmung der Feldstärke erfolgt dabei entweder mit Prüfspule und ballistischem Galvanometer (Fluxmeter) oder, jedoch nur für Felder von etwa 2000 Oersted an, durch Messung der Widerstandsänderung einer Wismuthspirale.

Die Messung dia- und paramagnetischer Stoffe beruht meist auf der ponderomotorischen Wirkung, d. h. auf der Zugkraft im

inhomogenen Felde, wobei paramagnetische Körper zu Stellen höherer Feldstärke, diamagnetische zu Stellen niedriger Feldstärke hingetrieben werden. Diese Kraft ist der Suszeptibilität proportional, zu ihrer Bestimmung im Felde eines Elektromagneten mittels Waage oder Drehwaage sind eine Reihe einfacher Verfahren ausgebildet worden. Flüssigkeiten können nach der Steighöhenmethode untersucht werden.

Zur Messung ferromagnetischer Materialien dienen magneto-metrische und ballistische Methoden. — Prinzipiell ist bei allen ferromagnetischen Messungen zu beachten, daß das äußere Feld durch das Hineinbringen eines Körpers und das Auftreten von freien Polen geändert wird, so daß die erhaltene Magnetisierungskurve daher von der Gestalt des Körpers abhängig ist. Die im Material wirksame, wahre Feldstärke ist um den Betrag  $N \cdot J$  kleiner als die angelegte, scheinbare Feldstärke. Hierbei bedeutet  $N$  eine von der Form der Probe abhängige Konstante, den sog. Entmagnetisierungsfaktor, und  $J$  die vorhandene Magnetisierungsintensität. Die notwendige Umrechnung wird als „Scherung“ bezeichnet. Der Faktor  $N$  kann genau nur für Rotationsellipsoide, für zylindrische Stäbe nur angenähert bestimmt werden. Ganz vermieden wird die Scherung durch die Messung an einem geschlossenen Ringe aus dem betreffenden Material, an dem sich keine Pole ausbilden, oder auch mit Hilfe eines das Material künstlich schließenden Eisenrahmens (Schlußjoch), der auch bei den meisten technischen Apparaten zur Aufnahme der Magnetisierungskurven (z. B. nach Koespel - Kath) Verwendung findet.

## 23. Krystallographie, Mineralogie, Petrographie.

### Die Krystalle vom Diskontinuums- standpunkt<sup>1)</sup>.

(H. Mark - Wien, 1933.)

#### 1. Einleitung.

Für den krystallisierten Festkörper treten zu den für die Substanz an sich charakteristischen Größen — Molekulargewicht, chemische Formel usw. — noch Kennzeichen, die für den Krystall-

<sup>1)</sup> Ausführliche Behandlung dieses Gebietes findet man in den Standard-Werken der Krystallographie; besonders ausführlich und klar bei P. Niggli, *Geom. Kryst. des Diskontinuums* (Berlin 1918, Bornträger). Neuere, für die röntgenographische Strukturanalyse besonders eingerichtete Darstellungen sind: H. Mark, *Röntgenstrahlen* (Leipzig 1926, J. A. Barth). Schleede-Schneider, *Röntgenstrahlen* usw. (Berlin 1928, de Gruyter). Internationale Tabellen zur Strukturbestimmung (Leipzig 1935, AVG).

zustand selbst eigentümlich sind. Schon bei einer ganz oberflächlichen Betrachtung drängen sich einige Tatsachen besonders auffallend vor; es sind dies

1. das Vorhandensein ebener Begrenzungsflächen und die Konstanz der Winkel zwischen diesen Flächen bei einer bestimmten Krystallart;

2. das verschiedenartige Verhalten eines gegebenen Krystalls in verschiedenen Richtungen — seine Anisotropie;

3. die Symmetrie der Krystalle. Diese besteht darin, daß sich verschiedene Richtungen in einem gegebenen Krystall als physikalisch und chemisch durchaus gleichwertig erweisen; wenn man einen würfelförmigen NaCl-Krystall vor sich hat, so sind alle an ihm beobachtbaren Eigenschaften — z. B. die Kompressibilität, Leitfähigkeit, Wachstumsgeschwindigkeit usw. — in den Richtungen der 12 Würfelkanten völlig gleichwertig, eine Tatsache, die sich bei Krystallen immer wieder findet und die ganz besonders charakteristisch ist.

Diese auffälligen Erscheinungen haben schon früh das Interesse der Forschung auf sich gezogen und eine einheitliche formale Beschreibung sowie später auch eine molekulartheoretische Deutung verlangt. Die Systematik der Krystalle hat sich besonders der Symmetrie als Einteilungsprinzip bedient und je nach der Feinheit der angewendeten Untersuchungsmethode eine Einordnung aller möglichen Krystalle in

1. die 7 Krystallsysteme,
2. die 32 Krystallklassen und
3. die 230 Raumgruppen

durchgeführt. Aber schon vor der Vollendung dieser erschöpfenden Systematik war auch der Wunsch nach einer molekulartheoretischen Erklärung der Krystalleigenschaften rege geworden und hat zur Aufstellung der Gittertheorie geführt. Diese Anschauung — in ihren Wurzeln als Hypothese schon vor über 100 Jahren begründet — ist durch den Laueschen Gedanken von der Interferenz der Röntgenstrahlen an Krystallgittern auch einer strengen experimentellen Prüfung zugänglich geworden. Heute kann man den Standpunkt vertreten, daß die Gitterstruktur der krystallisierten Materie durch das gesamte sehr große experimentelle Material auf das beste gestützt ist, eine ausreichende und einleuchtende Erklärung für die oben erwähnte Systematik liefert und einen genügend breiten Rahmen für die Erklärung aller Krystalleigenschaften darstellt.

In dem vorliegenden kurzen Abriß soll versucht werden darzustellen, wie man aus einer einzigen Annahme über den Aufbau der Krystalle als reelle Diskontinua zu der eben erwähnten Systematik gelangt. Aus ihr leitet sich dann eine rationelle Nomenklatur der Krystallklassen ab, die in der Tab. 2 wiedergegeben ist.

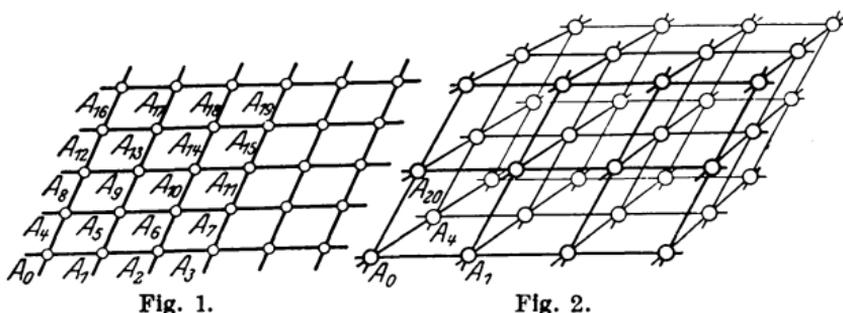
Die Darstellung ist für den Chemiker gedacht und soll ihm nur eine erste Orientierung auf diesem Gebiet vermitteln. Um ein Weiterdringen zu erleichtern, ist an den geeigneten Stellen auf die Originalliteratur, und zwar besonders auf einführende Werke verwiesen. Endlich schien es zweckmäßig zu sein, am Schluß der

Darstellung einen kurzen Abschnitt anzufügen, der zeigt, bei welchen Erscheinungsgebieten — Mischkristalle, Mesophasen usw. — der hier entworfene Rahmen zu enge ist und von den Tatsachen überschritten wird; sie fallen dann in den Bereich neuer erweiterter Theorien, auf die am Ende noch ganz kurz hingewiesen ist.

## 2. Symmetrieelemente der Krystalle und ihre Kombinationsmöglichkeiten.

### a) Punktgitter oder Raumgitter.

Die Grundlage der Raumgittertheorie ist die Behauptung: Die Atome eines Krystalls nehmen nicht beliebige Lagen ein,



sondern sind an feste, gitterartig im Raum verteilte Gleichgewichtsstellen gebunden und führen um sie Schwingungen von geringer Amplitude und verschiedenartiger Frequenz aus. Schon diese Behauptung liefert eine einfache Erklärung für die eben erwähnten auffallendsten Krystalleigenschaften.

Die Fig. 1 zeigt ein ebenes Gitternetz, das man sich aus einem Punkt dadurch herstellen kann, daß man ihn in zwei verschiedenen Richtungen der Ebene um zwei Vektoren

$$a_1 = A_0A_1, \quad a_2 = A_0A_4$$

verschiebt. Man erkennt sofort, daß in dieser Figur die Richtungen  $A_0A_1$  und  $A_2A_1$  einander gleichwertig sind, so daß schon aus der Anordnung allein eine gewisse Symmetrie folgt. Man sieht auch, daß die Begrenzungslinien eines solchen Gebildes gerade sein müssen, was auf das dreidimensionale Raumgitter erweitert, die Tatsache ebener Begrenzungsflächen erklärt. Auch die Anisotropie des Krystalles läßt sich aus der Figur unmittelbar entnehmen.

Im dreidimensionalen Fall erhält man ein räumliches Punktgitter (Fig. 2). Die in Fig. 1 und 2 dargestellten Gitter sind reell homogene Diskontinua von Massenpunkten, deren Homogenität darin begründet liegt, daß ein beliebig herausgeschnittener Teil mit jedem kongruenten an anderer Stelle entnommenen genau identisch ist. Eine solche Homogenität nennt man reell.

Dies muß besonders betont werden, weil z. B. bei Gasen oder Flüssigkeiten die Verhältnisse anders liegen. Auch diese erscheinen

uns makroskopisch homogen, sind es aber nicht, sowie man ihre molekulare Struktur in Betracht zieht. Ihre Homogenität ist nicht reell sondern statistisch, da die einzelnen Moleküle nicht an feste Punkte gebunden sind, sondern im Laufe der Zeit ihren Platz sehr rasch und unregelmäßig wechseln. Man kann also einander gegenüberstellen: Gase, Flüssigkeiten und amorphe Festkörper sind statistisch homogene Diskontinua, deren Homogenität bei Betrachtung der Molekularstruktur verschwindet. Krystalle sind reell homogene Diskontinua, deren Homogenität, wie die Erfahrung zeigt, erst bei Betrachtung der inneratomaren Bewegungen verloren geht.

Gitter, wie sie in den Fig. 1 u. 2 dargestellt sind, nennt man Raumgitter, Punktgitter oder einfache Translationsgitter. Die Abstände der durch Parallelverschiebung auseinander entstehenden, also translatorisch identischen Punkte nennt man die Identitätsperioden des Gitters; es sind diskontinuierliche Funktionen der Fortschrittrichtung. Das Gitter der Fig. 2 ist vollkommen gegeben, wenn die Eigenschaften des Punktes  $A_0$  bekannt und die drei Vektoren, welche das Gitter „aufspannen“, nach Größe und Richtung festgelegt sind; denn beim Aufbau des Gitters geschieht nichts als eine vielmahlige Wiederholung des Punktes  $A_0$  mit seinen bekannten Eigenschaften.

Hat man mehratomige Moleküle vor sich, dann muß man dem Ausgangsgebilde eine gewisse räumliche Ausdehnung und innere Struktur zugestehen, z. B. würde das Translationsgitter der Molekel  $PCl_3$  aus vier ineinander gestellten einfachen Translationsgittern bestehen. Jedes einzelne von ihnen wird durch die gleichen Translationen aufgebaut und ist daher geometrisch in sich geschlossen. Zwischen ihnen bestehen geometrische Beziehungen nicht mehr. Die Art, nach welcher die vier Punktgitter ineinandergestellt sind, ist vielmehr durch den Molekülbau des  $PCl_3$  gegeben. Wenn einmal die Struktur des Einzelmoleküls bekannt ist, dann kann aus ihm wiederum wie beim einfachen Punktgitter der ganze Phosphor-trichloridkrystall aufgebaut werden.

Nach dieser einleitenden Definition über einfache und zusammengesetzte Punktgitter soll jetzt dazu übergegangen werden, die Symmetrieelemente einzeln aufzuzählen und zu beschreiben. Sie lassen sich zweckmäßig in zwei Gruppen zusammenfassen, nämlich in solche, die bereits bei der makroskopischen Krystallbeobachtung erkannt werden können, und in solche, deren Existenz erst die röntgenographische Untersuchung festzustellen vermag.

#### b) Die makroskopisch erkennbaren Symmetrieelemente.

Unter der Symmetrie eines Krystalles versteht man die Eigenschaft, daß er durch eine gewisse, mit ihm durchgeführte Bewegung mit sich selbst zur Deckung kommt. Es gilt daher alle Bewegungen aufzusuchen, bei welchen dies geschieht; dann kennt man sämtliche Symmetrien des vorliegenden Krystalles und kann sie durch Deckoperationen analytisch beschreiben. Dreht man z. B. das in Fig. 3 dargestellte, räumliche Gebilde um die Achse C—C um einen Winkel von  $60^\circ$ , so gelangt es mit sich selbst zur Deckung

und man kann hinterher nicht unterscheiden ob man überhaupt diesen Körper bewegt hat oder nicht. Diejenigen Punkte, Richtungen und Flächen, welche bei einer solchen Deckoperation ineinander übergehen und sich in den verschiedenen Lagen des Krystalles vertreten, nennt man gleichwertige Punkte, Richtungen und Flächen des Krystalles. Da die zur Deckung führende Drehung hier um  $60^\circ$ , d. h. um einen Winkel von  $\frac{2\pi}{6}$  erfolgt, nennt man diese

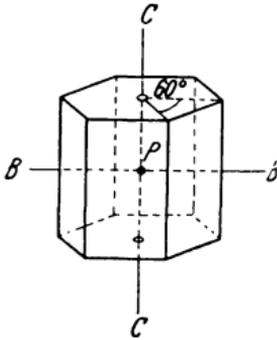


Fig. 3.

Deckoperation eine sechszählige Drehachse. Die Größe des in Fig. 3 gezeichneten Gebildes und das Ausmaß seiner Begrenzungsflächen hängt, wie die Erfahrung zeigt, nur von den äußeren Umständen beim Wachstum ab. Unter idealen Verhältnissen wächst sich jedes kleinste Bruchstück dieser Substanz beim Krystallisieren zu der gleichen Form aus. Die Symmetrie der Krystalle ist daher eine innere Eigenschaft und von der Größe und Form des gerade vorliegenden

Individuums nicht mehr abhängig. Besitzt der makroskopisch als Kontinuum erscheinende Krystall eine Drehachse, so muß natürlich das ihm zugrunde liegende Raumgitter ebenfalls die gleiche Symmetrie besitzen. Da es, wie früher erwähnt, aus einer unendlichen

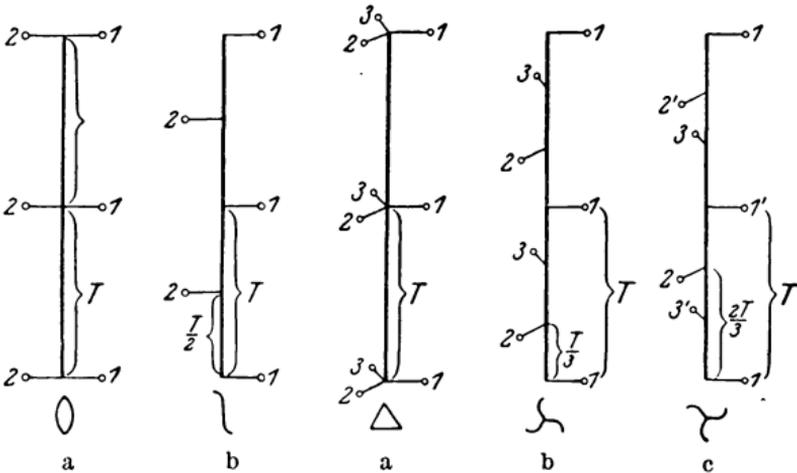


Fig. 4.

Fig. 5.

Schar identischer Punkte besteht, muß ihm eine unendliche Parallelschar solcher Achsen zukommen. Diese Parallelschar von Drehachsen kann man sich natürlich auch so entstanden denken, daß man eine einzige herausgegriffene parallel sich selbst mit den gleichen Vektoren verschiebt wie die Atome des Punktgitters.

Es gibt nicht nur sechszählige, sondern, wie die Erfahrung einerseits, die rein geometrische Betrachtung andererseits beweisen, auch noch zwei-, drei- und vierzählige Drehachsen, bei denen die Drehungen um 180, 120 und 90° erfolgen; sie sind als Figuren 4a,

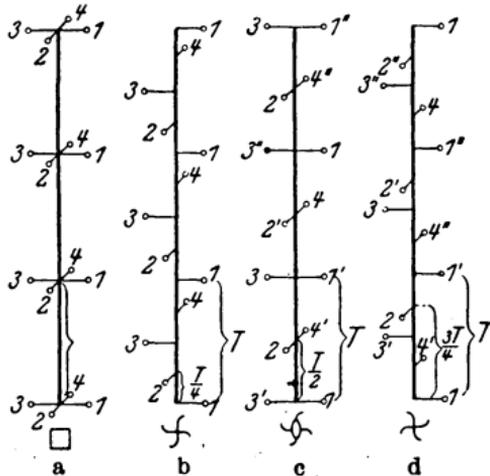


Fig. 6.

5a und 6a dargestellt. Die übrigen in diesen Figuren enthaltenen Achsen werden später (S. 550) erläutert.

Wir haben als erste Klasse makroskopisch erkennbarer Symmetrieelemente, die Drehachsen, kennengelernt. Weitere Beobachtung hat darauf geführt, daß noch die Spiegelebene und die Drehspiegelebenen als makroskopische Symmetrieelemente auftreten.

Die Fig. 7 zeigt die geometrische Bedeutung der Spiegelung; der Abstand der Punkte vor und hinter der Ebene ist der gleiche; die in der Ebene selbst gelegene Strecke T wird von der Spiegelung nicht verändert.

Die in Fig. 8 gezeichnete Punktanzahl zeigt das folgende Verhalten: 1 und 3 gehen in 2 und 4 über, wenn man sie um die Achse um 90° dreht und außerdem noch an der Ebene spiegelt. Die Deckoperation besteht also hier aus einer gleichzeitigen Drehung und Spiegelung und wird daher Drehspiegelung genannt. Bei der Drehspiegelung kann die Drehung wiederum eine zwei-, drei-, vier- und sechszählige sein; wenn man zweizählige Drehung mit der Spiegelung verbindet, dann erhält

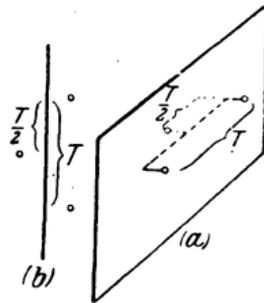


Fig. 7.

a = perspektivisches Bild  
b = Projektion in der Ebenenrichtung.

man die in Fig. 9 dargestellten geometrischen Verhältnisse. Man nennt Z auch das Symmetriezentrum.

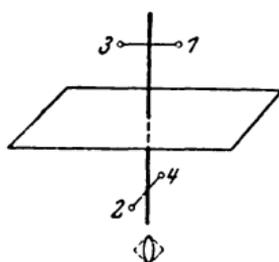


Fig. 8.

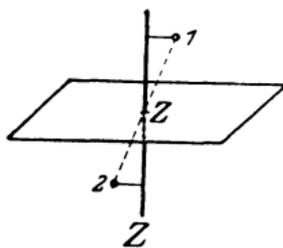


Fig. 9.

Damit sind die makroskopisch beobachtbaren Symmetrieelemente erschöpft; es waren:

Drehachsen,  
Spiegelebenen und  
Drehspiegelebenen.

### c) Kombination der makroskopischen Symmetrieelemente.

Die eben erwähnten Symmetrieelemente treten, wie die Erfahrung lehrt, nicht nur einzeln für sich auf, sondern sie können miteinander in der verschiedenartigsten Weise kombiniert sein. Schon der in der Fig. 3 dargestellte Krystall zeigt z. B. neben der eingezeichneten sechszähligen Drehachse CO noch das Vorhandensein einer zweizähligen Achse B—B senkrecht hierzu.

Wenn man zu einer Systematik der makroskopisch unterscheidbaren Symmetrien kommen will, hat man offenbar die Frage zu beantworten: Welches sind die mit der homogenen Diskontinuität verträglichen Kombinationen makroskopischer Symmetrieelemente? Ehe wir an die Beantwortung schreiten, soll kurz darauf hingewiesen werden, welche Bedeutung diese rein geometrische Abzählung haben wird. Es wird dabei eine ganz bestimmte Zahl möglicher Kombinationen — es sind ihrer 32 — herauskommen. Alle existierenden Krystalle müssen sich, das ist Sinn und Forderung dieser Systematik, bezüglich ihrer makroskopisch feststellbaren Symmetrie in eine dieser Klasse einpassen. Findet sich eine einzige, experimentell gesicherte Ausnahme, so würde sie die Strukturtheorie widerlegen. Ein solcher Fall ist aber bisher noch nicht gefunden worden.

Bei der Kombination der Symmetrieelemente sind einige allgemeine Gesetze von Wichtigkeit, die hier kurz ohne analytische Begründung aufgezählt sein mögen. Ausführliche Ableitungen für sie findet man in den eingangs zitierten Lehrbüchern.

1. Durch Kombination verschiedener Symmetrieelemente entstehen unter Umständen von selbst neue Symmetrieelemente.

2. Zwei unter einem Winkel von  $\frac{2\pi}{n}$  stehende digonale Achsen bedingen eine auf ihnen senkrecht stehende n-zählige Achse.

3. Zwei nicht parallele Achsen bedingen stets eine neue, deren Zähligkeit und Richtung von den beiden gegebenen Achsen abhängt.

4. Gleichwertige Achsen können nur die in der Tab. 1 angeführten Winkel bilden.

Tabelle 1.

Digonale Achsen ....	180°	120°	90°	60°	0°
Trigonale Achsen ....	180°	109° 28' 10'' bzw. 70° 31' 44''	—	—	0°
Tetragonale Achsen ..	180°	—	90°	—	0°
Hexagonale Achsen ..	180°	—	—	—	0°

Kombiniert man die früher aufgezählten Symmetrieelemente unter Berücksichtigung dieser vier Sätze, so erhält man die 32 Krystallklassen.

Es würde zu weit führen, diese Kombination hier in extenso darzustellen, um so mehr als sie in den eingangs erwähnten Lehrbüchern der Krystallographie wiederholt mit der größten Ausführlichkeit wiedergegeben ist. Hier sei nur an einem typischen Beispiel gezeigt, wie man beim Zusammenfügen der einzelnen Symmetrieelemente vorgeht und wie das Ergebnis dieser Überlegungen aussieht.

Zunächst ist leicht einzusehen, daß es fünf Klassen gibt, die nur Drehachsen besitzen, denn die Zähligkeit dieser Achsen kann 1, 2, 3, 4 oder 6 betragen; man nennt diese Klassen die cyclischen Klassen und bezeichnet sie

in der Symbolik mit C, wobei man die Zähligkeit der Achse, um die es sich gerade handelt, als Index hinzufügt; also C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> usw. Nun kann man zu diesen Achsen — den sog. Hauptachsen — noch andere hinzufügen; wenn man z. B. senkrecht auf eine dreizählige Drehachse noch eine zweizählige hinzunimmt, so erhält man das in Fig. 10 angegebene System von Symmetrieelementen; man nennt solche Klassen wegen des Vorhandenseins einer zweizähligen Achse senkrecht zur Hauptachse Diederklassen und bezeichnet sie in der Systematik der 32 Krystallklassen mit dem Buchstaben D; solche Diederklassen gibt es vier, denn man kann jede der C-Klassen mit senkrechter digonaler Achsen versehen und erhält dann aus jeder eine neue Gruppe, nur nicht aus der Gruppe C<sub>1</sub>, weil D<sub>1</sub> mit C<sub>1</sub> identisch wird.

Nunmehr kann man — weitergehend — die C- und D-Klassen mit Spiegelebenen kombinieren. Fügt man z. B. der Klasse C<sub>2</sub> eine senkrecht zur Achse stehende (horizontale) Spiegelebene hinzu, so erhält man die in Fig. 11 dargestellte Gesamtheit von Symmetrie-

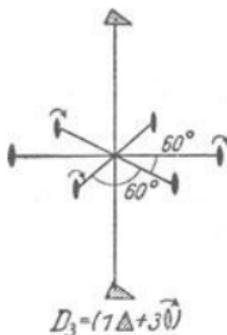


Fig. 10.

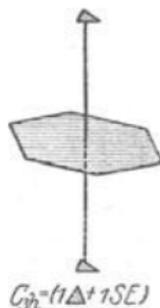


Fig. 11.

Tabelle 2.

Krystallklassenbezeichnung			Kry- stall- system
Französische Schule Schönflies	Groth	Sym- bole	
trikl. hemiedr. trikl. holoedr.	asymmetr. od. pediale Klasse pinakoidale Klasse	C <sub>1</sub> C <sub>i</sub>	triklin
monokl.-hemiedr. monokl.-hemimorph monokl. holoedr.	domatische Klasse monoklin sphenoidische Klasse monoklin prismatische Klasse	C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>	mono- klin
rhombo.-hemimorph rhombo.-hemiedr. rhombo.-holoedr.	rhombo.-pyramid. Klasse rhombo.-bisphenoid. Klasse rhombo. bipyramid. Klasse	C <sub>3v</sub> V V <sub>h</sub>	rhom- bisch
rhomboedr. tetartoedr. (hex. II. Art.) rhomboedr. paramorph rhomboedr. hemimorph. rhomboedr. enantio- morph (hex. II. Art.) rhomboedr. holoedr.	trigonal pyramid. Klasse rhomboedrische Klasse ditrigonal pyramid. Klasse trigonal trapezoedr. Klasse ditrigonal skalenoedr. Klasse	C <sub>3</sub> C <sub>3i</sub> C <sub>3v</sub> D <sub>3</sub> D <sub>3d</sub>	rhom- boe- drisch
hexag. tetartoedr. mit trig. Achse (trig. para- morph) hexag. hemiedr. m. trig. Achse (trig. holoedr.)	trigonal bipyramid. Klasse ditrigonal bipyramid. Klasse	C <sub>3h</sub> D <sub>3h</sub>	trigonal (An- hängsel)
hexag. tetartoedr. hexag. paramorph hexag. hemimorph hexag. enantiomorph hexag. holoedrisch	hexag. pyramid. Klasse hexag. bipyramid. Klasse dihexag. pyramid. Klasse hexag. trapezoedr. Klasse dihexag. bipyramid. Klasse	C <sub>6</sub> C <sub>6h</sub> C <sub>6v</sub> D <sub>6</sub> D <sub>6h</sub>	hexa- gonal
tetrag. tetartoedr. tetrag. paramorph tetrag. hemimorph tetrag. enantiomorph tetrag. holoedr. tetrag. tetartoedr. (sphenoidisch) tetrag. hemiedr. II. Art.	tetrag.-pyramid. Klasse tetrag.-bipyramid. Klasse ditertrag.-pyramid. Klasse tetrag.-trapezoetr. Klasse ditetrag. bipyramid. Klasse tetrag. bisphenoidische Klasse (didigonal) tetrag. skalenoedrische Klasse	C <sub>4</sub> C <sub>4h</sub> C <sub>2v</sub> D <sub>4</sub> D <sub>2d</sub> S <sub>4</sub> V <sub>d</sub>	tetra- gonal
kubisch tetartoedr. kubisch paramorph kubisch hemimorph kubisch enantiomorph kubisch holoedr.	tetraedr. pentagondodekaedr. Klasse dyakisdodekaedr. Klasse hexakistetraedr. Klasse pentagonikositetraedr. Klasse hexakisoktaedr. Klasse	T T <sub>h</sub> T <sub>d</sub> O O <sub>h</sub>	kubisch

elementen; solche Klassen bezeichnet man wegen des Vorhandenseins der „horizontalen“ Spiegelebene mit  $C_{2h}$ ,  $C_{3h}$ ,  $C_{4h}$  und  $C_{6h}$ .

Man kann die Spiegelebene aber auch parallel zu den Achsen — also vertikal — stellen und bezeichnet demgemäß die hierbei entstehenden vier Klassen mit den Symbolen  $C_{2v}$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_{4v}$  und  $C_{6v}$ ; als Fig. 12 ist  $C_{6v}$  schematisch wiedergegeben. Weiter kann man auch noch die D-Klassen mit Spiegelebenen versehen und erhält die verschieden-zähligen  $D_h$ -Klassen. Endlich kann man auch noch Achsen unter anderen Winkeln miteinander kombinieren und auch hier noch Spiegelebenen hinzufügen.

Das endgültige Ergebnis dieser ganzen Abzählung ist in der Tab. 2 zusammengefaßt; sie enthält die 32 makroskopisch unterscheidbaren Krystallklassen mit ihren Symbolen und mit den verschiedenen üblichen Bezeichnungen. Ihre Bedeutung ist die folgende: durch makroskopische Symmetriebetrachtungen — Krystalloptik, Pyro- und Piezoelektrizität, elastische Messungen usw. — kann man bei jedem vorgegebenen Krystall schließlich dazu kommen, ihn in eine dieser Klassen einzureihen; jeder Krystall muß sich in diesen Rahmen fügen, wenn nicht die Grundlage der ganzen Theorie erschüttert werden soll. In der Tat ist man bisher noch auf keine Ausnahme gestoßen; umgekehrt sind auch fast für alle Krystallklassen Vertreter aufgefunden worden, allerdings mit sehr verschiedener Häufigkeit; noch keinen sicheren Vertreter hat man für die Klassen  $C_{3h}$  und  $D_{3h}$ , alle anderen finden sich in mehr oder weniger zahlreichen Beispielen realisiert.

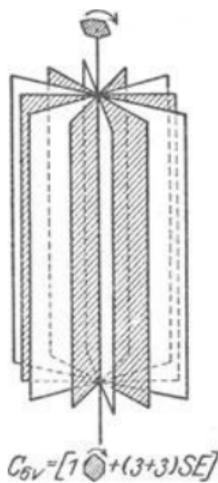


Fig. 12.

#### d) Die „mikroskopisch“ erkennbaren Symmetrieelemente.

Wenn die Krystalle wirklich raumgittermäßig aufgebaut sind, dann besteht jedes der bisher aufgezählten Symmetrieelemente in Wirklichkeit aus einer Parallelschar einzelner Individuen, die durch die Punkte des Raumgitters hindurchgehen oder zu ihnen ganz bestimmte Lagen einnehmen. Die einzelnen Individuen einer solchen Schar gehen dadurch ineinander über, daß man sie um sehr kleine Beträge von der Größenordnung  $10^{-8}$  cm parallel zu sich selbst verschiebt. Wenn man daher den letzten Feinheiten des reellen Diskontinuums Rechnung tragen will, hat man mit den bisherigen Symmetrieelementen noch die Deckoperation der Translation zu kombinieren: sie führt von der Krystallographie des Kontinuums zu der des reellen Diskontinuums. Wegen der Kleinheit der hierbei in Frage kommenden Translation ( $10^{-8}$  cm) sind diese Kombinationen nicht mehr makroskopisch feststellbar, aber die Röntgeninterferenzen gestatten ihre direkte Beobachtung und

zwingen von der experimentellen Seite her zu einer Verfeinerung der eben dargestellten Systematik.

Durch die Hinzunahme von Parallelverschiebungen wird jede der 32 Krystallklassen noch weiter unterteilt, und zwar dadurch, daß man bald dem einen, bald dem anderen der ihr zukommenden Symmetrieelemente auch noch die Translation in einer ganz bestimmten Richtung hinzufügt; auf diese Weise entstehen die 230 Raumsysteme oder Raumgruppen.

Die zusammengesetzten Deckoperationen, durch deren Mitberücksichtigung diese Verfeinerung sich vollzieht sind:

Drehung + Translation = Schraubung und  
Spiegelung + Translation = Gleitspiegelung.

Es soll zunächst ihre geometrische Bedeutung erläutert und dann wiederum die Ableitung der 230 Raumgruppen in ähnlicher Weise angedeutet werden, wie dies eben bei den 32 Krystallklassen versucht worden ist.

1. Die Schraubung. Betrachten wir die Fig. 4 b auf S. 544! Der Punkt 1 geht in den Punkt 2 dadurch über, daß man ihn zunächst um  $180^\circ$  um die senkrechte Achse herumdreht und dann noch um eine gewisse Strecke parallel zu ihr verschiebt. Damit nach einer Drehung um  $360^\circ$  der Punkt 1 wieder in der translatorisch identischen Lage 1 erscheine, ist es nötig, daß die Parallelverschiebung bei einer Drehung um  $180^\circ$  gerade die Hälfte der Identitätsperiode  $T$  beträgt; diese Deckoperation nennt man eine digonale Schraubung; in völliger Analogie lassen sich auch eine trigonale, tetragonale und hexagonale Schraubung herstellen. Für Schraubenachsen gilt die Regel: man drehe den gegebenen Ausgangspunkt um  $\frac{2\pi}{n}$  und verschiebe ihn gleichzeitig um den Betrag  $\frac{T}{n}$  parallel zu der vorhandenen Achse.

Man kann bei dieser Art von Deckoperation zwei Fälle unterscheiden, je nachdem man die Schraubung rechts- oder linksgängig durchführt und erhält in den beiden Fällen zwei Gebilde, die sich zueinander verhalten wie die rechte und die linke Hand; sie gehen durch Spiegelung in eine zu der Achse parallelen Ebene ineinander über und heißen einander enantiomorph.

Durch dieses Hinzutreten der Translation erhöht sich bereits die Zahl der möglichen Achsen ganz erheblich. Der digonalen Drehachse tritt die digonale Schraubenachse an die Seite (Fig. 4a und 4b); da die Drehung um  $180^\circ$  geht, ist links- und rechtsdrehend hier identisch; zu der trigonalen Drehachse treten zwei trigonale Schraubenachsen, die rechts- und linksdrehend sind; die diesen drei Möglichkeiten entsprechenden Punktanordnungen sind in den Fig. 5 a bis c wiedergegeben. Vierzählige Achsen gibt es vier; die Fig. 6 zeigt sie schematisch; es sind die vierzählige Drehachse, die rechts- und linksgängige vierzählige Schraubenachse mit der Translation  $T/4$  und die vierzählige Schraubenachse mit der Schraubungskomponente  $T/2$ , die gleichzeitig eine zweizählige Drehachse darstellt. Entsprechend

gibt es sechs hexagonale Achsen auf deren Wiedergabe im einzelnen jedoch verzichtet werden kann.

2. Die Gleitspiegelung. Wenn man die Spiegelung mit einer Translation vereinigt, dann kommt man zu einer neuen Deckoperation: zur Gleitspiegelung. Ihre geometrische Bedeutung sei durch die Fig. 13 dem Verständnis näher gebracht: der Ausgangspunkt wird zunächst an der Ebene gespiegelt und dann um  $T/2$  parallel zu dieser Ebene verschoben; er kommt hierdurch in eine

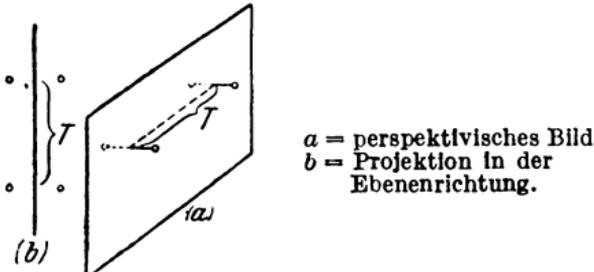


Fig. 13.

neue kristallographisch gleichwertige Lage und wird durch nochmalige Anwendung dieser Deckoperation in die translatorisch identische Lage ( $T$ ) übergeführt.

Damit sind die geometrisch möglichen Kombinationen von Drehung bzw. Spiegelung mit der Translation erschöpft; Krystalle die sich in ihrer Symmetrie nur dadurch voneinander unterscheiden, daß sie an Stelle von Drehachsen bzw. Spiegelebenen die entsprechenden Schraubenachsen bzw. Gleitspiegelebenen besitzen, sind für makroskopisch physikalische oder geometrische Hilfsmittel nicht mehr unterscheidbar, weil ja der einzige Unterschied zwischen ihnen darin besteht, daß man in dem einen Fall nur die Drehung um eine bestimmte Achse oder die Spiegelung in einer bestimmten Ebene durchzuführen hat, während man im anderen Fall noch eine Translation um etwa  $10^{-8}$  cm hinzufügen muß, um das Gebilde mit sich selbst zur Deckung zu bringen; das letztere kann man makroskopisch natürlich nicht merken. Raumgruppen, die sich nur durch verschiedenartige Schraubungs- oder Gleitungsbestandteile bei gleicher Achsenzähligkeit und gleicher Lage der Spiegelebenen voneinander unterscheiden, besitzen vom makroskopischen Standpunkt aus die gleiche Symmetrie, gehören also zur gleichen Krystallklasse. Erst wenn man auf die feineren Eigenschaften der Achsen, nämlich auf Größe und Art ihrer Schraubungsbestandteile sowie auf die Gleitungsbestandteile der Gleitspiegelebenen eingeht, wird es möglich, die 32 Krystallklassen noch zu unterteilen und einen gegebenen Krystall einer der 230 Raumgruppen zuzuordnen.

Die große Bedeutung der Röntgenanalyse ist nun gerade darin zu erblicken, daß man mit ihrer Hilfe Drehachsen von Schraubenachsen und Spiegelebenen von Gleitspiegelebenen experimentell

mit aller Sicherheit unterscheiden kann, so daß man durch eine quantitative Auswertung der Röntgenogramme dazu kommt, jeden Krystall einer ganz bestimmten Raumgruppe zuzuteilen, während man bisher immer bei der Zuteilung zu einer bestimmten Krystallklasse stehen bleiben mußte.

**e) Kombination aller Symmetrieelemente (230 Raumgruppen oder Raumsysteme).**

Zur Durchführung der verfeinerten Systematik hat man nun nur zu untersuchen, wie sich in jeder der 32 Krystallklassen der Tab. 2 die Drehachsen der Reihe nach in Schraubachsen und die Spiegelebenen der Reihe nach in Gleitspiegelebenen umwandeln lassen, ohne daß durch dieses Verfahren ein Widerspruch mit den Grundvoraussetzungen des reell homogenen Diskontinuums entsteht. Diese Verfeinerung führt in den allermeisten Fällen zu mehreren Möglichkeiten, so daß jeder Krystallklasse mehrere Raumgruppen entsprechen; man bezeichnet sie durch einen oberen Index an dem Symbol die Krystallklasse und erhält z. B. für die Klasse  $C_2$  die Raumgruppen <sup>1)</sup>

$C_3^1 = 1$  Parallelschar trigonaler Drehachsen;

$C_3^2 = 1$  Parallelschar trigonaler linksgewundener Schraubachsen;

$C_3^3 = 1$  Parallelschar trigonaler rechtsgewundener Schraubachsen;

$C_3^4 = 1$  Parallelschar trigonaler Drehachsen + 1 Parallelschar linksgängiger Schraubachsen + 1 Parallelschar rechtsgängiger Schraubachsen.

Damit sind für die Klasse  $C_2$  alle Möglichkeiten erschöpft. Wenn man mit allen übrigen Krystallklassen in gleicher Weise verfährt, so erhält man die in der Tab. 3 enthaltene Aufspaltung der Klassen in die einzelnen Raumgruppen und es resultieren als Ergebnis dieser Abzählung 230 Raumgruppen, deren physikalische Bedeutung darin besteht, daß jeder Krystall sich einer dieser Gruppen zuteilen lassen muß. In der Tat ist dies bisher auch immer der Fall gewesen, wenn auch wiederum die Häufigkeit, mit der sich die in der Natur vorkommenden Krystalle über die verschiedenen Raumgruppen verteilen, eine sehr verschiedene ist; es gibt zahlreiche Gruppen, für die man bisher noch keinen Vertreter gefunden hat; ein Widerspruch mit der Strukturtheorie konnte aber bisher bei normalen Krystallen nicht aufgefunden werden; erst bei der Untersuchung von Mischkrystallen, Mesophasen und ähnlichen Gebilden erweist sich der hier gegebene Rahmen für die tatsächlich beobachtbaren Erscheinungen als zu enge.

Durch die Elemente einer gegebenen Raumgruppe ist dem Raume eine sehr starke Gesetzmäßigkeit aufgeprägt, die sich darin äußert, daß eben wegen der vorhandenen Symmetrie ein an eine

<sup>1)</sup> Es muß hier betont werden, daß in den letzten Jahren von C. Hermann und E. Schiebold zwei neue Raumgruppenbezeichnungen vorgeschlagen wurden, die in den Internationalen Tabellen für Strukturbestimmung zu finden sind.

Tabelle 3.

Klasse im Scheinkontinuum	Zahl der Raumsysteme im Diskontin.	Klasse im Scheinkontinuum	Zahl der Raumsysteme im Diskontin.	Klasse im Scheinkontinuum	Zahl der Raumsysteme im Diskontin.	Klasse im Scheinkontinuum	Zahl der Raumsysteme im Diskontin.
$C_i$	1	$D_s$	10	$C_{sh}$	1	$T_d$	6
$C_2$	3	$D_4$	6	$C_{sh}$	6	$V_d$	12
$C_3$	4	$O_2$	8	$C_{sh}$	2	$D_{s1}$	6
$C_4$	6	$C_i$	1	$T_h$	7	$V_h$	28
$F$	6	$S_4$	2	$C_{sv}$	22	$D_{sh}$	4
$V$	5	$C_{si}$	2	$C_{sv}$	6	$D_{ih}$	20
$D_s$	9	$C_{sh}$	4	$C_{sv}$	12	$D_{sh}$	4
	7	$C_{sh}$	6	$C_{sv}$	4	$O_h$	10
Sa. 8	41	Sa. 8	39	Sa. 8	60	Sa. 8	90
						+8	+41
						+8	+39
						+8	+60
Insgesamt						32	230

bestimmte Stelle des Raums gebrachter Punkt an einer Reihe anderer Stellen ebenfalls erscheint. Man nennt die Gesamtzahl der aus einem Punkt entstandenen Punkte die Zähligkeit der betreffenden Punktlage; sie hängt von der gegebenen Raumgruppe und von der speziellen Lage des Ausgangspunktes ab. Wenn der ursprünglich gegebene Punkt — man nennt ihn den konstituierenden — auf einem Symmetrieelement oder gar auf dem Schnittpunkt mehrerer Symmetrieelemente liegt, dann wird er natürlich an weniger andere Stellen übergeführt und seine Zähligkeit ist geringer. Andererseits verlangen die Symmetrieelemente, die durch den Punkt hindurchgehen, dann von ihm eine ganz bestimmte Eigensymmetrie. Zähligkeit und Eigensymmetrie der Punktlagen sind die wichtigsten aus der Raumgruppentheorie für die Gitterpunkte folgenden Begriffe.

Die gesamte Symmetrie eines gegebenen Gitters hängt dann von zwei Dingen ab:

1. von der Eigensymmetrie der das Gitter aufbauenden Punkte und
2. von der Symmetrie der Anordnung der Punkte im Raumgitter.

Physikalisch äußern sich meist in diesen beiden Arten der Symmetrie zwei verschiedene Arten von Kräften: die Eigensymmetrie der Teilchen (Atome, Moleküle, Molekülgruppen) ist durch die diese Körper in sich zusammenhaltenden Kräfte — meist sind es chemische Hauptvalenzen — bedingt, während die Symmetrie der Anordnung im Gitter durch diejenigen Kräfte hergestellt wird, welche nach Absättigung der Hauptvalenzen noch ausgeübt werden.

In den beiden Begriffen der Zähligkeit und Eigensymmetrie und in ihrer Auswertung auf die Geometrie und die Kräfte in und zwischen den Molekeln liegt die Anwendungsmöglichkeit der Röntgenanalyse auf chemische und physikalische Probleme begründet.

**1) Die sieben Krystalsysteme, die 14 Bravaisgitter und die Weissenbergschen Punktgruppen.**

Die soeben skizzierte Systematik — 32 Krustallklassen und 230 Raumgruppen — stellt die Deckoperationen des Kontinuums bzw. des Diskontinuums als Einteilungsprinzip in den Vordergrund und ist daher in sich geschlossen. Man hat aber im Laufe der Zeit auch noch andere Gesichtspunkte zur Einteilung der Krustalle verwendet und kam auf diese Weise noch zu anderen Klassifizierungen, von denen die wichtigsten hier kurz angefügt seien.

**a) Die sieben Krystalsysteme.**

Für die beschreibende makroskopische Krustallographie war es von Bedeutung, die Krustalle nach der speziellen

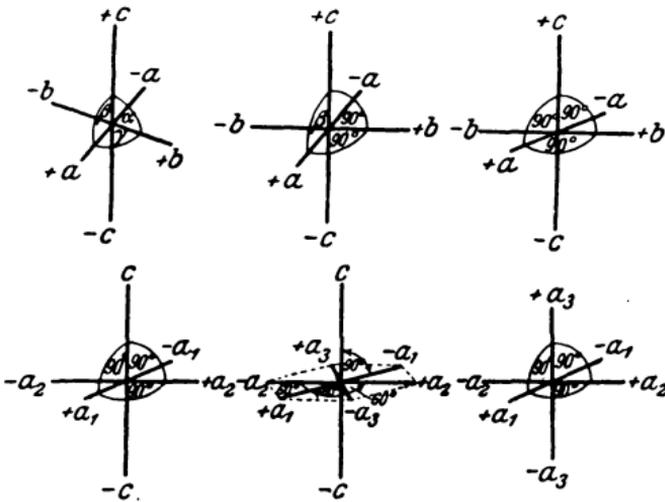


Fig. 14.

Beschreibung der äußeren Wachstumsformen einzuteilen. Voraussetzung für eine solche Beschreibung ist die Einführung eines geeigneten Koordinatensystems, auf das man die Angabe und das Verhalten bestimmter Richtungen und Flächen bezieht. Ein solches Koordinatensystem kann natürlich in der verschiedenartigsten Weise zu dem zu beschreibenden Krustall orientiert sein und man wird hierbei womöglich diejenigen Richtungen zu Koordinatenachsen machen, die sich an dem Objekt selbst besonders auszeichnen. Im Diskontinuum sind dies natürlich die kürzesten Identitätsperioden, im Kontinuum diejenigen Richtungen, welche beim Wachstum besonders bevorzugt werden. Wenn Symmetrien vorhanden sind, wird man das Koordinatensystem parallel oder senkrecht zu den vorhandenen Symmetrieelementen lagern oder sonst günstig gegen sie orientieren.

Führt man nun auf Grund der Forderung einfacher Beschreibung der Wachstumsformen eine Zusammenfassung der Krustallklassen

Tabelle 4.

Kristallsystem	Triklin		Monoklin				Rhombisch				Rhomboedrisch			
	$C_1$	$C_1$	$C_2$	$C_2$	$C_{2h}$	$C_{2h}$	$C_{2v}$	$V$	$V_h$	$C_2$	$C_{2h}$	$C_{2v}$	$D_2$	$D_{2h}$
Kristallklasse . . . . .	$C_1$	$C_1$	$C_2$	$C_2$	$C_{2h}$	$C_{2h}$	$C_{2v}$	$V$	$V_h$	$C_2$	$C_{2h}$	$C_{2v}$	$D_2$	$D_{2h}$
Röntgensymmetrie . . . . .	$C_1$	$C_1$	$C_2$	$C_2$	$C_{2h}$	$C_{2h}$	$C_{2v}$	$V$	$V_h$	$C_2$	$C_{2h}$	$C_{2v}$	$D_2$	$D_{2h}$
Doppelbrechend . . . . .	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Optische Achsen . . . . .			zweiachsig									einachsig		
Optisch aktiv . . . . .	ja	nein	ja	nein	nein	nein	nein	ja	nein	ja	nein	nein	ja	nein
Piezoelektrisch . . . . .	ja	nein	ja	ja	nein	ja	ja	ja	nein	ja	ja	ja	ja	nein

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Kristallsystem	Hexagonal				Tetragonal				Kubisch					
	$C_6$	$C_{3h}$	$C_{2h}$	$C_6$	$D_6$	$D_3$	$C_{4h}$	$C_{2v}$	$D_4$	$V_d$	$D_{2h}$	$T$	$T_h$	$O$
Kristallklasse . . . . .	$C_6$	$C_{3h}$	$C_{2h}$	$C_6$	$D_6$	$D_3$	$C_{4h}$	$C_{2v}$	$D_4$	$V_d$	$D_{2h}$	$T$	$T_h$	$O$
Röntgensymmetrie . . . . .	$C_6$	$C_{3h}$	$C_{2h}$	$C_6$	$D_6$	$D_3$	$C_{4h}$	$C_{2v}$	$D_4$	$V_d$	$D_{2h}$	$T$	$T_h$	$O$
Doppelbrechend . . . . .	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nein	nein	nein
Optische Achsen . . . . .			einachsig									isotrop		
Optisch aktiv . . . . .	ja	nein	nein	ja	nein	nein	nein	nein	ja	nein	nein	ja	nein	ja
Piezoelektrisch . . . . .	ja	ja	nein	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nein	ja	nein	nein

durch, so kommt man zu sieben (bzw. 6 voneinander unabhängigen) Krystallsystemen, deren jede mehrere der 32 Krystallklassen umfaßt. Die Fig. 14 zeigt die Achsenkreuze dieser sechs Systeme; sie gestattet für alle möglichen Krystalle eine praktische und einfache Beschreibung. Die Tab. 4 gibt eine Übersicht über die sieben Systeme und über die wichtigsten röntgenoptischen und physikalischen Eigenschaften.

b) Die vierzehn Bravais- oder Translationsgitter.

Es ist früher die Frage beantwortet worden, welche Punktanordnung durch die Symmetrieeoperationen und durch ihre Kombination mit der Translation zustande kommen; man kann sich auch die Frage vorlegen: wieviele Gittertypen erhält man, wenn man auf einen gegebenen Punkt nur die Translation in den verschiedenen möglichen Richtungen wirken läßt, so daß Anordnungen entstehen, die mit den Grundvoraussetzungen des reell homogenen Diskontinuums verträglich sind. Führt man diese Abzählung durch, so findet man, daß es vierzehn voneinander unabhängige Möglichkeiten gibt, ein Raumgitter durch bloße Translation aufzubauen; die ihm zugehörigen Punkte sind dann alle translatorisch identisch.

c) Die Nigglishen Gitterkomplexe und die Weißenbergischen Punktgruppen.

In jeder Raumgruppe wird durch die in ihr vorhandenen Symmetrieelemente ein gegebener Punkt seiner Zähligkeit entsprechend zu dem ganzen Gitterkomplex ausgebaut, dessen Struktur davon abhängt, ob man den konstituierenden Punkt auf ein Symmetrieelement gelagert hat oder nicht. In jeder Raumgruppe gibt es also wiederum eine bestimmte Zahl von Gitterkomplexen; sie stellen die letzte und feinste Systematik der kristallographischen Strukturtheorie dar, sind zunächst von P. Niggli<sup>1</sup> übersichtlich zusammengestellt und später besonders von K. Weißenberg<sup>2</sup> auf verschiedene Eigenschaften systematisch untersucht worden. A. Reis hat nämlich zuerst darauf aufmerksam gemacht — und das ist für die physikalisch-chemische Auswertung kristallographischer Ergebnisse oft von Wichtigkeit — daß es Punktlagen gibt, die sich zu endlichen Gruppen von geringerer Zähligkeit und höherer Symmetrie zusammenfassen lassen, sog. reduzible Punktlagen und solche, die sich nur zu unendlichen, das ganze Gitter durchziehenden Netzen oder Ketten vereinigen lassen. Die Ergebnisse der Röntgenanalyse haben gezeigt, daß den endlichen Punktgruppen — den sog. Mikrobausteinen —, sowie den Ketten und Netzen große Bedeutung für die chemisch-physikalischen Eigenschaften des Gitters zukommt. Es würde zu weit führen, in dieser der Systematik gewidmeten kurzen Darstellung näher auf diesen Zusammenhang einzugehen,

<sup>1</sup>) Geom. Kryst. des Diskont. (Bornträger 1919).

<sup>2</sup>) Vgl. etwa ZS. Kryst. 62, 13, 52 (1925); ferner Z. Phys. 34, 406 (1925).

doch sei durch einige Literaturangaben dem Leser die Möglichkeit zur genaueren Orientierung erleichtert<sup>1</sup>.

### g) Zusammenfassung.

Diese gedrängte Übersicht über die Systematik der Krystallostrukturlehre läßt nun erkennen, worin das Ziel einer Strukturanalyse vom kristallographischen Standpunkt aus besteht und welche Stufen in der Beschreibung eines gegebenen Krystalls zu berücksichtigen sind:

a) Zunächst erfolgt die Zuteilung zu einem bestimmten Krystallo-system auf Grund geometrischer Längen- und Winkelmessungen; man kennt dann das der inneren Struktur und daher auch den äußeren Formen am besten angepaßte Koordinatensystem. Die Wahl dieses Systems bringt es mit sich, daß das aufs Diskontinuum bezogene Elementarparallelepiped unter Umständen mehrere identische Punkte enthält.

b) Durch makroskopisch physikalische Untersuchungen, welche die Beobachtung der Wachstumsformen hinsichtlich der Frage der Gleichwertigkeit von Ebenen ergänzt, kann es gelingen, den Krystall innerhalb des Systems einer bestimmten Klasse zuzuordnen; hierdurch sind seine makroskopisch erkennbaren Symmetrieelemente festgelegt.

c) Die Krystallanalyse mit Röntgenstrahlen gestattet zunächst die Identitätsperioden auf den nach Punkt a) gewählten kristallographischen Achsen im absoluten Maß (also in Angström) zu vermessen und die Translationsgruppe zu bestimmen. Man kann aber auch noch durch die Feststellung von Schraubungs- und Gleitungs-komponenten die vorliegenden Gitterkomplexe auffinden und unter Hinzunahme der Ergebnisse des Punktes b) den Krystall einer ganz bestimmten Raumgruppe zuteilen. Wenn die vorhandenen Gitterkomplexe keinen frei veränderlichen Parameter enthalten, ist hierdurch die Beschreibung insofern vollendet, als die Schwerpunkts-lagen aller im Gitter enthaltenen Teilchen (Atome oder Ionen) in bezug auf ein rationelles Koordinatensystem in  $\text{cm}^{-8}$  angegeben werden können und die kristallographische Eigensymmetrie der Punkte bekannt ist.

## 3. Einiges über die Bezeichnung von Punkten, Geraden und Ebenen im Raume.

Wenn man einen gegebenen Krystall rationell zu beschreiben wünscht, dann ist nach dem soeben Gesagten klar, wie man vorgehen hat: man studiert zunächst die Symmetrie des Krystalls, wählt je nach dem Ergebnis eines der sieben Koordinatensysteme, die in Fig. 14 wiedergegeben sind und orientiert es entsprechend

---

<sup>1</sup>) Siehe z. B. K. Weissenberg; Ber. chem. Ges. 59, 1526 (1926); oder Meyer-Mark, Der Aufbau der Hochpolymeren; 1930 Akad. Verl. Ges. S. 31 ff.

Tabelle 5.

Einige wichtige Formeln, betreffend die Eigenschaften von Netzebenen im einfachen und triklinen Raumgitter  
 $a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$ . Durch Spezialisierung erhält man leicht die Formeln für die anderen Systeme.

- Der Winkel  $\varepsilon$  zwischen zwei Ebenen  $(hkl)$  und  $(h_1 k_1 l_1)$  ist bestimmt durch
- $$(I) \cos \varepsilon = \frac{1}{J h k l \cdot J h_1 k_1 l_1} \left\{ \begin{array}{l} h_1 h_2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k_1 k_2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l_1 l_2 b^2 a^2 \sin^2 \gamma \\ + (k_1 h_2 + k_2 h_1) a b c^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma + \\ + h_1 l_2 + h_2 l_1 a b^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \\ + (k_1 l_2 - k_2 l_1) a^2 b c (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \end{array} \right\}$$
- Der Flächeninhalt  $J^2$   $(hkl)$  des kleinsten Parallelogramms auf der Netzebene  $(hkl)$  ist
- $$(II) J^2_{hkl} = h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2 h k a b c^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2 k l a b^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + 2 k l a^2 b c (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$$
- Der Abstand zweier aufeinanderfolgender Netzebenen  $(hkl)$  ist
- $$(III) \delta = \frac{a b c \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}}{J h k l}$$
- Das Volumen  $V_{abc}$  des Elementarparallepipeds aus den Seiten  $a, b, c$  ist gegeben durch
- $$(IV) V_{abc} \alpha \beta \gamma = a b c \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma} = \delta \cdot J h k l$$
- Auf einer Geraden  $[uvw]$  ist der Abstand identischer Punkte  $T_{uvw}; cr$  gegeben durch
- $$(V) T^2_{uvw} = a^2 u^2 + b^2 v^2 + c^2 w^2 + 2 b c v w \cos \alpha + 2 c a w u \cos \beta + 2 a b u v \cos \gamma$$

den gefundenen Symmetrie-Eigenschaften. Dann wird die Beschreibung aller Punkte, Kanten und Flächen in der dem gegebenen Objekt am besten angepaßten Weise geschehen.

1. Punkte: Einen Punkt kennzeichnet man einfach durch die Angabe seiner drei Koordinaten und setzt diese drei Zahlen in eine doppelte eckige Klammer; so liegen z. B. im Gitter des Aluminiums die Al-Atome in den Punkten:  $[[000]]$ ,  $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]]$ ,  $[[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$ ,  $[[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]]$ . Für den Maßstab auf den einzelnen Koordinatenrichtungen ist das Achsenverhältnis maßgebend; im Falle des kubischen Aluminiums beträgt es 1 : 1 : 1.

2. Richtungen: Bei der Festlegung von Richtungen, die an einem Krystall äußerlich als Kanten erkennbar sind, ist es am besten, sich zunächst einmal die fragliche Richtung parallel zu sich solange verschoben zu denken, bis sie durch den Koordinaten-Anfangspunkt geht. Die Richtung einer durch den Nullpunkt hindurchgehenden Geraden wird aber einfach durch das Verhältnis der Koordinaten  $x y z$  eines Punktes gegeben, durch den sie hindurchgeht, da ja die Gerade der geometrische Ort aller jener Punkte ist, für welche dieses Verhältnis konstant bleiben. Das eine bestimmte Richtung kennzeichnende Koordinatenverhältnis bringt man durch Kürzen auf ganze teilerfremde Zahlen und nennt dann  $[u v w]$  die Indizes der gewünschten Richtung.

3. Flächen: Die Richtung einer Fläche im Raume ist durch das Verhältnis derjenigen Abschnitte gegeben, welche diese Fläche auf den Koordinatenachsen abschneidet; man sucht also durch Messung die Abschnitte auf den drei wichtigsten Krystallkanten auf, die man zu Koordinatenachsen gewählt hat und bildet durch Kürzen oder Erweitern drei teilerfremde Zahlen. Die drei kleinsten teilerfremden Zahlen, welche dem reziproken Achsenabschnitt proportional sind, verwendet man meist in der Praxis zur Kennzeichnung einer Ebene, nennt sie die Millerschen Indizes und bezeichnet sie mit  $(h k l)$ .

#### 4. Einige wichtige und oft gebrauchte Formeln.

In der Tabelle 5 sind einige Formeln zusammengestellt, die man beim praktischen Arbeiten häufig braucht und die es gestatten, die Winkel zwischen Geraden und Ebenen rasch zu berechnen; die Formeln sind für das triklone System gültig und lassen sich durch Spezialisierung leicht für die anderen Systeme vereinfachen.

#### 5. Überblick über verwandte Gebiete.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß auch chemisch und physikalisch nicht identische Atome sich im Gitter so verhalten können als ob sie identisch wären. Die Existenz homogener Mischkrystalle, in denen sich z. B. Aluminium und Gold isomorph vertreten können, zeigt, daß die Empfindlichkeit eines Gitters in bezug auf die Identität seiner Bausteine unter Umständen nicht sehr groß ist. Die Röntgenuntersuchungen lehren nämlich, daß auch solche Mischkrystalle

immer noch intensive und scharfe Interferenzen liefern, woraus man schließen darf, daß der gittermäßige Aufbau in ihnen noch ebenso geordnet ist wie in gewöhnlichen Krystallen. Umfangreiche röntgenographische Untersuchungen über die Mischkrystallbildung haben gezeigt, daß für die Vertretbarkeit von Ionen, Atomen und Molekülen im Gitter in erster Linie ihre Größe und Form maßgebend ist. Aluminium und Gold, Azobenzol und Stilben,  $\text{CO}^2$  und  $\text{N}^2\text{O}$  können einander isomorph vertreten, weil sie in Größe und Gestalt sehr ähnlich sind, obwohl zwischen ihnen recht erhebliche chemische Unterschiede bestehen.

Eine zweite Erweiterung der kristallographischen Strukturlehre erweist sich bei der Behandlung der Mesophasen als nötig. Die polarisations-optische Untersuchung gewisser Flüssigkeiten hat nämlich gezeigt, daß auch oberhalb des Schmelzpunktes Anisotropieerscheinungen in ihnen übrig bleiben, die darauf hinweisen, daß auch in diesem Zustande noch geordnete Gruppen oder Schwärme vorhanden sind. Allerdings ist die Ordnung keine dreidimensional periodische, sondern die strenge Periodizität ist nur in einer oder zwei Raumrichtungen gewahrt. Es ist von verschiedenen Seiten gezeigt worden, wie man zu einer Systematik dieser weniger hochgeordneten Gebilde gelangen kann. Da eine eingehende Darstellung zu weit führen würde, sei auf die einschlägige Originalliteratur <sup>1)</sup>, besonders aber auf den Band 79 der Zeitschrift für Krystallographie verwiesen, der eine zusammenfassende Darstellung dieses Gebietes enthält.

---

<sup>1)</sup> Sie ist in dem erwähnten Band der Zeitschrift für Krystallographie ausführlich zitiert.

---

### **Kurzer Überblick über die Methoden der Röntgenstrahlbeugung an Molekülen und Krystallen**

s. Chem.-Kal. 1934 III, S. 525.

---

### **Kurzer Überblick über die Ergebnisse der Strukturanalyse von Krystallen**

s. Chem.-Kal. 1935 III, S. 528.

---

### **Mineralien**

s. Chem.-Kal. 1936 III, S. 539.

---

### **Gesteine**

s. Chem.-Kal. 1936 III, S. 557.

## Geochemie.

Von F. Laves, Göttingen.

Die im folgenden zum Teil nur andeutungsweise behandelten Punkte sind ausführlich zu finden bei V. M. Goldschmidt: „Geochemie“ im Handwörterbuch der Naturwissenschaften und in „Grundlagen der quantitativen Geochemie“ in den Fortschr. d. Min. u. Petr. 17 (1933) und 19 (1935). Außerdem sei auf die Untersuchungen von I. u. W. Noddack [Naturw. 1930, 757 und Z. anorg. allg. Chem. 225, 337 (1935)] sowie auf die Geochemie von W. J. Vernadsky, Leipzig 1930, aufmerksam gemacht.

### Problemstellung.

Geochemie hat die Aufgabe, das Mengenverhältnis und die Verteilungsweise der die Erde aufbauenden Elemente festzustellen. In Erweiterung dieser Aufgabe wird sie sich auch für die chemische Zusammensetzung der Sterne und des gesamten Kosmos interessieren.

### Aufbau der Erde.

Man stellt sich heute die Erde aus konzentrischen Schalen aufgebaut vor. Im Kern befindet sich die Siderosphäre mit einem Radius von etwa 3500 km, dann folgt die sog. Zwischenschicht oder Chalkosphäre mit einer Dicke von etwa 1700 km; darüber liegt die etwa 1100 km dicke Eklogitischale, welche von einer etwa 60 bis 120 km dicken Schicht gewöhnlicher Silicatgesteine überdeckt wird. Aus letzteren sind im wesentlichen unter Mitwirkung des Wassers (Verwitterung, Abtragung, Lösung, Ausfällung) die Sedimente entstanden, die bei gleichmäßiger Verteilung über die Erde eine Mächtigkeit von etwa 0.5—1.0 km haben würden. Eklogitischale, gewöhnliche Silicatgesteine und Sedimente werden als Lithosphäre bezeichnet. Ozeane, Binnengewässer und Eis werden als Hydrosphäre zusammengefaßt, welche bei gleichmäßiger Verteilung über die Erde eine Dicke von etwa 2.5—3.0 km haben würde. Darüber folgt die Atmosphäre. Unter Biosphäre versteht man die Substanzen der heute lebenden Organismen.

Man vermutet, daß die chemische Zusammensetzung der Siderosphäre ähnlich derjenigen der Eisenmeteoriten ist. Die in Tabelle 1 mitgeteilte Zusammensetzung wurde einer Arbeit von I. und W. Noddack entnommen. Über die Existenz, Dicke und Zusammensetzung der Chalkosphäre herrscht noch keine Einigkeit. Man wird aber wohl annehmen dürfen, daß in ihr sulfidische und oxydische Erze wesentlich angereichert worden sind.

Tabelle 1. Zusammensetzung von Meteor Eisen (Durchschnitt von 16 Proben). Nach I. und W. Noddack, l. c.<sup>1)</sup>.

Fe = 90.2; Ni = 8.46; Co = 0.55; Si = 0.80; P = 0.15.

Um die durchschnittliche Zusammensetzung der Lithosphäre zu erhalten, wurde von F. W. Clarke und H. S. Washington das Mittel von 5000 Analysen unzersetzter Eruptivgesteine gebildet. Dieses Mittel stimmt ziemlich genau mit der Zusammensetzung norwegischer eiszeitlicher Lehme überein, welche ihre Entstehung der sich über ein großes Gebiet erstreckenden abhobelnden Wirkung der Gletscher verdanken, also eine gute Durchschnittsprobe vieler Gesteine darstellen. Der auf diese Weise gefundene Durchschnitt wird aber wohl nur die Zusammensetzung der äußersten Erdkruste (mit einer Dicke von etwa 16 km) wiedergeben können. Da uns die tieferen Partien der Erde unzugänglich sind, lassen sich über deren Zusammensetzungen nur Vermutungen hegen. Es wird angenommen, daß die Silicatgesteine gegen das Erdinnere hin Mg-reicher werden. Am besten wird die mittlere Zusammensetzung der Lithosphäre wohl durch die Zusammensetzung von Steinmeteoriten wiedergegeben werden können.

Tabelle 2 zeigt den Durchschnitt der uns zugänglichen äußersten Silicathülle neben der Zusammensetzung von Steinmeteoriten.

Tabelle 2. Zusammensetzung der äußersten Silicatkruste (Si.-Kr.) bis zur Tiefe von etwa 16 km nach Clarke und Washington und von Steinmeteoriten (Met.) (Durchschnitt von 42 Proben). Nach Noddack, l. c.<sup>2)</sup>.

	Si.-Kr.	Met.		Si.-Kr.	Met.
O	46.59	42.04	K	2.60	0.26
Si	27.72	21.43	Ti	0.63	0.21
Al	8.13	1.61	Cr	0.04	0.50
Fe	5.01	12.76	Mn	0.09	0.21
Mg	2.09	15.90	Ni	0.02	0.20
Ca	3.63	1.92	H	0.14	nicht bestimmt
Na	2.85	0.72	P	0.12	0.05

Die Zusammensetzung der Hydrosphäre wird im wesentlichen durch diejenige des Meerwassers bestimmt. Tabelle 3 orientiert darüber. Als das umfassendste Werk über die Chemie des Meeres sei genannt: H. Wattenberg: Calciumcarbonat- und Kohlen säuregehalt des Meerwassers. Bd. 8 der Wiss. Ergebn. d. dtsh. Meteor-Expedition 1925—1927 (Berlin: de Gruyter 1933).

<sup>1)</sup> Es wurden alle Elemente, deren Gehalt höher als 0.1% ist, in die Tabelle aufgenommen. Bezüglich anderer Elemente vgl. das Original.

<sup>2)</sup> Es wurden alle Elemente, deren Gehalt höher als 0.1% ist, in die Tabelle aufgenommen.

**Tabelle 3. Zusammensetzung des Meerwassers in Prozenten.**  
Die Mengen von P, Fe und gebundenem N sind sehr stark von den örtlichen biologischen Verhältnissen abhängig.

O	85.89	K	0.037	Rb	0.00002
H	10.82	Br	0.006	Li	0.00007
Cl	1.93	C	0.002	Zn	0.00007
Na	1.07	Sr	0.001	P	0.00006
Mg	0.13	B	0.001	J	0.00005
S	0.09	Si	0.0001	As	0.00002
Ca	0.042	F	0.0001	Cu	0.00001
				Cs	0.000002
				Ag	0.0000003
				Au	0.00000001

Über die Atmosphäre unterrichtet Tabelle 4.

**Tabelle 4. Zusammensetzung der Atmosphäre nach Abzug von Wasserdampf, unter Vernachlässigung seltener Edelgase, sowie H<sup>2</sup>, NH<sup>3</sup>, J<sup>2</sup>.**

O <sup>2</sup>	23.01%	Ar	1.29%
N <sup>2</sup>	75.51%	CO <sup>2</sup>	0.04%

Von der Biosphäre können nur angenäherte Durchschnittszahlen höherer tierischer Organismen angegeben werden in Tabelle 5.

**Tabelle 5. (Nach A. Kühn in V. M. Goldschmidt, l. c.)**

Über 10%	O, H	0.01 bis 0.1	Mg, Cl, Fe
1 bis 10	C, N, Ca	0.001 bis 0.01	Br, Cu, Zn.
0.1 bis 1	S, Na, P, K		

## Vorgänge und Eigenschaften, welche die Verteilung der Elemente beeinflussen.

**I. Kondensation und Entmischung.** Der durch die konzentrische Anordnung von Siderosphäre, Chalkosphäre, Lithosphäre und Atmosphäre gekennzeichnete Aufbau der Erde wurde wahrscheinlich bedingt durch die Abkühlung eines ursprünglich gasförmigen Weltkörpers. Zunächst wird eine Sonderung in Flüssigkeit und Gasphase eingetreten sein, sodann wird sich die Flüssigkeit bei weiterer Abkühlung in mehrere Phasen entmischen haben: Eisenschmelze, Erzschmelze und Silicatschmelze, entsprechend der Trennung von Eisensau, Sulfidstein und Silicatschlacke bei der Verhüttung sulfidischer Kupfererze. Entsprechend dieser Phasensonderung lassen sich die Elemente in 4 Hauptgruppen aufteilen.

1. *Siderophile Elemente* sind solche mit relativ geringer Affinität zu Sauerstoff und Schwefel, welche teils frei, teils als Eisenverbindung in geschmolzenem Eisen leicht löslich sind (z. B. Ni, Pt, P).

2. *Chalkophile Elemente* sind solche mit relativ starker Affinität zu Schwefel, deren Schwefelverbindungen in FeS leicht löslich sind (z. B. Cu, As).

3. *Lithophile Elemente* sind solche mit relativ starker Affinität zu Sauerstoff, deren Ionen vorwiegend vom Edelgastypus sind (z. P. Na, Si).

4. *Atmophile Elemente* sind entweder leicht flüchtig, wenig reaktionsfähig oder bilden leicht flüchtige Verbindungen. Tabelle 6 gibt eine Übersicht.

Tabelle 6. *Geochemische Einteilung der Elemente.*

Siderophil	Chalkophil	Lithophil	Atmo-phil	Biophil
C, P, Fe, Co, Ni, Ge, (As), (Nb), Mo, Ru, Rh, Pd, Sn, Ta, (W), Os, Ir, Pt, Au	((O)), S, Fe, (Co), (Ni), Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, (Pt), (Au), Hg, Tl, Pb, Bi	(H), Li, Be, B, ((C)) <sup>1)</sup> , O, F, Na, Mg, Al, Si, (P), (S), Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, (Fe), ((Co)), ((Ni)), (Ga), Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, (Sn), J, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Cp, Hf, Ta, W, Th, U	H, He, C <sup>1)</sup> , N <sup>2)</sup> , Ne, Cl, Ar, Br, Kr, J, X	H, (B), C, N, O, (Na), (Mg), P, S, Cl, (K), (Ca), (V), (Mn), (Fe), (Cu), J

**II. Fraktionierte Krystallisation.** Nachdem die unter I. besprochene Entmischung in die drei Hauptschmelzflüsse und eine Gasphase eine erste Sonderung der Elemente bewirkt hat, ergibt sich eine weitere Sonderung durch fraktionierte Krystallisation. Die weitere Abkühlung der Silicatschmelze bewirkt Krystallisation. Sind die auskrystallisierten Produkte schwerer als der Schmelzfluß, so werden sie absinken, sind sie leichter, so werden sie aufsteigen und der Schmelzfluß wird auf diese Weise seine Zusammensetzung ständig ändern, bis alles erstarrt ist. Je nach den örtlichen, physikalisch-chemischen Verhältnissen (Druck, Wassergehalt) wird der Krystallisationsverlauf verschieden sein können. Im allgemeinen krystallisieren zuerst Olivin, (Mg, Fe)<sup>2</sup>SiO<sup>4</sup>, und Chromeisenstein, FeCr<sup>2</sup>O<sup>4</sup>, sowie Pyroxene und basische Plagioklase aus. Durch Verarmung des Schmelzflusses an diesen Komponenten wird die Schmelze reicher an Kieselsäure werden. In dieser Weise wird z. B. aus einem Gabbromagma über das Dioritmagma ein Granitmagma. Das letzte Stadium dieser Differentiation führt dann zur Pegmatitbildung und schließlich zu den wässrigen Restlaugen. In diesen Restlaugen und insbesondere in den Pegmatiten findet man eine Reihe seltener Elemente angereichert. Als typische in Pegmatiten angereicherte Elemente sind die folgenden zu nennen: Li, Be, B, F, P, (Cl), Sc, Ti, Y, Zr, Nb, Mo, La, die seltenen Erden, Hf, Ta, (W), Th, U. Die Anreicherung hat ihren Grund darin, daß erst nach Auskrystallisation der Hauptmenge des Magmas in der zurückbleibenden Schmelze (bzw. Lösung) die Konzentration dieser Elemente groß genug geworden ist, um eigene Mineralien bilden zu können.

**III. Tarnung (Camouflage).** Die Anreicherung seltener Elemente in den Restlaugen in der unter II. beschriebenen Weise

<sup>1)</sup> Als CO<sup>2</sup>. <sup>2)</sup> Bei hoher Temperatur vielleicht siderophil.

gilt nicht für alle seltenen Elemente. Wenn nämlich ein relativ seltenes Element sehr ähnlichen Ionenradius hat wie ein häufiges Element gleicher Valenz, so geht das seltene Element ohne weiteres in die Krystallgebäude des häufigen Elementes, letzteres ersetzend, ein. Dieser Vorgang wird als Tarnung bezeichnet. In dieser Weise ist Ga in Al-Verbindungen getarnt, Ge in Si-Verbindungen usw. Tabelle 7 zeigt die Ähnlichkeit der Ionenradien in Å für derartige Paare.

Tabelle 7.

Mg 0.78	Al 0.57	Si 0.39	Zr 0.87
Ni 0.78	Ga 0.63	Ge 0.44	Hf 0.86

**IV. Ersetzbarkeit von Ionen gleicher Größe aber verschiedener Valenz.** Es sollen nur kurz einige Beispiele erwähnt werden: K-Ba, Mg-Sc, Ca-Y, Sc-Zr, Ti-Nb.

**V. Sonderungsvorgänge bei der Krystallisation aus wässrigen Lösungen. Sedimentation.** Hierbei spielt einerseits Temperatur und Druck eine wichtige Rolle; andererseits ist die Wasserstoffionenkonzentration sowie das Reduktionsoxydationspotential für die Ausfällung bzw. Löslichkeit der Hydroxyde von größter Bedeutung. Beispielsweise wird das zweiwertige Eisen bei  $p_{H^+} = 7$ , das dreiwertige Eisen bei  $p_{H^+} = 3$  ausgefällt. Man erkennt, welche Bedeutung die genannten Faktoren für Eisenablagerungen und natürlich auch für die Anreicherung anderer Elemente haben werden. Auf die mannigfachen ineinandergreifenden Vorgänge und Erscheinungen, die sich während des gesamten Sedimentationszyklus abspielen, kann hier nicht weiter eingegangen werden. Über die am sedimentären Kreislauf beteiligten Stoffmengen mögen folgende Zahlen orientieren. Bezogen auf je 1 cm<sup>2</sup> der gesamten Erdoberfläche ist beteiligt von

Atmosphäre . . . . .	1 kg	Dolomit . . . . .	4.4 kg
Meerwasser . . . . .	278 kg	Kohlenstoff als Kohle,	
Tonschiefer, Sandstein	155 kg	Bitumen, Erdöl in	
Kalkstein . . . . .	10.2 kg	Sedimentgestein .	0.2—0.3 kg

Man kann Bilanzen aufstellen, welche Menge und Verteilungsweise der in den sedimentären Kreislauf einbezogenen Elemente zeigen. Von besonderer Wichtigkeit ist hierbei die Frage, welche Stoffmengen gelöst im Meerwasser angesammelt werden, und welche Mengen in den Sedimentgesteinen zur Ablagerung gelangen. Die folgend genannten Zahlen beziehen sich auf je 1 kg Meerwasser.

Dem Kreislauf zugeführt	Im Meere noch vorhanden
Na 16.8 g	10.7 g entspricht 66% der zugeführten Menge
K 15.0 g	0.37 g „ 2.5% „ „ „
As 4 mg	0.02 mg „ 0.5% „ „ „
Cu 58 mg	0.01 mg „ 0.02% „ „ „

**VI. Sonderungsvorgänge unter Beteiligung von Organismen.** Auf die Bedeutung der Organismen für die Geochemie ist besonders von W. Vernadsky hingewiesen worden. Neben der Einwirkung der Organismen auf die Geochemie des Fe, Mn, S, P, J ist insbesondere die Biosphäre von Einfluß auf die Verteilung und den Kreislauf des Sauerstoff, Kohlenstoff und Calciums. Außerdem sei noch die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlenaschen erwähnt.

### **Geochemie einzelner Elemente.**

In einer Reihe von Arbeiten, die V. M. Goldschmidt gemeinsam mit Cl. Peters und anderen Mitarbeitern in den letzten Jahrgängen der Nachrichten von der Ges. d. Wiss. zu Göttingen veröffentlicht hat, wurde systematisch die Verteilung verschiedener Elemente in den verschiedensten Gesteinen, Meteoriten und Mineralien verfolgt. Es wurden folgende Elemente untersucht: Ga, Sc, die Edelmetalle, die Alkalimetalle (speziell Li von L. W. Strock), Be, Ge, B, Se, As. Auch auf die Untersuchungen von W. Noll über das Sr [Chem. d. Erde 8, 507 (1934)], W. v. Engelhardt über das Ba [Chem. d. Erde 10, 187 (1936)], von I. und W. Noddack über die Verteilung des Re [Z. physik. Chem. Abt. A 154, 207 (1931)] und der Pt-Metalle (Z. physik. Chem. Bodenstein-Festschr. 1931) sowie von G. v. Hevesy über Zr-Hf und Nb-Ta (Z. physik. Chem. Haber-Festschr. 1928) und über Pb [Fortschr. d. Min. 16 (1932)] sei hingewiesen.

### **Über die Häufigkeit der Elemente bezogen auf die Erde als Ganzes, sowie über die Häufigkeit im Kosmos.**

Unabhängig von den einzelnen im Vorangehenden besprochenen Sonderungen, Verteilungen und Anreicherungen der Elemente interessiert deren relative Häufigkeit im gesamten Kosmos. Wegen der Unzugänglichkeit des Erdinnern sind wir bei der Abschätzung des auf der Erde herrschenden Häufigkeitsverhältnisses auf Vermutungen und Übertragung der in Meteoriten gefundenen Erscheinungen und Tatsachen auf irdische Verhältnisse angewiesen. Folgende Gesetzmäßigkeiten lassen sich erkennen: 1. Elemente mit gerader Ordnungszahl kommen in wesentlich größerer Menge vor als die benachbarten mit ungerader Ordnungszahl (Faktor etwa 10). 2. Die Häufigkeit der Elemente nimmt mit steigender Ordnungszahl ab. Starke Abweichung von der Regel zeigen u. a. Li, Be, B, welche zu gering vertreten sind, sowie Eisen, welches eine zu hohe Konzentration aufweist. Analoge Gesetzmäßigkeiten liegen nach H. N. Russell in der Sonnenatmosphäre und nach C. H. Payne in Fixsternatmosphären vor.

## (24) Metallographie.

(K. Fischbeck-Heidelberg.)

Die Metallographie beschreibt den Zustand der Metalle, d. h. ihre physikalischen, chemischen und technischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Zusammensetzung, Vorbehandlung und Versuchsbedingungen. Die Existenzgebiete der auftretenden Phasen werden in Zustandsdiagrammen dargestellt und diese durch Angabe der röntgenographisch ermittelten Raumgitter der einzelnen Krystallarten ergänzt. Ferner wird in der Metallographie der große Einfluß, den Bearbeitung und Wärmebehandlung auf Struktur und Eigenschaften der Metalle ausüben, untersucht.

### Wichtige Lehr- und Handbücher.

Ruer: Metallographie in elementarer Darstellung, 2. Aufl. (1922) RM 12.00. — Heyn, Bauer: Metallographie. Sammlung Göschen. (1926). — Goerens: Einführung in die Metallographie, 5. Aufl. (1926). RM 18.50. — Hanemann: Einführung in die Metallographie und Wärmebehandlung. (1915). — Heyn: Die wissenschaftlichen Grundlagen für das Studium der Metalle und Legierungen. (1926). RM 42.00. — Tammann: Lehrbuch der Metallographie, 4. Aufl. (1932). RM 16.00. — Sauerwald: Lehrbuch der Metallkunde des Eisens und der Nichteisenmetalle. (1929). RM 29.00. — Czochralski: Moderne Metallkunde. (1924). RM 12.00. v. Schwarz: Metall- und Legierungskunde. (1929). RM 29.00. — Guertler: Metallographie. (Ab 1909). — Hanemann, Schrader: Atlas Metallographicus. (Ab 1929). — Garre: Einführung in die praktische Metallographie. (1932).

Lehrbücher der praktischen Arbeitsmethoden sind besonders die vier zuerst genannten, das Buch der theoretischen Grundlagen ist das Lehrbuch von Tammann; Guertlers Werk ist ein umfangreiches Handbuch mit vollständiger Zusammenstellung des Schrifttums, der Atlas Metallographicus eine Sammlung von Schlibfbildern.

### Sondergebiete der Metallographie.

Hansen: Aufbau der Zweistofflegierungen (1936) RM. 87.00. — Oberhoffer: Das technische Eisen, 2. Aufl. (1925). RM 31.50. — Mars: Die Spezialstähle, 2. Aufl. (1922). RM 33.00. — Rapatz: Die Edelmetalle. (1934). — Preuß: Die praktische Nutzenanwendung der Prüfung des Eisens durch Ätzverfahren und mit Hilfe des Mikroskops, 2. Aufl. (1921). RM 3.50. — Schimmel: Metallographie der Kupferlegierungen. (1930). RM 20.50. — Bauer, Hansen: Der Aufbau der Kupfer-Zink-Legierungen. (1927). RM 20.00. — Glocker: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. (1927). RM 31.50. Neuburger: Röntgenographie des Eisens und seiner Legierungen. (1928). RM 11.25. — Neuburger: Röntgenographie der Metalle und Legierungen. (1929). — Nadai: Der bildsame Zustand der Werkstoffe. (1927). RM 16.50. — Rabald: Werkstoffe, physikalische Eigenschaften und Korrosion. (1931). RM 135.00.

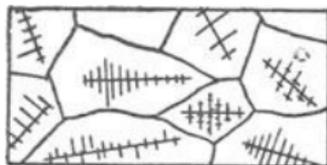
Die wichtigsten metallographischen Zeitschriften.

Nicht-Eisenmetalle	Eisen und seine Legierungen	Land
Zeitschrift für Metallkunde (früher: Internationale Zeitschrift für Metallographie)	Stahl und Eisen Archiv für das Eisenhüttenwesen	Deutschland
Journal of the Institute of Metals	Journal of the Iron and Steel Institute	England
Metals and Alloys	Transactions of the American Society for Steel Treating	USA.
	Revue de Métallurgie	Frankreich

Auch in der „Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie“ finden sich viele einschlägige Arbeiten. Ferner sind zu nennen: „Metallwirtschaft“, „Korrosion und Metallschutz“, „Metall und Erz“ (früher „Metallurgie“).

### Gefüge der Metalle.

Metalle sind „Konglomerate von Krystalliten“. Sie sind aus zahllosen kleinen krystallinen Körnern aufgebaut, weil die Zahl der Krystallkeime in den erstarrenden Metallschmelzen sehr groß ist. Aber auch die Krystallisationsgeschwindigkeit der Metalle ist sehr groß; daher ist kein Metall durch Unterkühlung der Schmelze in den glasigen, amorphen Zustand zu bringen. Krystallite sind Krystalle mit zufälligen, d. h. krystallographisch unbestimmten Grenzflächen,



Schema.



Schliffbild.

Fig. 1. Dendritische Krystallisation.

die bedingt sind durch gegenseitige Behinderung der Ausbildung natürlicher Wachstumsflächen. Die einzelnen Krystallite wachsen häufig tannenbaumartig als „Dendriten“ (Fig. 1). Reine Metalle bestehen nur aus einer Krystallart, Legierungen sind aus einem oder mehreren Strukturelementen aufgebaut; im Gleichgewicht ist die Zahl der auftretenden Krystallarten gleich oder kleiner als die Zahl der Komponenten. (Vgl. Phasenregel S. 256.)

Das Gefüge der Metalle zeigt sich im mikroskopische Schliffbild. Ebene Schnittflächen werden mittels abgestufter Schmirgelpapiere hergestellt und mit Aluminiumoxyd auf Wolltuch poliert. Nach Ätzen mit von Fall zu Fall verschiedenen Reagenzien wird das Gefüge sichtbar.

Tabelle der gebräuchlichsten Ätzmittel  
(nach Czochralski) (gekürzt).

Metall	Korngrenzen	Kornflächen
Al	Alkoholische HCl HF u. verdünnte HNO <sup>3</sup> abwechselnd	HF u. HCl abwechselnd
Ag	HNO <sup>3</sup>	—
Au	HCl + Br <sup>2</sup>	HCl + Br <sup>2</sup>
Bi	HCl	HCl
Cd	Chromsäure	Chromsäure
Cu	Ammoniak D 0·91 mit Watte verreiben	Kupferammonchlorid 10% Ammon.-Persulfat Konz. FeCl <sup>3</sup> -Lösung
Fe	5% alkohol. Pikrinsäure Alkohol. HCl	10% Ammon.-Persulfat 5% alkohol. Pikrinsäure n/100 alkohol. J <sup>2</sup> -Lösung Alkohol. HCl Alkohol. HNO <sup>3</sup>
Mg	Alkohol. HF, 10—20%	Chromsäure
Ni	HCl	wie Cu
Bb	HCl	Essigsäure + H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> Alkohol. HNO <sup>3</sup>
Pt	HCl + Br <sup>2</sup> Königswasser	—
Sn	HCl	Konz. HCl mit 0·1% KClO <sup>3</sup>
Zn	HCl	Chromsäure

Alkohol. Säuren: HCl: 1 ccm, D 1·19, HNO<sup>3</sup>: 4 ccm, D 11·4, auf 100 ccm absol. Alkohol. Ätzdauer im allgemeinen 1—10 Minuten. Genauere Angaben und Schrifttum bei Rabald: Bd. I, S. 21f.

Zur Erzeugung von Kraftwirkungsfiguren (Spuren der Deformation) im Eisen bedient man sich des Fryschen Ätzmittels:

Makrostruktur:

120 ccm konz. HCl, 100 ccm H<sup>2</sup>O, 5 g kryst. CuCl<sup>2</sup>.

Mikrostruktur:

40 ccm konz. HCl, 30 ccm H<sup>2</sup>O, 25 ccm Alkohol, 2 g kryst. CuCl<sup>2</sup>.

Die Proben werden vor der Zubereitung  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 200° gehalten.

### Zustandsdiagramme.

Zur Darstellung heterogener Gleichgewichte von Legierungsreihen dient das Zustandsdiagramm mit „Zusammensetzung“ als Abszisse und „Temperatur“ als Ordinate (x—T-Diagramm). Die Zusammensetzung wird in Gewichts-, Volum- oder Atomprozenten angegeben, manchmal auch als Molenbruch. Umrechnung erfolgt am besten an Hand von Kurven.

Grundformen von Erstarrungs- und Schmelzdiagrammen binärer Legierungen sind in Fig. 2—8 angegeben.

1. Völlige Mischbarkeit im flüssigen, nicht mischbar im festen Zustand (Fig. 7, S. 572): A—C: Löslichkeitskurve von A; B—C Löslichkeitskurve von B; Horizontale C: Gleichgewicht zwischen der doppelt gesättigten Lösung e (Eutektikum) und beiden Krystallarten.

2. Verbindung  $A_m B_n$ , die sich gegenüber ihren Komponenten wie Fall 1 verhält (Fig. 2). Löslichkeitskurve der Verbindung (e, i, f) zeigt um so flacheres Maximum, je stärker diese in der Schmelze dissoziiert ist.

a—e Löslichkeitskurve von A; b—f Löslichkeitskurve von B; e—i—f Löslichkeitskurve von  $A_m B_n$ ; c e g Gleichgewicht der

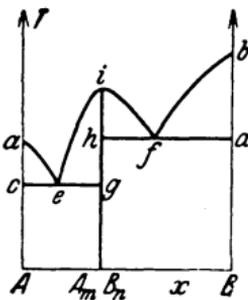


Fig. 2. Verbindung mit Schmelzpunkts-Maximum.

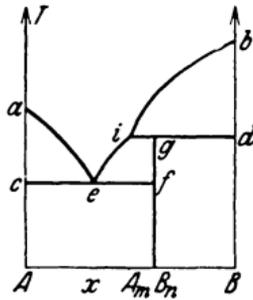


Fig. 3. Verbindung mit verdecktem Schmelzpunkts-Maximum.

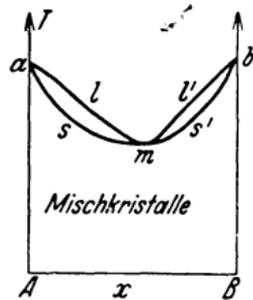


Fig. 4. Mischkristalle mit Schmelzpunkts-Minimum.

Schmelze e mit A und  $A_m B_n$ ; h f d Gleichgewicht der Schmelze f mit B und  $A_m B_n$ .

3. Verbindung  $A_m B_n$  (Fig. 3) zerfällt beim Erwärmen bei i g d in Schmelze und B-Krystalle, oberhalb dieser Temperatur ist B weniger löslich in der Schmelze als die Verbindung. Beim Abkühlen bildet sich  $A_m B_n$ , indem die Schmelze i die bereits abgeschiedenen B-Krystalle wieder auflöst. (Verdecktes Maximum von  $A_m B_n$ .) Alles Übrige wie Fall 1 (Fig. 3).

a—e Löslichkeitskurve von A; i—e Löslichkeitskurve von  $A_m B_n$ ; i—b Löslichkeitskurve von B; c e f Gleichgewicht der Schmelze e mit A und  $A_m B_n$ ; i g d Gleichgewicht der Schmelze i mit B und  $A_m B_n$ .

4. Völlige Mischbarkeit im flüssigen und im festen Zustand (Fig. 8, S. 573, sowie Fig. 4).

Punktpaare gleicher Temperatur (Ordinate) auf oberer (l) und unterer (s) Kurve geben Zusammensetzung derjenigen Schmelzen

bzw. Mischkristalle an, die miteinander im Gleichgewicht sind. Kurve  $a l b$ , die das Gebiet der Schmelze von dem der halberstarten breiartigen Gemische trennt, wird als „Liquidus“, Kurve  $a s b$ , die das Gebiet der festen Mischkristalle von dem der breiartigen Gemische trennt, als „Solidus“ bezeichnet. Wenn die Kurven ein Minimum (Fig. 4) haben, müssen sich Solidus und Liquidus in diesem Punkte berühren. Lückenlose Mischkristallreihen mit Schmelzpunktmaximum können nach van Laar nicht auftreten.

5. Häufig ist beschränkte Mischbarkeit der festen Komponenten vorhanden. Dann scheiden sich aus den Schmelzen nicht

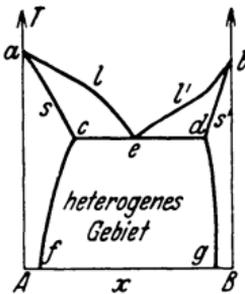


Fig. 5.

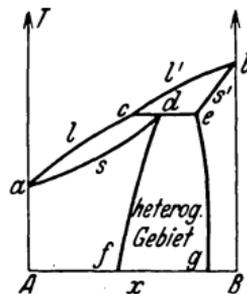


Fig. 6.

Beschränkte Mischbarkeit im festen Zustand.

die reinen Metalle wie im Fall 1, sondern A- bzw. B-reiche Mischkristalle aus (Fig. 5).

$a-e$  Löslichkeitskurve der Mischkristalle  $a-c$ ;  $b-e$  Löslichkeitskurve der Mischkristalle  $b-d$ ;  $c-f$  Löslichkeitskurve von festem B im A-Krystall;  $d-g$  Löslichkeitskurve von festem A im B-Krystall;  $c e d$  Gleichgewicht der Schmelze  $e$  mit den Krystallen  $c$  und  $d$ . Die Grenzkurven der „Mischungslücke“  $c-f$  und  $d-g$  ergeben für jede Temperatur die Zusammensetzung der aneinander gesättigten Mischkristalle.

6. Wie man sich Fig. 5 aus Fig. 7 und Fig. 4 entstanden denken kann, folgt Fig. 6 durch Einbau einer Mischungslücke in Fig. 8. Es ergibt sich ein Dreiphasengleichgewicht  $c e d$ , in dem beim Abkühlen die Schmelze  $c$  mit dem Mischkristall  $e$  unter Abscheidung des Mischkrytalls  $d$  reagiert (Fig. 6):

$a-c$  Löslichkeitskurve der Mischkristalle  $a-d$ ;  $b-c$  Löslichkeitskurve der Mischkristalle  $b-e$ ;  $d-f$  Löslichkeitskurve von festem B im A-Mischkristall;  $e-g$  Löslichkeitskurve von festem A im B-Mischkristall;  $c d e$  Gleichgewicht der Schmelze  $c$  mit den Krystallen  $d$  und  $e$ . Man bezeichnet dieses Dreiphasengleichgewicht als Peritektikum.

Die Realdiagramme der binären Legierungen sind meist verwickelter; sie ergeben sich durch Verbindung der hier genannten Grundformen.

### Thermische Analyse, physikalische Analyse.

Wenn sich die in Frage kommenden heterogenen Gleichgewichte mit hinreichender Geschwindigkeit einstellen, ist die thermische Analyse die wichtigste Methode zur Ermittlung des Zustandsdiagramms. Sie beruht auf der diskontinuierlichen Änderung des Wärmeinhalts bei Phasenumwandlungen; das Tempo der Abkühlung

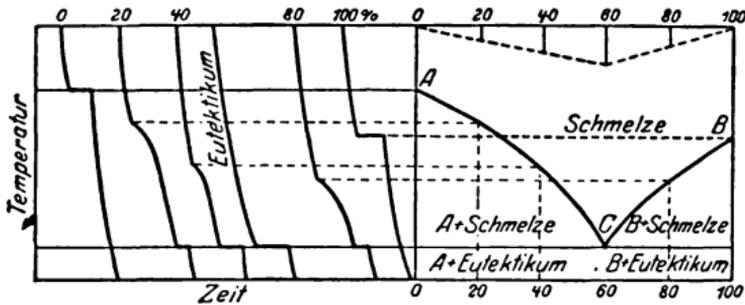


Fig. 7. Abkühlungs- und Erstarrungslinien eines binären Systems ohne Mischkristalle und ohne Verbindung.

wird durch Auftreten oder Verschwinden von Krystallen und Flüssigkeiten verzögert. Man bestimmt den zeitlichen Verlauf der Abkühlung mit einem Thermolement. In Fig. 7 und 8 sind solche „Abkühlungskurven“ enthalten. Die in den linken Teilen gezeichneten Temperatur-Zeit-Kurven gehören zu den Legierungen des rechten Temperatur-Konzentrations-Diagramms, wie es die punktierten Horizontalen andeuten. Das Dreieck unter der Oberkante des Zustandsdiagramms in Fig. 7 ist eine Hilfskonstruktion zur Ermittlung der am Eutektikum beteiligten Phasen; es ist für jede Legierung die Dauer der eutektischen Krystallisation der unter gleichen Bedingungen erstarrten Mischungen angegeben.

Praktisch nutzt man heute weniger die eigentlichen Abkühlungskurven aus, sondern man bestimmt die Temperaturen der diskontinuierlichen Wärmeabgabe durch kompliziertere Anordnungen. (Näheres z. B. bei Goerens.) Sind die thermischen Effekte bei Zustandsänderungen zu gering oder erfolgen die Umwandlungen zu langsam, so werden an Stelle des Wärmeinhalts andere physikalische Eigenschaften gemessen, deren Werte sich bei Phasenumwandlungen ebenfalls diskontinuierlich ändern: Magnetismus, Leitvermögen, spezifische Wärme, Volumen usw. oder aber man mißt an den erstarrten Legierungen, z. B. elektrisches Leitvermögen, Härte, Thermokraft, E. M. K. und kann aus deren Änderung mit der Kon-

zentration Schlüsse auf das Auftreten von Verbindungen, Mischkrystallen usw. ziehen.

In den letzten Jahren wurde vielfach der Temperaturverlauf des elektrischen Leitvermögens zur Auffindung langsam verlaufender Umwandlungen der erstarrten Legierungen verwendet, wobei für jeden Temperaturpunkt die Einstellung des Gleichgewichtes ebenfalls an Hand des Leitvermögens beobachtet wurde. Die Mehrzahl

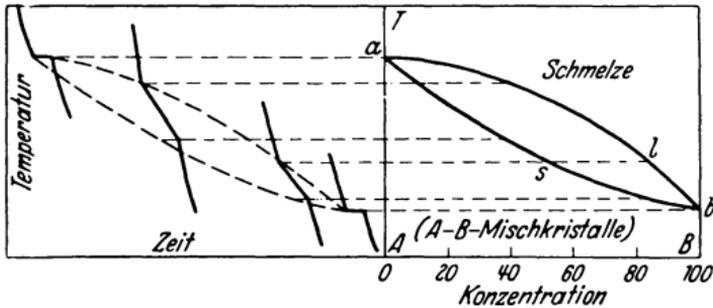


Fig. 8. Abkühlungs- und Erstarrungslinien eines binären Systems mit vollständiger Mischbarkeit im festen Zustand.

der Legierungsreihen hat man auch röntgenographisch untersucht, um festzustellen, in welchen Mischungen und bei welchen Temperaturen neue Krystallarten auftreten.

### Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.

Das Zustandsdiagramm der Fe-C-Legierungen zeigt Fig. 9. Das Gebiet von 0 bis 1,6% C umfaßt die härtbaren Stähle, Legierungen höheren C-Gehaltes sind Gußeisen. Es gibt zwei in der Form nur wenig verschiedene Zustandsdiagramme der Fe-C-Legierungen, je nachdem der Kohlenstoff als Graphit oder als Eisen-carbid ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) auftritt. Wir beschränken uns auf das wichtigere Carbidssystem.

Sieht man von den durch das Auftreten von  $\delta$ -Eisen bedingten, etwas verwickelten Verhältnissen ab, so zeigt Fig. 9, daß entlang BC Mischkristalle IE sich abscheiden, während entlang DC Carbid  $\text{Fe}_3\text{C}$  krystallisiert.

Die zwischen 906 und 1401° C beständige Formart, das  $\gamma$ -Fe, nimmt bis zu 1,6% C in fester Lösung auf, und zwar treten die C-Atome in die Würfelmitten des kubisch-flächenzentrierten Raumgitters. Diese Mischkristallreihe wird als Austenit bezeichnet und ist innerhalb des Feldes GOSEJN stabil.

Da in dem unter 900° C auftretenden kubisch-raumzentrierten Gitter des  $\alpha$ -Fe C-Atome nur in äußerst geringer Menge Platz finden, scheidet der Austenit bei langsamer Abkühlung entsprechend den

Linien GOS und SE reines  $\alpha$ -Eisen bzw. Eisencarbid ab. Dieses wird als Zementit jenes als Ferrit bezeichnet. In beiden Fällen bildet der Rest des Mischkristalls das Eutektoid S, den „Perlit“. Die so erhaltenen „geglühten“ oder „weichen“ Stähle ändern ihre mechanischen Eigenschaften mit wechselndem C-Gehalt dem Mengenverhältnis der beiden im Gleichgewicht befindlichen Bauteile, des plastischen Ferrits und des harten Zementits entsprechend, wobei noch die Abscheidungsform des letzteren eine Rolle spielt. Perlit

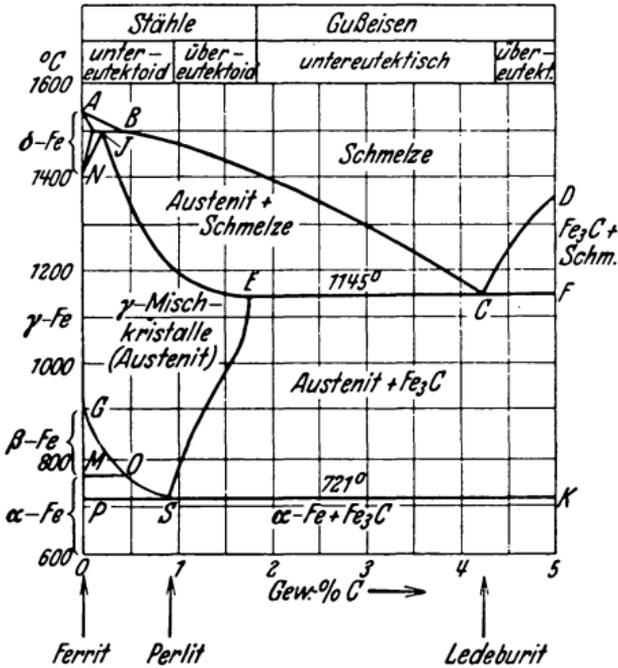


Fig. 9. Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.

besteht meist aus feinen nebeneinander liegenden Lamellen von Ferrit und Zementit (Fig. 10). Durch geeignete mechanische und thermische Behandlung werden die Lamellen zerstört und man erhält körnigen Perlit. Durch Abschrecken der  $\gamma$ -Mischkristalle kann man zwar die Abscheidung des gelösten Kohlenstoffs zu Zementitkristallen unterbinden, weil dieser Vorgang Zeit gebraucht, nicht aber läßt sich der Übergang des  $\gamma$ -Eisens in das  $\alpha$ -Eisen verhindern. Hierauf beruht die Härtung der Stähle.

Durch schroffes Abschrecken des Austenits entsteht in den untereutektoiden Stählen (0—0,9% C) der Martensit; er ist ein  $\alpha$ -Eisen, in dessen Raumgitter der Kohlenstoff atomar eingesprengt ist. Martensit hat zwar im Schlibbild ein nadelig kristallines Aussehen;

seine Einzelkristalle sind aber nach Röntgenuntersuchungen äußerst klein. Beim Anlassen geht Martensit über in Perlit, wobei als Zwischenstufen Strukturen auftreten, die als Troostit, Osmondit und Sorbit bezeichnet werden, und die ebenso wie der Perlit keine Gefügebestandteile im eigentlichen Sinne sondern Strukturen sind. Sie unterscheiden sich durch verschiedene Angreifbarkeit und Härte und entsprechen abnehmenden Dispersitätsgraden des Zementits. Durch Abschrecken der übereutektoiden Stähle (0.9—1.6 % C) erhält man neben Zementit und Martensit auch Austenit. Rein läßt sich dieser jedoch nur in legierten Stählen (z. B. mit Ni und Mn) erhalten. Beim Anlassen geht der Austenit in Martensit und dieser gleichzeitig in Perlit über.

Der härteste und sprödeste Bestandteil der Kohlenstoff-Stähle ist Zementit, der weichste und pastischste ist Ferrit. Austenit ist als

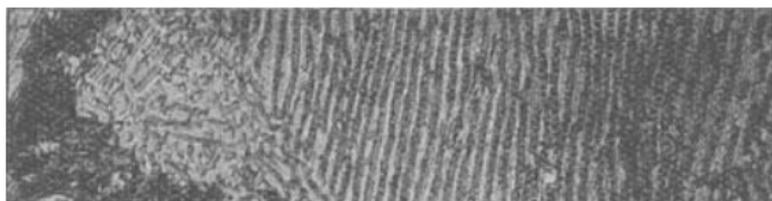


Fig. 10. Lamellarer Perlit.

Mischkristall härter als das reine Eisen aber weicher als Martensit. Die Härte der martensitischen Stähle steigt etwa zehnmal so rasch mit dem C-Gehalt an wie die Härte der perlitischen Stähle.

Für die Wärmebehandlung der Stähle sind eine Reihe von Bezeichnungen vereinbart worden. (Vgl. Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen, Düsseldorf.) „Ausglühen“ oder „Normalisieren“: Gleichmäßiges Erhitzen auf eine Temperatur kurz oberhalb des oberen Umwandlungspunktes mit folgendem Erkaltenlassen an ruhiger Luft. Beseitigt Wirkung vorausgegangener Wärmebehandlung. „Härten“: Erhitzen über die Linie GOS und nachfolgendes Abschrecken in der anzugebenden Härtingsflüssigkeit.

„Vergüten“: Härten mit nachfolgendem Wiedererwärmen (Anlassen) bis höchstens auf die Temperatur der Linie PSK. Dadurch nimmt die Zähigkeit zu und das Korn wird feiner.

„Einsetzen“: Glühen in der Nähe des Umwandlungspunktes in Kohlenstoff abgebendem Medium. Nachfolgendes Härten durch Abschrecken. Weiche, kohlenstoffarme Stähle erhalten hierdurch eine C-reiche, härtbare Außenzone.

Das Gebiet der Gußeisensorten liegt zwischen 2 und 4.5% C. Gegenwart von Silicium fördert die Abscheidung von Graphit; Anwesenheit von Mangan und anderer Metalle verhindert die Graphitbildung und fördert die Krystallisation des Zementits. Hier

gilt das oben erörterte Eisen-Zementit-Zustands-Schaubild (weißes Gußeisen, Spiegeleisen) dort das sehr ähnliche Eisen-Graphitsystem (graues Gußeisen). Bei der Bildung von weißem Gußeisen scheidet sich aus der Schmelze längs den Linien BC und DC Austenit bzw. Zementit ab. Das Eutektikum C wird im Schlibbild Ledeburit genannt. Im weiteren Verlauf der Abkühlung wandelt sich der abgeschiedene Austenit wie oben beschrieben in Zementit und Perlit um.

### Kupfer-Zink-Legierungen.

Das Zustandsbild dieser Legierungen ist ziemlich verwickelt; denn es treten sechs Reihen von Mischkristallen auf, die der Reihe nach, von der Kupferseite

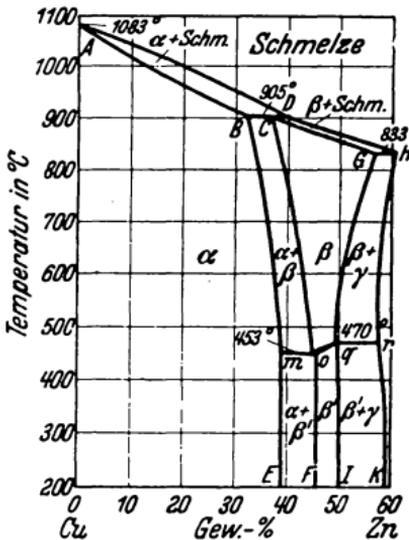


Fig. 11. Zustandsdiagramm der kupferreichen Cu-Zn-Legierungen.

gezählt, durch die Buchstaben  $\alpha$  bis  $\eta$  gekennzeichnet werden. In den dazwischen liegenden Gebieten finden sich je zwei aneinander gesättigte Phasen. Der technisch bedeutungsvolle Teil jedoch, das Gebiet von 0 bis 45% Zn, des Messings, ist einfacher. Diesen Teil des neuerdings von Bauer und Hansen überarbeiteten Diagramms zeigt Fig. 11.

Aus Schmelzen, die 0 bis 32,5% Zn enthalten, scheiden sich unmittelbar die  $\alpha$ -Kristalle ab. Zwischen 32,5 und 39% Zn erhält man zuerst auch  $\alpha$ -Kristalle, die bei  $905^\circ$  mit der Schmelze unter Bildung von  $\beta$ -Messing reagieren. Bei langsamem Erkalten sollten diese nach Unterschreiten der Linie mB wieder gelöst werden,

so daß nur  $\alpha$ -Messing zurückbleibt. Praktisch läßt sich die Auflösung selbst durch längeres Erhitzen nur schwer vollständig machen. Dagegen bleibt leicht der  $\beta$ -Kristall beim Abschrecken erhalten. Da  $\beta$ -Messing höhere Festigkeit und geringere Dehnung besitzt als  $\alpha$ -Messing, werden die Legierungen zwischen 30 und 40% Zn durch Abschrecken nach Glühen oberhalb der Linie mB gehärtet und durch Anlassen auf  $450^\circ$  weich.

Das  $\beta$ -Messing hat zwischen  $453$  und  $470^\circ$  einen Umwandlungspunkt. Seine Tieftemperaturphase wird durch  $\beta'$  bezeichnet. Es unterscheidet sich von dem gelben  $\alpha$ -Messing durch seine rote Farbe. Für die Verwendung des Messings ist von Bedeutung, daß die  $\beta'$ -Kristalle stärker korrodiert werden als das  $\alpha$ -Messing. Hingegen ist die spröde, weiße  $\gamma$ -Phase wieder sehr beständig gegen chemischen Angriff.

Ein Teil des Zinks kann durch Al, Mn, Ni, Pb oder Sn ersetzt werden, ohne daß neue Phasen auftreten. Es werden so besondere chemische und gießtechnische Eigenschaften erzielt („Sondermessing“).

### Gitterbau der Metalle.

Die meisten Metalle kristallisieren regulär, eine weitere Gruppe hexagonal, und ein verhältnismäßig kleiner Teil bildet Raumgitter von geringerer Symmetrie (vgl. 1935 III, S. 535).

Kubisch flächenzentriert, jedes Atom von 12 gleich weit entfernten Nachbaratomen umgeben: Ag, Al, Au, Ca,  $\beta$ -Ce,  $\beta$ -Co, Cu,  $\gamma$ -Fe, Ir, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sr, Th, Ti.

Kubisch raumzentriert, jedes Atom von 8 Nachbarn in gleicher Entfernung umgeben: Ba, Cr, Cs,  $\alpha$ -Fe, K, Li, Mo, Na, Rb, Ta, V, W, U.

Hexagonale dichteste Kugelpackung: Be, Cd,  $\alpha$ -Ce,  $\alpha$ -Co, Hf, Mg, Os, Re, Ru, Ti,  $\alpha$ -Ti, Zn, Zr.

Die Gitter von Hg, As, Bi, In,  $\gamma$ -Mn, Ga und weißem Sn sind verwickelter.

Besondere Gittertypen im regulären System:  $\alpha$ -Mn,  $\beta$ -Mn, Nb.

Umwandlungspunkte zeigen die Metalle Fe, Co, Ni, Mn, Ti und Sn. Die Temperaturen derselben sind in Bd. II, Tab. 1 enthalten. Die sogenannten magnetischen Umwandlungspunkte sind nicht mit einer Änderung von Gittertyp und -abstand verknüpft.

Die intermetallischen Verbindungen zeigen mitunter eigentümliche Atomverhältnisse; die Untersuchung des Gitterbaues hat erwiesen, daß viele von ihnen nicht als Verbindungen aufgefaßt werden dürfen, sondern Mischkristallreihen sind, weil die Komponenten regellos auf die Gitterplätze verteilt sind.

Viele Legierungsreihen der Metalle Cu, Ag und Au sind ähnlich aufgebaut wie die Messinglegierungen; wie dort sind die  $\alpha$ -Mischkristalle kubisch flächenzentriert, die  $\beta$ -Phasen kubisch raumzentriert und die  $\epsilon$ - und  $\eta$ -Kristalle hexagonal. Die  $\gamma$ -Phasen bilden ein eigenes reguläres Gitter mit 52 Atomen im Elementarwürfel. Die Atomverhältnisse, bei denen die einzelnen Kristallarten auftreten, sind bei den verschiedenen Legierungsreihen verschieden.

### Verformung und Rekrystallisation.

Die große Plastizität der Metalle ist hauptsächlich auf geringe Spaltbarkeit zurückzuführen; denn bei hohem allseitigen Druck lassen sich auch spröde Körper, wie Marmor kalt bearbeiten (prägen), ohne zu zersplittern. Das Fließen der Metallkristallite erfolgt durch „einfache Schiebung“, d. h. durch Zwillingsbildung (Fig. 12a) oder durch „Translation“, d. h. durch Verschiebung von Kristallitenteilen auf „Gleitebenen“ bestimmter kristallographischer Orientierung (Fig. 12b). Mit fortschreitendem Verformungsgrad wird der

Widerstand der Metalle gegen die Deformation größer (Verfestigung, Kalt härtung), was sich besonders beim Schmieden, Walzen und

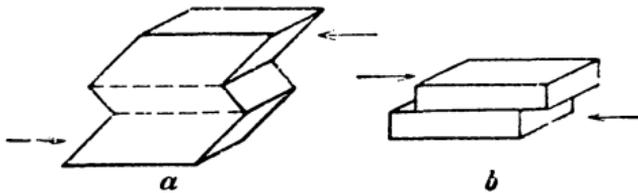


Fig. 12. Verformung von Kristallen. a Zwillingsbildung, b Gleiten.

Drahtziehen zeigt. Teils drehen sich dabei die Gleitebenen in Stellungen, die ungünstig zur Krafrichtung liegen, teils wird der Gleitmechanismus selbst durch die Beanspruchung gestört („Blockierung“ der Gleitebenen). Die Gleichrichtung der Kristalliten läßt sich röntgenographisch feststellen.

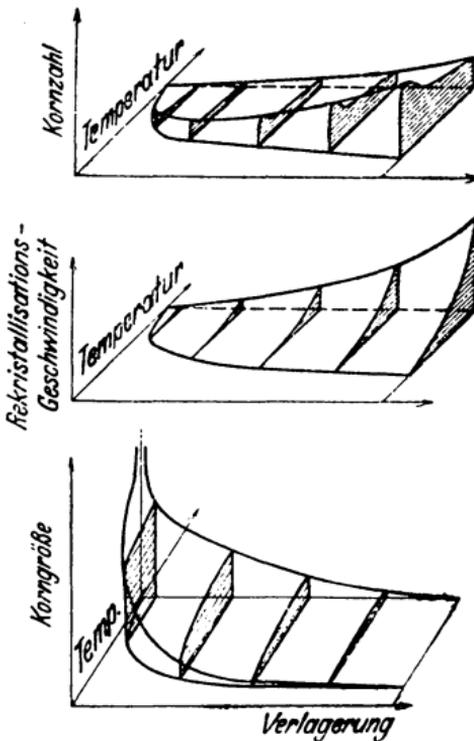


Fig. 13. Verformung und Rekristallisation.

Die Gleichrichtung der Kristalliten läßt sich röntgenographisch feststellen.

Kaltbearbeitung verändert alle physikalischen Eigenschaften der Metalle. Die aus langgezogenen Kristalliten („Fluidalstruktur“) bestehenden Proben haben kleinere Dichte (Hohlräume), geringeres elektrisches und magnetisches Leitvermögen, größere Festigkeit, veränderte Thermokrait und anderes Reflexionsvermögen als die unbearbeiteten oder ausgeglühten Stücke.

Die Beseitigung der Kaltbearbeitungseffekte erfolgt durch Erhitzen. Bei tieferen Temperaturen und nach kürzeren Zeiten verschwinden zunächst nur die inneren Spannungen, wobei die

Eigenschaften ziemlich ihre normalen Werte wieder annehmen, ohne daß das Gefüge sich wesentlich ändert. Bei höheren Temperaturen und nach längeren Zeiten entstehen neue Kristalliten,

so daß wieder ein polyedrisches Gefüge erhalten wird. Diese Erscheinungen bezeichnet man als Rekrystallisation. Sie sind nur an deformierten Metallen zu beobachten; im Gußstück sind die Krystallite durch feine Häute nichtisomorpher Beimengungen voneinander getrennt und so am Ineinanderwachsen gehindert. Schon geringe Verformungen von wenigen Prozenten geben Veranlassung zur Rekrystallisation. Der Zusammenhang zwischen Verformungsgrad (Verlagerung), Temperatur, Rekrystallisationsgeschwindigkeit und erzielter Korngröße ist in Fig. 13 (nach Czochralski) dargestellt. Für alle Metalle gilt qualitativ das gleiche Rekrystallisationsschema.

### Ausscheidungshärtung.

Die Härte und mit ihr die Festigkeit der Metalle lassen sich durch folgende Reihe kennzeichnen:

- Reine Metalle, weich, dehnbar,
- Mischkristalle, hart, weniger dehnbar,
- Verbindungen, sehr hart, spröde.

Die an sich günstigen mechanischen Eigenschaften der Mischkristalle lassen sich unter Umständen durch geeignete Wärmebehandlung noch verbessern. Wenn nämlich aus einem Mischkristall eine zweite Phase auskristallisiert, treten in vielen Fällen überaus feste Zwischenzustände auf, ehe die zweite Phase als selbständiger Kristall vorliegt. In einer Legierung, in der durch Temperaturänderung Sättigungslinien überschritten werden können (vgl. Fig. 5), sind die Bedingungen für Steigerung der Festigkeit auf diesem Wege gegeben. Man bezeichnet diese Art der Härtung im Gegensatz zu der durch eine polymorphe Umwandlung bedingten Härtbarkeit der Stähle als Ausscheidungshärtung (früher bei Nichteisen-Metallen als „Vergütung“). Fig. 14 (ein Ausschnitt aus Fig. 5) soll diesen Vorgang veranschaulichen. Nach Abschrecken der Legierung  $x$  von der Temperatur  $t_1$  erhält man unterkühlte Mischkristalle von um so geringerer Festigkeit, je weniger vom zulegierten Bestandteil vorhanden ist. Erwärmt man dieses Material auf die Temperatur  $t_2$ , bei der die Beweglichkeit der Atome schon merklich wird, so setzt die Ausscheidung der zweiten Phase ein, weil der Zustandspunkt der Legierung im heterogenen Gebiet liegt. Die Härte durchläuft zeitlich einen Maximalwert, bis die Ausscheidung eingetreten ist; im richtigen Augenblick muß also die Erwärmung unterbrochen werden. Da fast alle Metalle Fremdstoffe in geringen Mengen im Kristall aufnehmen, deren Löslichkeit mit sinkender Temperatur stark abnimmt, ist die Zahl der Legierungen, bei denen eine solche Härtung anwendbar ist, ziemlich groß. (Wichtig besonders für Al- und für Cu-Legierungen.)

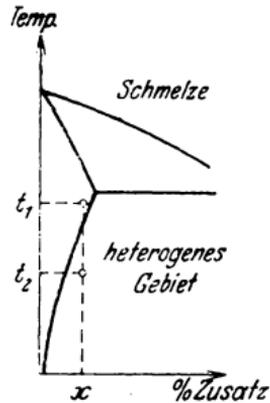


Fig. 14. Ausscheidungshärtung.

## 25. Gewerblicher Rechtsschutz.

Der gewerbliche Rechtsschutz wird durch fünf Gesetze geregelt, das Patentgesetz, das Gebrauchsmustergesetz, das Warenzeichen-gesetz, das Geschmacksmustergesetz und das Gesetz zur Bekämpfung des unlauteren Wettbewerbs. Von diesen haben die zuerst genannten drei Gesetze im Jahre 1936 eine neue Fassung erhalten. Die neuen Gesetze traten am 1. Oktober 1936 in Kraft. Von diesem Zeitpunkte an regeln sich bis auf wenige Ausnahmen (die das Erfinderrech-t und Gebührenzahlungen betreffen) auch die Rechtsverhältnisse der vorher erteilten Patente und der bereits laufenden Anmeldungen nach dem neuen Gesetz.

● In der nachstehenden Darstellung sind die wichtigsten Ab-änderungen des neuen Gesetzes gegenüber den bisherigen Bestim-mungen im *Schrägdruck* hervorgehoben. ●

### Allgemeine Voraussetzungen der Patentfähigkeit.

Gegenstand des Patentschutzes sind die neuen technischen Erfindungen. Eine Neuerung muß, um schutzfähig zu sein, einen Fortschritt herbeiführen, dessen Bedeutung über die fachmännische, allgemein erlernbare Leistung hinausgeht. Verlangt wird ferner die gewerbliche Verwertbarkeit und die vorwiegende Benutzung der außerhalb des Menschen liegenden Naturkräfte. Lehrmethoden, diätetische Heilverfahren, Erfindungen von Betriebsorganisationen werden deshalb nicht als patentfähig angesehen. Nach der neueren Rechtsprechung des Patentamtes wird der Patentschutz auch auf landwirtschaftliche Erzeugnisse erstreckt, deren Schutzfähigkeit früher bestritten war, z. B. auf Samen, die durch bestimmte Kreuzungsmethoden gewonnen werden.

### Ausnahmen.

Ausgenommen von dem Patentschutz sind Erfindungen von Nahrungs-, Genuß- und Arzneimitteln sowie von Stoffen, die auf chemischem Wege hergestellt werden. Verfahren zur Ge-winnung der Nahrungs-, Genuß-, Arzneimittel und chemischen Stoffe sind jedoch patentfähig. Da andererseits der Schutz eines für ein Verfahren erteilten Patentes sich auch auf die nach dem Verfahren gewonnenen Erzeugnisse erstreckt, so sind auch die chemischen Stoffe schutzfähig, soweit sie durch ein bestimmtes Verfahren hergestellt sind. Um ferner dem Erfinder eines neuen chemischen Körpers die Wahrnehmung seiner Rechte zu erleichtern, ist die Bestimmung getroffen, daß bis zum Beweise des Gegenteils jeder Stoff von gleicher Beschaffenheit als nach dem patentierten Verfahren hergestellt gilt.

In den Patentgesetzen der meisten Länder ist hinsichtlich der chemischen Stoffe eine Ausnahmebestimmung vorgesehen; nur in wenigen ausländischen Staaten sind sie ohne Einschränkung zum Patentschutz zugelassen (vgl. Tabelle auf S. 596).

### Neuheit.

Im Patentgesetz ist ausdrücklich geregelt, wann eine Erfindung nicht als neu gilt. Sie entbehrt der Neuheit, wenn sie zur Zeit der Anmeldung in öffentlichen Druckschriften aus den letzten hundert Jahren bereits derart beschrieben oder im Inlande bereits so offenkundig benutzt ist, daß danach die Benutzung durch andere Sachverständige möglich erscheint. Andere als die hier erwähnten Tatsachen werden bei der Feststellung der Neuheit im patentrechtlichen Sinne nicht berücksichtigt. So wird die Neuheit durch mündliche Mitteilung, z. B. durch einen Vortrag, nicht zerstört. *Eine innerhalb von sechs Monaten vor der Anmeldung erfolgte Beschreibung oder Benutzung wirkt nicht neuheitsschädlich, wenn sie auf der Erfindung des Anmelders oder seines Rechtsvorgängers beruht. Diese Bestimmung erstreckt sich also auf eine Bekanntgabe durch den Erfinder selbst und durch Dritte, die von der Erfindung des Anmelders oder seines Rechtsvorgängers Kenntnis erlangt und dieses Wissen verwendet haben, um ohne den Willen der Genannten die Erfindung vor der Anmeldung zu veröffentlichen oder offenkundig zu benutzen.*

Als neuheitshindernde Benutzung gilt auch das Feilhalten, Herstellen und Inverkehrbringen des Anmeldegegenstandes.

### Vorbenutzungsrecht.

Außer der offenkundigen hat auch die geheime Vorbenutzung rechtliche Folgen. Diese hindert zwar nicht die Patentierung einer später eingereichten Anmeldung, jedoch wird dem Vorbenutzer das Recht zuerkannt, die Erfindung weiter zu benutzen. Das Recht zur Erteilung von Lizenzen steht dem Vorbenutzer nicht zu, sondern das Vorbenutzungsrecht ist auf die Benutzung für die Bedürfnisse des eigenen Betriebs in eigenen oder fremden Werkstätten beschränkt. Es ist nur zusammen mit dem Betrieb durch Veräußerung oder Vererbung übertragbar. *Hat der Anmelder oder sein Rechtsvorgänger die Erfindung vor der Anmeldung anderen mitgeteilt und sich dabei seine Rechte für den Fall der Patenterteilung vorbehalten, so kann sich derjenige, welcher die Erfindung infolge der Mitteilung erfahren hat, nicht auf eine Maßnahme berufen, die er innerhalb von sechs Monaten nach der Mitteilung getroffen hat. Diese Bestimmung entspricht der Neuregelung des Neuheitsbegriffs im Hinblick auf eigene Veröffentlichungen des Erfinders.*

Gegenüber einer bereits eingereichten Anmeldung können Vorbenutzungsrechte nicht entstehen. Die dieses Recht gewährende Bestimmung sichert also nicht vor Unterlassungsansprüchen eines Patentinhabers, dessen Anmeldung vor der Benutzung eingereicht und nach der Benutzung bekanntgemacht worden ist.

### Verhältnis zu früher eingereichten Anmeldungen.

Das Verhältnis mehrerer Anmeldungen zueinander ist derart geregelt, daß der spätere Anmelder nur insoweit Anspruch auf

Gewährung eines Patentcs hat, als seine Erfindung einen patentfähigen Überschuß über die früher angemeldete aufweist. Hierbei kommt es zeitlich auf die Reihenfolge des Eingangs der Anmeldungen beim Reichspatentamt an. Eine ältere Anmeldung kann also auch dann stören, wenn sie am gleichen Tage wie die jüngere beim Patentamt eingegangen ist. Andererseits hindert die zuerst eingereichte Anmeldung die Patentierung der späteren nur vermöge des Schutzzumfanges, den sie gewährt. Was in der Beschreibung zum Ausdruck gebracht ist, kann daher nur insoweit patenthindernde Bedeutung erlangen, als es den Schutzbereich beeinflußt. Insofern hat die ältere Anmeldung nicht dieselbe Wirkung wie eine Druckschrift, solange die Patentschrift noch nicht erschienen ist. Anmeldungen, welche nicht zur Erteilung geführt haben, sondern versagt oder zurückgenommen sind, haben keine Wirkung auf die Patentierung einer später angemeldeten Erfindung.

#### Abhängigkeit.

Eine Erfindung kann sehr wohl patentfähig sein und dennoch von dem Schutz eines älteren Patentcs ergriffen werden. Sie darf dann ohne Erlaubnis des früher Berechtigten nicht ausgeübt werden. Dieses Verhältnis von dem jüngeren zu dem älteren Recht wird als Abhängigkeit bezeichnet. Der Inhaber eines abhängigen Patentcs hat also nicht das Recht, den Gegenstand seiner Erfindung ohne Einwilligung des Inhabers des umfassenderen Schutzrechtes zu gebrauchen. Beispielsweise wurden für die Durchführung des Verfahrens zur Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff zahlreiche Patente erteilt, ihre Ausübung war aber an die Zustimmung des Besitzers des grundlegenden Patentcs auf die Ammoniaksynthese gebunden.

Die Feststellung der Abhängigkeit gehört nicht zum Geschäftskreis des Reichspatentamtes, sondern liegt den Gerichten ob.

#### Anmelder und Erfinder.

*Das Recht auf das Patent steht dem Erfinder oder seinem Rechtsnachfolger zu. Wenn die Erfindung von mehreren unabhängig voneinander gemacht worden ist, so steht das Recht dem zu, der die Erfindung zuerst beim Reichspatentamt angemeldet hat. Zunächst gilt im Verfahren vor dem Patentamt der Anmelder als berechtigt, jedoch hat vor Erlaß des Beschlusses über die Bekanntmachung der Anmelder den Erfinder zu benennen. Ist er nicht oder nicht allein der Erfinder, so hat er auch anzugeben, wie das Recht auf das Patent an ihn gelangt ist. Der Name des Erfinders wird in der Patentschrift ebenso wie in der Patentrolle vermerkt. Sie unterbleibt, wenn der von dem Anmelder Angegebene es beantragt. Der Antrag kann jederzeit widerrufen werden. Im Falle des Widerrufs wird die Nennung nachträglich vorgenommen. Ein Verzicht des Erfinders auf Nennung ist ohne rechtliche Wirkung. Ist die Person des Erfinders unrichtig oder überhaupt nicht angegeben,*

so sind der Patentsucher oder Patentinhaber sowie der zu Unrecht Benannte dem Erfinder verpflichtet, dem Reichspatentamt die Zustimmung dazu zu erklären, daß die Nennung berichtigt oder nachgeholt wird.

Wenn eine Erfindung von einem Nichtberechtigten angemeldet worden ist, so kann der Erfinder von dem Anmelder durch Klage die Abtretung des Anspruchs auf Patenterteilung bzw. die Übertragung des Patentes verlangen. Dieser Anspruch kann bis zum Ablauf eines Jahres nach der Bekanntmachung über die Erteilung des Patentes geltend gemacht werden, später nur dann, wenn der Patentinhaber beim Erwerb des Patentes nicht in gutem Glauben war. Liegt eine widerrechtliche Entnahme vor, so kann der Geschädigte Einspruch erheben. Wenn der wegen widerrechtlicher Entnahme Einsprechende innerhalb eines Monats nach Mitteilung der Zurücknahme oder Zurückweisung der Anmeldung seinerseits die Erfindung anmeldet, so kann er verlangen, daß als Tag seiner Anmeldung der Tag der früheren Anmeldung festgesetzt wird.

Die besonderen Folgen, die sich im Falle der Diensterfindung ergeben, haben im Patentgesetz keine Berücksichtigung gefunden, da sie in dem in Vorbereitung befindlichen Arbeitsvertragsgesetz geregelt werden sollen.

In manchen ausländischen Staaten ist nur der Erfinder zur Anmeldung berechtigt. Bei Anmeldungen in den Vereinigten Staaten von Amerika, Kanada, Japan, Rußland, Dänemark und Schweden bedarf es einer von dem Erfinder unterzeichneten Erklärung, die mit einer Übertragung der Erfindung auf eine Firma verbunden sein kann.

### Vertretung.

Das Recht zur Anmeldung von Patenten steht Ausländern ebenso wie den Deutschen zu. Unabhängig von der Staatsangehörigkeit kann ein Anmelder, der im Inlande weder Wohnsitz noch Niederlassung hat, an einem in dem Patentgesetz geregelten Verfahren vor dem Reichspatentamt nur teilnehmen und die Rechte aus dem Patent nur geltend machen, wenn er im Inlande einen Patentanwalt oder Rechtsanwalt als Vertreter bestellt hat. Dieser ist zur Vertretung im patentamtlichen Verfahren und in Rechtsstreitigkeiten, die das Patent betreffen, und zur Stellung von Strafanträgen befugt.

### Fassung des Anspruchs.

Wer eine Erfindung zum Patent anzumelden beabsichtigt, muß sich vor allem darüber schlüssig werden, auf welche Merkmale er seinen Anspruch richten will. Gegenstand einer Erfindung kann ein Erzeugnis, eine Vorrichtung und ein Verfahren sein. Bei manchen Erfindungen, besonders von Apparaten und Maschinen, können Zweifel bestehen, ob sie richtiger und zweckmäßiger als Verfahren oder als Vorrichtung zu definieren sind. In denjenigen Fällen, in

denen beide Arten der Formulierung des Anspruchs möglich erscheinen, wird man geneigt sein, der Definition als Verfahren den Vorzug zu geben, da diese in der Regel für eine allgemeine Ausdrucksform geeigneter ist. Jedoch ist auch bei körperlichen Gegenständen der Erfindungsgedanke geschützt, der sich in dem Gegenstand verkörpert. Der Verfahrensschutz bietet den Vorzug, daß die Erzeugnisse von ihm mitergriffen werden. Der Inhaber des Verfahrenspatentes kann daher auch die Einfuhr der durch das Verfahren hergestellten Erzeugnisse aus dem Ausland verbieten.

### **Ertellungsverfahren.**

Die Anmeldung eines Patenten muß schriftlich beim Reichspatentamt erfolgen. Der Antrag und die Beschreibung der Erfindung werden nach ihrer Aufnahme in den Geschäftsgang einer Prüfungsstelle überwiesen, deren Geschäfte von einem technischen Mitgliede des Patentamtes, dem Prüfer, erledigt werden. Der Prüfer stellt fest, ob die Anmeldung den formalen Anforderungen genügt, ob sie die allgemeinen Bedingungen hinsichtlich der Patentfähigkeit erfüllt und ob sie neu ist. Bestehen in bezug auf die Patentfähigkeit keine Bedenken oder gelingt es dem Anmelder, die Einwände der Prüfungsstelle zu entkräften, so beschließt diese die Bekanntmachung der Anmeldung. Im entgegengesetzten Falle wird die Erteilung des Patenten versagt. Die Bekanntmachung, welche zugleich die vorläufige Schutzwirkung des Patenten zur Folge hat, geschieht in der Weise, daß der Titel der Anmeldung in dem amtlichen Patentblatt veröffentlicht wird und die übrigen Unterlagen in der Auslegehalle des Patentamtes zur Einsichtnahme bereitgestellt werden. Innerhalb einer Frist von *drei* Monaten nach der Bekanntmachung kann jeder, im Falle des Vorliegens einer widerrechtlichen Entnahme nur der Verletzte, gegen die Erteilung des Patenten Einspruch erheben. Als Stütze des Einspruchs kann nur die Behauptung dienen, daß der Gegenstand der Erfindung in bezug auf die allgemeinen Voraussetzungen oder die Neuheit den Anforderungen nicht genügt, daß die Erfindung Gegenstand einer früheren Anmeldung oder daß sie widerrechtlich entnommen ist. *Die Tatsachen, die diese Behauptung rechtfertigen, sind im einzelnen anzugeben. Die Angaben müssen, soweit sie nicht schon in der Einspruchsschrift enthalten sind, bis zum Ablauf der Einspruchsfrist schriftlich nachgeholt werden.* Die Einlegung des Einspruchs unterliegt keiner Gebührenpflicht. Wenn aber durch eine mündliche Verhandlung oder durch eine Beweisaufnahme Kosten entstehen, so kann das Reichspatentamt *nach freiem Ermessen* bestimmen, inwieweit einem Beteiligten diese Kosten zur Last fallen.

Die Behandlung einer Anmeldung geht bei Erhebung eines Einspruchs aus den Händen des Prüfers auf die *Patentabteilung* über, die aus drei Mitgliedern des Amtes zusammengesetzt ist. Die Patentabteilung faßt Beschluß, nachdem sie dem Anmelder zur Äußerung auf den Einspruch Gelegenheit gegeben hat.

Gegen die Beschlüsse der Prüfungsstelle bzw. der Patentabteilung kann innerhalb eines Monats nach ihrer Zustellung Beschwerde erhoben werden. Demnach kann sowohl der Anmelder gegen die Versagung des Patentes, mag diese im Laufe der Prüfung oder auf Grund eines Einspruchs erfolgt sein, als auch der Einsprechende gegen die Abweisung des Einspruchs Beschwerde erheben. Über die Beschwerde entscheidet der Beschwerdesenat in der Besetzung von drei Mitgliedern, unter denen sich zwei technisch vorgebildete Mitglieder befinden müssen. Auf Antrag des Anmelders oder des Einsprechenden muß vor der Entscheidung eine mündliche Verhandlung anberaumt werden.

Will ein Beschwerdesenat in einer grundsätzlichen Frage von der Entscheidung eines anderen Beschwerdesenats abweichen, so ist die Entscheidung des Großen Senates einzuholen, der aus dem Präsidenten oder seinem Vertreter, drei rechtskundigen und drei technischen Mitgliedern besteht.

Hat der Erteilungsbeschluß der Prüfungsstelle oder der Patentabteilung Rechtskraft erlangt — dies tritt, sofern eine Beschwerde zulässig war, dann ein, wenn innerhalb eines Monats nach seiner Zustellung keine Beschwerde erhoben worden ist —, oder hat der Beschwerdesenat das Patent erteilt, so erfolgt die Bekanntmachung über die Erteilung im Patentblatt. Im Anschluß hieran findet die Drucklegung der Patentschrift und die Ausfertigung der Urkunde statt. Der Tag der Ausgabe der Patentschrift und der Tag der Bekanntmachung der Erteilung sind auf dieser vermerkt.

#### Zusatzpatente.

Wenn ein Anmelder die Verbesserung einer früher angemeldeten Erfindung zum Patent anmelden will, so kann er für diese die Erteilung eines Zusatzpatentes nachsuchen. Die Höchstdauer des Zusatzpatentes ist durch diejenige des Hauptpatentes begrenzt. Erreicht das Hauptpatent durch Vernichtung, Zurücknahme oder Verzicht sein Ende, so wird das Zusatzpatent zu einem selbständigen Patent, dessen Dauer sich aber ebenfalls nach dem Anfangstage des Hauptpatentes richtet. *Von mehreren Zusatzpatenten wird nur das erste selbständig, die übrigen gelten als dessen Zusatzpatente.*

In bezug auf die Neuheit und die sonstigen Bedingungen für die Erteilung sollen an Zusatzpatente keine geringeren Anforderungen als an Hauptpatente gestellt werden. Zusatzpatente haben gegenüber den Hauptpatenten den Vorteil, daß für sie keine Jahresgebühren zu entrichten sind. Andererseits haben sie in der Regel eine geringere Höchstdauer als das Hauptpatent. Der Antrag auf Gewährung eines Zusatzpatentes kann auch nach der Anmeldung und sogar nach der Bekanntmachung gestellt werden. Ebenso ist die Rückverwandlung der Zusatz- in eine Hauptanmeldung möglich.

#### Höchstdauer.

Das Patent dauert 18 Jahre, die mit dem Tage beginnen, der auf die Anmeldung folgt.

### Gebühren.

Bei der Anmeldung des Patent es ist eine Gebühr von RM. 25,— zu entrichten. Eine weitere Gebühr von RM. 30,— wird fällig, wenn die Anmeldung bekanntgemacht ist. Außerdem sind innerhalb der ersten zwei Monate des dritten und jedes folgenden Jahres weitere Jahresgebühren nach Maßgabe des am Schluß dieses Aufsatzes angegebenen Tarifs zu entrichten. Wird die Entrichtung dieser Gebühren versäumt, so gibt das Patentamt dem Inhaber Nachricht und setzt ihm eine Frist von einem Monat zur Nachzahlung der Gebühr und Entrichtung eines Zuschlages von 10% (mindestens RM 5,—). Läßt der Inhaber diese Frist verstreichen, ohne die Gebühr zu entrichten, so erlischt das Patent. Das Reichspatentamt kann die Absendung der oben erwähnten Nachricht auf Antrag des Patentinhabers hinausschieben, wenn er nachweist, daß ihm die Zahlung nach Lage seiner Mittel nicht zuzumuten ist. Es kann die Hinausschiebung davon abhängig machen, daß innerhalb zu bestimmender Fristen Teilzahlungen auf die Jahresgebühren geleistet werden. Erfolgt eine Teilzahlung nicht fristgemäß, so benachrichtigt das Reichspatentamt den Patentinhaber, daß das Patent erlischt, wenn der Restbetrag der Jahresgebühr mit Zuschlag nicht binnen einem Monat nach der Zustellung gezahlt wird. Wenn der Patentinhaber seine Bedürftigkeit nachweist, können ihm die Gebühren für die Bekanntmachung und für das 3.—6. Jahr gestundet und, wenn das Patent innerhalb der ersten sieben Jahre erlischt, erlassen werden.

*Die Jahresgebühren ermäßigen sich auf die Hälfte, wenn der Patentinhaber sich unwiderruflich bereit erklärt, jedermann die Benützung der Erfindung gegen angemessene Vergütung zu gestatten. Durch diese Bestimmung ist eine ähnliche Regelung getroffen worden, wie sie in Großbritannien unter dem Namen „Rechtlizenz“ seit einer Reihe von Jahren eingeführt ist.*

### Zurücknahme und Zwangslizenz.

Außer auf Grund der Versäumnis der Gebührenzahlung kann ein Patent auch durch Verzicht des Anmelders, durch Zurücknahme oder durch Erklärung der Nichtigkeit vor Ablauf der Höchstdauer sein Ende finden. Die Zurücknahme kann durch das Patentamt erfolgen, wenn die Erfindung ausschließlich oder hauptsächlich außerhalb des Deutschen Reiches ausgeführt wird. *Die Zurücknahme kann erst zwei Jahre nach rechtskräftiger Erteilung einer Zwangslizenz und nur dann verlangt werden, wenn die Reichsregierung erklärt, daß den Belangen der Volksgemeinschaft durch Erteilung von Zwangslizenzen nicht genügt werden kann.*

Weigert sich der Patentinhaber, die Benutzung der Erfindung einem anderen zu gestatten, der sich erbietet, eine angemessene Vergütung zu bezahlen, so ist diesem durch Gewährung einer Zwangslizenz die Befugnis zur Benutzung zuzusprechen, wenn die Reichsregierung erklärt, daß die Erlaubnis geboten ist, um die

*Belange der Volksgemeinschaft zu wahren*, und wenn mindestens drei Jahre vergangen sind, seit die Erteilung des Patent<sup>es</sup> bekanntgemacht worden ist.

#### Nichtigkeitsklage.

Für die Behandlung von Anträgen auf Zurücknahme von Patenten und auf Erteilung von Zwangslizenzen sind die Nichtigkeits<sup>senate</sup> des Patentamtes zuständig. Die Klage auf Vernichtung eines Patent<sup>es</sup> wird ebenfalls bei dem Nichtigkeits<sup>senat</sup> erhoben, und zwar mit denselben Begründungen, welche bei der Einlegung eines Einspruchs zugelassen sind, also wegen eines allgemeinen die Patentierung hindernden Mangels, wegen Nichtneuheit, Vorpatentierung oder widerrechtlicher Entnahme. Die Entscheidung erfolgt auf Grund einer mündlichen Verhandlung, zu der die Beteiligten geladen werden. Gegen die Entscheidung des Patentamtes kann innerhalb sechs Wochen nach ihrer Zustellung die Berufung beim Reichsgericht eingelegt werden. Die Anmeldung der Berufung hat beim Reichspatentamt schriftlich zu erfolgen.

Nach Ablauf von fünf Jahren, von der Bekanntmachung der Erteilung des Patent<sup>es</sup> an gerechnet, ist die Anfechtung eines Patent<sup>es</sup> wegen mangelnder Patentfähigkeit oder Nichtneuheit nicht zulässig. Ein Patent ist nach Ablauf dieser Frist aus den genannten Gründen nicht mehr angreifbar, selbst dann nicht, wenn es sich herausstellen sollte, daß der Gegenstand des Patent<sup>es</sup> durch eine Druckschrift oder offenkundige Vorbenutzung vollkommen vorweggenommen ist. Liegt dieser Fall vor, so besteht das Schutzrecht dennoch unverändert fort, nur muß der Schutzzumfang streng auf die in der Patentschrift gezeigte Ausführungsform beschränkt werden. Wohl aber kann ein Patent auch nach Ablauf der fünfjährigen Frist wegen Vorliegens eines früher angemeldeten, ganz oder teilweise identischen Patent<sup>es</sup> oder wegen widerrechtlicher Entnahme vernichtet werden.

Der Einwand eines wegen Patentverletzung Verklagten, das Patent sei nichtig, kann im Verletzungsstreit nicht erhoben werden. Glaubt der Verklagte, daß das Patent zu Unrecht erteilt ist, so muß er die Klage auf Vernichtung des Patent<sup>es</sup> einreichen. Solange das Patent besteht, ist es aber als Schutzrecht zu achten.

#### Wiedereinsetzung in den vorigen Stand.

Wer durch unabwendbaren Zufall verhindert worden ist, dem Reichspatentamt gegenüber eine Frist einzuhalten, deren Versäumung einen Rechtsnachteil zur Folge hat, kann die Wiedereinsetzung in den vorigen Stand beantragen. *Ausgenommen sind die Fristen zur Einspruchserhebung und für die Beschwerde des Einsprechenden gegen die Patenterteilung, die fünfjährige Frist, nach deren Ablauf die Erhebung der Nichtigkeitsklage nicht mehr zulässig ist, die Frist zur Einreichung von Anmeldungen, für die ein Prioritätsrecht in Anspruch genommen werden kann, und die Frist zur Abgabe einer Prioritäts<sup>erklärung</sup>.* Die Wiedereinsetzung muß beim Reichspatentamt unter Angabe der Gründe und Beweismittel innerhalb zweier Monate

nach Wegfall des Hindernisses schriftlich beantragt werden. In dieser Frist ist die versäumte Handlung nachzuholen. *Ein Jahr nach Ablauf der versäumten Frist kann die Wiedereinsetzung nicht mehr beantragt und die versäumte Handlung nicht mehr nachgeholt werden.*

#### **Patentverletzung.**

Der Besitz eines Patentes gewährt dem Inhaber die alleinige Befugnis, gewerbsmäßig den Gegenstand seiner Erfindung herzustellen, in Verkehr zu bringen, feilzuhalten oder zu gebrauchen. Unter den Begriff der Gewerbsmäßigkeit fällt hierbei jede nicht rein private Benutzung. Die Wirkung des Patents tritt insoweit nicht ein, als die Erfindung nach Bestimmung der Reichsregierung zur Förderung des Wohles der Volksgemeinschaft benutzt werden soll. Sie erstreckt sich ferner nicht auf eine Benutzung der Erfindung, die auf Anordnung oder im Auftrage des zuständigen Reichsministers oder der ihm nachgeordneten zuständigen Behörde für Zwecke der Landesverteidigung erfolgt. Doch hat der Patentinhaber in diesen Fällen gegen das Reich Anspruch auf angemessene Vergütung.

Für Patentverletzungsklagen sind die ordentlichen Gerichte, nicht das Patentamt zuständig. *Die Patentstreitsachen können für die Bezirke mehrerer Landgerichte einem von ihnen zugewiesen werden. Der Präsident des Reichspatentamtes kann aus den Mitgliedern und Hilfsmitgliedern des Amtes einen Vertreter bestellen, der befugt ist, dem Gericht schriftliche Erklärungen abzugeben, den Terminen beizuwohnen, in ihnen Ausführungen zu machen und Fragen an Parteien, Zeugen und Sachverständige zu richten. Andererseits kann das Gericht den Präsidenten des Reichspatentamtes ersuchen, einen Vertreter in die mündliche Verhandlung zu entsenden. Dieser kann von dem Gericht zur Beratung hinzugezogen werden.*

Wer eine Patentverletzung vorsätzlich oder fahrlässig begeht, ist dem Verletzten zum Ersatz des daraus entstandenen Schadens verpflichtet. *Fällt dem Verletzten nur leichte Fahrlässigkeit zur Last, so kann das Gericht statt des Schadensersatzes eine Entschädigung festsetzen, die zwischen dem Schaden des Verletzten und dem Vorteil, der dem Verletzer erwachsen ist, liegt. Vorsätzliche Patentverletzung wird mit Gefängnis bestraft.*

#### **Patentherühmung.**

*Irreführende Angaben über den Besitz von Schutzrechten verstoßen gegen die Bestimmungen des Wettbewerbsgesetzes. In dem neuen Patentgesetz werden diese Vorgänge nicht mehr behandelt. Dieses legt aber demjenigen, der auf Gegenständen oder deren Verpackung, in öffentlichen Anzeigen u. dgl. auf ein Schutzrecht hinweist, die Verpflichtung auf, jedem, der ein berechtigtes Interesse an der Rechtslage hat, auf Verlangen darüber Auskunft zu geben, auf welches Patent oder welche Patentanmeldung sich der Hinweis bezieht.*

### Gebrauchsmuster.

Arbeitsgerätschaften oder Gebrauchsgegenstände, die einem technischen Zweck dienen, können zum Gebrauchsmusterschutz angemeldet werden. Dieser Schutz ist abweichend von dem Patentschutz auf eine bestimmte räumliche Gestaltung beschränkt und daher an das Vorliegen eines Modells oder seiner Abbildung gebunden. Ein Verfahren kann demnach ebensowenig wie ein Stoff Gegenstand des Gebrauchsmusters sein. Erfindungen von Vorrichtungen werden in der Regel ebenso für den Patent- wie für den Gebrauchsmusterschutz geeignet sein, wenn ihre Erfindungshöhe den Anforderungen des Patentgesetzes genügt. Es ist daher vielfach üblich, mit einer Patentanmeldung, die sich auf eine Vorrichtung bezieht, den Eventualantrag auf Eintragung des Gebrauchsmusters für den Fall zu verbinden, daß die Patentanmeldung nicht zur Erteilung führen sollte. Der Gebrauchsmusterschutz bietet den Vorzug, billiger und leichter, nämlich ohne vorherige sachliche Prüfung, erlangbar zu sein, während das Patent das umfassendere und länger dauernde Recht gewährt.

#### Anmeldung von Gebrauchsmustern.

Die Anmeldung von Gebrauchsmustern hat ebenfalls beim Patentamt zu erfolgen. Die Eintragung in die Gebrauchsmusterrolle findet ohne Neuheitsprüfung statt. Die Schutzdauer der Gebrauchsmuster beträgt zunächst drei Jahre von dem auf die Anmeldung folgenden Tage an gerechnet und kann gegen Zahlung einer Gebühr um weitere drei Jahre verlängert werden. *Zwei Monate nach Beendigung der ursprünglichen Schutzfrist* wird, falls die Zahlung nicht eingegangen ist, der Eingetragene vom Patentamt benachrichtigt, daß eine Verlängerung der Schutzfrist nur eintritt, wenn die Gebühr mit dem tarifmäßigen Zuschlag binnen einem Monat nach Zustellung der Nachricht entrichtet wird.

#### Anfechtung des Gebrauchsmusterschutzes.

Ein Gebrauchsmuster gilt als nicht neu, wenn es zur Zeit der Anmeldung bereits in öffentlichen Druckschriften beschrieben oder im Inlande offenkundig benutzt ist. *Für höchstens sechs Monate vor der Anmeldung erfolgte Beschreibungen oder Benutzungen, die von dem Anmelder ausgehen, ist dieselbe Vorschrift wie für den Patentschutz vorgesehen.*

*Der Gebrauchsmusterschutz wird hinfällig, wenn das Muster bereits auf Grund einer früheren Patent- oder Gebrauchsmusteranmeldung geschützt worden ist.*

Liegen die Erfordernisse hinsichtlich der Neuheit nicht vor, so hat jedermann gegen den als Inhaber Eingetragenen Anspruch auf Löschung des Gebrauchsmusters. *Über Anträge auf Löschung von Gebrauchsmustern entscheidet die Gebrauchsmusterabteilung des Patentamtes, die mit drei technischen Mitgliedern und einem rechtskundigen Mitglied besetzt ist. Über den Antrag*

wird nach Prüfung der schriftlichen Begründung in mündlicher Verhandlung beschlossen. Gegen den Beschluß der Gebrauchsmusterabteilung kann Beschwerde erhoben werden. Für das Beschwerdeverfahren sind die Bestimmungen des Patentgesetzes maßgebend.

Für Klagen wegen Verletzung von Gebrauchsmustern sind die ordentlichen Gerichte zuständig. Die Klagen können, ebenso wie es bei Patentstreitigkeiten vorgesehen ist, für die Bezirke mehrerer Landgerichte einem von ihnen zugewiesen werden.

### Warenzeichen.

Das Warenzeichengesetz regelt den Schutz der von den Gewerbetreibenden zur Kennzeichnung der aus ihrem Betriebe stammenden Waren gewählten Bezeichnungen. Die Warenzeichen können entweder aus Wörtern bzw. Wortgruppen oder aus bildlichen bzw. figürlichen Darstellungen (Bildzeichen) bestehen. Sie werden auf Antrag in die beim Reichspatentamt geführte Warenzeichenrolle eingetragen, nachdem sie dort einer Prüfung unterzogen worden sind. Die Prüfung dient der Feststellung, ob das Zeichen nach Form und Inhalt den gesetzlichen Bestimmungen genügt, also unterscheidungskräftig ist und weder Freizeicheneigenschaft besitzt noch ausschließlich aus solchen Worten und Bestandteilen zusammengesetzt ist, die, wie z. B. Beschaffenheitsangaben, dem freien Verkehr nicht entzogen werden sollen. Bei der patentamtlichen Prüfung wird ferner nachgeforscht, ob dasselbe oder ein mit ihm verwechslungsfähiges Zeichen für gleichartige Waren bereits früher angemeldet ist. Ist dies der Fall, so wird der früher Berechtigte benachrichtigt, und es wird ihm die Erhebung eines Widerspruchs gegen die Eintragung anheimgestellt. Wird der Widerspruch nicht erhoben — z. B. weil eine Verständigung des älteren mit dem jüngeren Anmelder erfolgt — so wird das Zeichen eingetragen. Das Bestehen gleicher oder ähnlicher Zeichen nebeneinander ist demnach nicht nur für verschiedene, sondern auch für gleichartige Waren durchaus möglich. Die Eintragung eines Warenzeichens erfolgt für 10 Jahre und kann beliebig oft für jeweils 10 Jahre verlängert werden. Die Schutzdauer ist daher unbegrenzt.

Die Warenzeichen sind für die chemische, besonders die pharmazeutische Industrie von großer wirtschaftlicher Bedeutung, da die Einführung eines Präparates unter geschütztem Namen dem Erzeuger einen dauernden Vorsprung sichern kann.

### Pariser Übereinkunft.

Auf Grund der sog. Pariser Übereinkunft, der die meisten Kulturstaaten beigetreten sind, bestehen zwischen diesen Staaten internationale Vereinbarungen. Die praktisch wichtigste Bestimmung dieses Abkommens sieht vor, daß derjenige, welcher in einem der vortragschließenden Länder ein Gesuch um ein Erfindungspatent, ein Gebrauchsmuster, ein Geschmacksmuster oder ein Waren-

zeichen vorschriftsmäßig hinterlegt, zum Zwecke der Hinterlegung in den anderen Ländern ein Prioritätsrecht genießen soll. Auf Grund dieses Rechtes kann der Anmelder in einem anderen Lande die Priorität der ersten Anmeldung in Anspruch nehmen, wenn er die Hinterlegung des Patentes oder Gebrauchsmusters innerhalb von zwölf Monaten und die des Geschmacksmusters oder des Warenzeichens innerhalb von sechs Monaten nach der ersten Anmeldung vornimmt. Infolge dieser Vergünstigung hat also derjenige, welcher beispielsweise in Deutschland eine Patentanmeldung eingereicht hat, eine Frist von einem Jahre, um sich über die Anmeldung von Auslandspatenten klar zu werden. Er braucht nicht zu befürchten, daß durch innerhalb dieser Frist eingetretene Tatsachen, beispielsweise eine druckschriftliche Veröffentlichung seiner Erfindung, die Neuheit der Auslandsanmeldung beeinträchtigt wird. Andererseits ist der deutsche Anmelder nicht gehindert, auch nach Ablauf eines Jahres Patente, welche seiner deutschen Anmeldung entsprechen, im Ausland einzureichen, nur ist dann für die Priorität der ausländischen Anmeldung der Einreichungstag im Auslande maßgebend. In Deutschland muß der Antrag auf Gewährung der Priorität unter Angabe von Zeit und Land der Voranmeldung *innerhalb einer Frist von zwei Monaten, die mit dem Tage der Anmeldung beginnt*, eingereicht werden.

#### **Madri der Abkommen.**

Zur Erlangung eines internationalen Markenschutzes dient das sog. Madrider Abkommen, welchem Deutschland im Jahre 1922 beigetreten ist. Auf Grund dieses Abkommens kann durch Hinterlegung eines Warenzeichens bei dem Berner Büro der Schutz dieses Zeichens in allen denjenigen Staaten erwirkt werden, welche sich der Madrider Übereinkunft angeschlossen haben.

Der Antrag auf internationale Eintragung wird an das Reichspatentamt gerichtet, welches die Überleitung an das Berner Büro vornimmt. Dieses benachrichtigt die Warenzeichenbehörden der einzelnen Staaten, in denen dann, sofern die Landesgesetze es vorschreiben, die Prüfung auf Schutzfähigkeit vorgenommen wird. Die Dauer des Schutzes beträgt je nach Antrag 10 oder 20 Jahre von der Eintragung an und kann bei Ablauf verlängert werden.

#### **Ausland.**

In den Vereinigten Staaten ist nur der Erfinder zur Anmeldung eines Patentes berechtigt und es bedarf vor der Übergabe der Beschreibung an die Behörde einer Kundgebung, durch welche der Anmelder eidlich seine Überzeugung bekräftigt, der erste Erfinder zu sein. Die Ablegung des Eides geschieht in der Regel und am zweckmäßigsten in einem Konsulat der Vereinigten Staaten. Es ist aber auch möglich, den Eid vor einem deutschen Notar zu leisten und die Unterschrift des Notars von dem Konsul beglaubigen zu lassen. Die Beglaubigung wird, wenn der Notar

im Bezirk des Konsulats ansässig ist, in der Regel unmittelbar vorgenommen; anderenfalls muß sie auf dem Wege über Landgericht, Justizministerium und Auswärtiges Amt erfolgen. Über die Eidesleistung wird eine Urkunde aufgenommen, in der sich auch eine vollständige Aufzählung der früher für denselben Gegenstand in anderen Ländern eingereichten Anmeldungen befinden muß.

Wie aus diesen Anforderungen an den Anmelder zu entnehmen ist, können in Amerika Patente nur von natürlichen Personen angemeldet werden. Es ist aber möglich, mit der Einreichung der Anmeldung einen Übertragungsantrag auf eine Firma zu verbinden. Der Name der Firma wird dann zusammen mit dem des Erfinders in der Patentschrift vermerkt.

Wie die Anmeldung mit der Person des Erfinders, ebenso ist nach amerikanischem Recht der Neuheitsbegriff mit dem Ereignis der Erfindung verknüpft. Dort gilt nämlich als Stichtag gegenüber neuheitshindernden Tatsachen nicht der Tag der Anmeldung, sondern einerseits der Tag der Erfindung, andererseits ein Zeitpunkt, der zwei Jahre vor der Anmeldung liegt. Eine nach dem Tage der Erfindung erfolgte Veröffentlichung ist demnach nicht neuheits-schädlich, wenn sie später als zwei Jahre vor der Anmeldung erschienen ist. Ein ausländischer Erfinder kann jedoch nicht das Datum in Anspruch nehmen, an dem er die Erfindung im Ausland vollendet hat, sondern für ihn gilt als Erfindungsdatum der Zeitpunkt, in dem er die Kenntnis von der Erfindung in die Vereinigten Staaten eingeführt hat. Dies kann z. B. in der Weise geschehen, daß der Erfinder selbst oder ein Vertreter von ihm sich in das Gebiet der Vereinigten Staaten begibt, oder durch Mitteilung der Erfindung an eine dort ansässige Person oder auch durch Anmeldung beim Patentamt. Wenn ein ausländischer Erfinder seine Erfindung in den Vereinigten Staaten innerhalb eines Jahres seit der ersten Anmeldung derselben Erfindung in einem anderen Staate zum Patent anmeldet, so gilt für ihn das Datum dieser ersten Anmeldung auch in den Vereinigten Staaten als Erfindungstag. Die Ermittlung des Erfindungstages geschieht im Falle einer Kollision zweier Anmeldungen durch das sog. Interferenzverfahren. Eine patenthindernde Wirkung besitzt nach amerikanischem Recht außer einer Veröffentlichung vor einem der genannten Stichtage auch die Erteilung eines ausländischen Patentes auf eine Anmeldung, die von dem Erfinder selbst oder seinem Rechtsnachfolger länger als ein Jahr vor der amerikanischen eingereicht worden ist. Liegen solche älteren Auslandsanmeldungen vor, so gilt es also, die Erteilung des ausländischen Patentes zu verzögern oder die des amerikanischen Patentes zu beschleunigen. Die früher gültige Bestimmung, nach welcher zur Verhinderung einer vorzeitigen Erteilung des Auslandpatentes eine beschleunigte Durchführung der amerikanischen Prüfung (als „rush case“) verlangt werden konnte, ist seit Beginn des Jahres 1928 aufgehoben.

Als weitere Besonderheit der amerikanischen Praxis seien noch die Formen erwähnt, die bei der Abfassung der Beschreibung zu beachten sind. Das dortige Patentamt verlangt eine weitgehende

und oft übertrieben wirkende Ausführlichkeit der Darstellung, und zwar insbesondere in bezug auf die Vorrichtungen, welche zur Ausführung der Erfindung dienen. Der Beschreibung sind stets Abbildungen beizufügen, sofern sich die Erfindung überhaupt zeichnerisch darstellen läßt. Bei chemischen Erfindungen ist es von besonderer Bedeutung, das Verfahren bei der Anmeldung an Ausführungsbeispielen in der Weise zu erläutern, daß jedes Merkmal der Erfindung in mehreren Abwandlungen veranschaulicht wird. Geschieht dies nicht, so besteht die Gefahr, daß ein allgemeiner Anspruch nicht gewährt, sondern der Schutz auf bestimmte Ausführungsformen beschränkt wird. Auch in bezug auf die Form der Ansprüche sind besondere Vorschriften, wie z. B. die strenge Vermeidung alternativer Wendungen, zu beachten. In rechtlicher Beziehung kommt den amerikanischen Ansprüchen deshalb große Bedeutung zu, weil nur dasjenige geschützt ist, was in den Ansprüchen steht, also z. B. nur diejenigen Kombinationen der Erfindungsmerkmale Schutz genießen, welche durch einen Anspruch festgelegt sind.

Bei der Anmeldung eines Patentes in Großbritannien bedarf es ebenfalls einer, allerdings unbeglaubigten Erklärung über die Erfinderstellung des Anmelders. Auch nach dem britischen Patentgesetz bleibt dem Erfinder das Recht zur Patentanmeldung vorbehalten. Diese Bestimmung erleidet nur bei solchen Anmeldungen eine Ausnahme, welche unter Beanspruchung einer Unionspriorität eingereicht werden. Bei diesen wird eine Übereinstimmung des Anmelders der ausländischen und der britischen Anmeldung verlangt, und es kann demnach auch eine Firma als Anmelderin auftreten. Bei den übrigen Anmeldungen kann eine Firma nur gemeinsam mit dem Erfinder anmelden. Diese Bestimmung kann jedoch umgangen werden, indem die Anmeldung in Form einer Mitteilung an eine in Großbritannien ansässige Person, beispielsweise einen dortigen Patentanwalt, eingereicht wird. Die so eingereichte Anmeldung kann später auf eine Firma übertragen werden.

In Großbritannien ist ebenso wie in Deutschland im Anschluß an die Neuheitsprüfung die Bekanntmachung und Einspruchsmöglichkeit vorgesehen. Die Neuheitsprüfung erstreckte sich früher nur auf die britischen Patentschriften bzw. prioritätsälteren Anmeldungen der letzten 50 Jahre. Seit dem 1. November 1932 können bei der Prüfung auch sonstige Druckschriften entgegengehalten werden, die vor dem Prioritätstage der Anmeldung in Großbritannien veröffentlicht worden sind. Eine Zurückweisung der Anmeldung kann nur bei vollkommener Übereinstimmung mit dem älteren Patent erfolgen. Macht die Abgrenzung gegenüber älteren Schutzrechten Schwierigkeiten, so kann die Aufnahme eines Hinweises auf das ältere Patent in die gedruckte Patentschrift vereinbart werden. Dem englischen Einspruchsverfahren kommt für die Prüfung der Patentfähigkeit der Anmeldung eine viel geringere Bedeutung zu als dem deutschen, und seine Erhebung gehört zu den Seltenheiten, wohl hauptsächlich aus dem Grunde, weil Einwände gegen die Patentfähigkeit von jedem erhoben werden können, der wegen Patentverletzung verklagt wird. Die Entscheidung über die

Rechtsgültigkeit eines Patentos pflegt daher den Gerichten überlassen zu werden.

Die von dem britischen Prüfer zur Erledigung der Beanstandungen gewährten Fristen sind in der Regel nur kurz, wie überhaupt das ganze Prüfungsverfahren sich verhältnismäßig schnell abwickelt. Diese Beschleunigung wird durch das Gesetz gefordert, nach welchem eine Anmeldung ungültig wird, wenn das Prüfungsverfahren nicht innerhalb von 21 Monaten zu Ende geführt ist. Bei Verlängerung der Prüfungsdauer über den 18. Monat hinaus wird von dem Anmelder für jeden Monat der Verlängerung die Zahlung einer Gebühr verlangt.

Wer in Rußland ein Patent erlangt, ist in bezug auf die Verwertungsmöglichkeit von der Entscheidung der staatlichen Organe abhängig, mit denen, wenn diese sich für die Verwertbarkeit aussprechen, über den Verkauf der Erfindung oder die Erteilung einer Lizenz verhandelt werden kann. Die außer den Patenten zur Erteilung gelangenden Urheberscheine stellen ein Schutzrecht dar, das praktisch nur für die in Rußland wohnhaften Erfinder Bedeutung besitzt.

Die Grundzüge des Anmeldeverfahrens in den wichtigsten übrigen Staaten sind aus der untenstehenden Tabelle zu entnehmen (S. 596).

In der Mehrzahl dieser Länder findet keine Neuheitsprüfung, sondern nur eine Prüfung auf Erfüllung der Formvorschriften statt. Die Erteilung eines Patentos bietet daher in diesen Staaten keinerlei Gewähr für einen rechtsgültigen Schutz. Die Nachprüfung des Rechtes bleibt vielmehr den Gerichten vorbehalten.

Die Gesetze fast aller Länder sehen den sog. Ausübungszwang vor, um zu verhindern, daß der Bedarf des Landes an der geschützten Erfindung nur durch Einfuhr gedeckt wird, auch wenn die Voraussetzungen für die Erzeugung im eigenen Lande gegeben sind. Von der früher bei Unterlassung der Ausübung vorgesehenen Möglichkeit einer Zurücknahme des Patentos soll in den Vertragsländern auf Grund der in der Haager Konferenz abgeänderten Bestimmungen der Pariser Übereinkunft nur dann Gebrauch gemacht werden, wenn die Erteilung von Zwangslizenzen nicht ausreicht, um Mißbräuche zu verhüten.

#### Gebührentarif (in Reichsmark)

P a t e n t e .			
Anmeldegebühr . . . . .	25	10. Jahresgebühr . . . . .	250
1. Jahresgebühr . . . . .	30	11. „ . . . . .	325
3. „ . . . . .	30	12. „ . . . . .	400
4. „ . . . . .	30	13. „ . . . . .	500
5. „ . . . . .	50	14. „ . . . . .	600
6. „ . . . . .	75	15. „ . . . . .	700
7. „ . . . . .	100	16. „ . . . . .	800
8. „ . . . . .	150	17. „ . . . . .	900
9. „ . . . . .	200	18. „ . . . . .	1000

Für Zusatzpatente ist nur die Anmelde- und die Bekanntmachungsgebühr zu entrichten. Beschwerdegebühr 20, Antrag auf Nichtigkeitserklärung, Zurücknahme oder Erteilung einer Zwangslizenz 50, Antrag auf Festsetzung der angemessenen Vergütung für die Benutzung der Erfindung 25, Antrag auf Änderung der festgesetzten Vergütung für die Benutzung der Erfindung 50, Antrag auf Eintragung einer Änderung in der Person des Patentinhabers oder seines Vertreters 10, Antrag auf Eintragung der Einräumung eines Rechts zur ausschließlichen Benutzung der Erfindung oder auf Löschung dieser Eintragung 10, Antrag auf Erlaß einer einstweiligen Verfügung 50, Beschwerde gegen die Entscheidung über den Antrag auf Erlaß einer einstweiligen Verfügung 100, Berufungsgebühr 150.

#### Gebrauchsmuster.

Anmeldegebühr 15 (Eventualanm. 7.50), Verlängerungsgebühr 60, Antrag auf Eintragung einer Änderung in der Person des Rechtsinhabers oder seines Vertreters 5, Antrag auf Löschung 50, Beschwerde gegen den Beschluß der Abteilung für Gebrauchsmuster 150.

#### Warenzeichen.

Anmeldegebühr 15, Eintragung 15, Erneuerung 50, Klassengebühr bei Anmeldung und Erneuerung 5, Beschwerdegebühr 20, Löschantrag 50, Beschwerde in Löschungssachen 150.

#### Sonstige Gebühren.

Nachholungsgebühr bei verspäteter Zahlung 10 % (mindestens 5), Reichsgebühr für internationale Markenregistrierung 50.

#### Vertragsländer.

Dem Madrider Abkommen betr. die internationale Registrierung von Handelsmarken sind die folgenden Länder beigetreten: Belgien, Danzig (Freie Stadt), Deutsches Reich, Frankreich und Algerien nebst Kolonien, Italien (Ägäische Inseln, Erythräa, Lybien), Jugoslawien, Liechtenstein, Luxemburg, Marokko, Mexiko, Niederlande und Niederländisch Indien, Surinam und Curacao, Österreich, Portugal nebst Azoren und Madeira, Rumänien, Schweiz, Spanien, Tschechoslowakei, Tunis, Türkei und Ungarn.

Zur Pariser Übereinkunft gehören außer den oben genannten noch die folgenden Länder. Australien nebst Papua und dem Mandatsgebiet Neu-Guinea, Brasilien, Bulgarien, Canada, Cuba, Dänemark nebst Faröer-Inseln, Dominikanische Republik, Estland, Finnland, Griechenland, Großbritannien nebst Ceylon, Trinidad und Tobago sowie Palästina (mit Ausschluß Transjordaniens), Neuseeland und West-Samoa, Japan, Korea, Formosa, Süd-Sachalin, Lettland, Irischer Freistaat, Norwegen, Polen, Schweden, Syrien, Libanon und Vereinigte Staaten von Amerika.

Länder	Sind a) chem. b) Arznei- mittel schutzfähig?	Verfahren		Höchstdauer		Sind laufend Jahresgebühren zu entrichten?	Werden Patentschriften gedruckt?
		Neu- prüfung	Auf- gebot	Jahre	Tage der		
Argentinien	ja	ja	nein	5, 10 od. 15	Erteilung	ja	nein
Belgien	ja	nein	nein	20	Anmeldung	ja	nein
Canada	ja	ja	nein	18	Erteilung	nein	nein
Dänemark	ja	ja	ja	15	Urkundenausf.	ja	ja
Frankreich	ja	nein	nein	5, 10 od. 15	Anmeldung	ja	ja
Großbritannien	nein <sup>1)</sup>	ja	ja	16	Anmeldung bzw. Prior.	vom Beginn des 5. Jahres an	ja
Italien	ja	ja	nein	15 <sup>2)</sup>	Anmeldung	ja	ja
Japan	nein	ja	ja	15	Aufgebots	vom Beginn des 4. Jahres an	ja
Jugoslawien	nein	nein	ja	15	Aufgebots	ja	ja
Luxemburg	nein	nein	nein	15	Anmeldung	ja	nein
Niederlande	nein	ja	ja	18	Erteilung	ja	ja
Norwegen	nein	ja	ja	17	Anmeldung	ja	ja
Österreich	nein	ja	ja	18	Aufgebots	ja	ja
Polen	nein	ja, neuerd.	nein	15	Erteilung	ja	ja
Portugal	nein	nein	ja	15	Urkundenausf.	ja	nein
Rumänien	ja	nein	nein	15	Anmeldung	ja	nein
Rußland	nein	ja	ja	15	Erteilung	ja	ja
Schweden	ja	ja	ja	17	Anmeldung	ja	ja
Schweiz	nein	nein	nein	15 <sup>3)</sup>	Anmeldung	ja	ja
Spanien	nein	nein	nein	20	Urkundenausf.	ja	nein
Tschechoslowakei	nein	ja	ja	15	Aufgebots	ja	ja
Ungarn	nein	nein	ja	20	Anmeldung	ja	neuerd. wieder
Vereinigten Staaten	ja	ja	nein	17	Urkundenausf.	nein	ja

1) Auch Verfahren zur Herstellung von Arzneimitteln sind im Gegensatz zu den andern Ländern vom Patentschutz ausgeschlossen. 2) Verfahren zur Herstellung von Arzneimitteln sind nur schutzfähig, wenn es sich um chemische Vorgänge handelt. 3) Bei Patenten für chemische Verfahren jedoch nur 10 Jahre. 4) Ganz allgemein sind die Erzeugnisse eines solchen Verfahrens vom Patentschutz ausgeschlossen, das nicht zur Einführung eines neuen Industriezweigs führt. 5) Nur in Verbindung mit einem bestimmten Herstellungsverfahren. 6) Im neuen Gesetz 18. Jahr.  
Urkundenausf. = Urkundenausfertigung.

## 26. Wirtschaft und Statistik.

Chem.-Kal. 1927 III, S. 580; 1928 III, S. 514; 1929 III, S. 575;  
1930 III, S. 598; 1931 III, S. 590; 1932 III, S. 593; 1933 III, S. 604;  
1934 III, S. 584; 1935 III, S. 576.

### Statistisches über Beruf und Berufsaussichten der Chemiker.

Von Dr. Fritz Scharf, Berlin.

Die schon im vorigen Bericht festgestellte Besserung der Berufsaussichten hat auch im Jahre 1935 erfreulicherweise angehalten. Die Zahl der Chemiker in der chemischen Industrie hat innerhalb Jahresfrist um 261, seit dem tiefsten Stande vom 1. Januar 1933 um 484 zugenommen. Die Statistik des Vereins Deutscher Chemiker<sup>1)</sup> weist damit in dem von ihm erfaßten Firmenkreis 5049 Chemiker aus. Insgesamt dürfte also die Zahl der in der eigentlichen chemischen Industrie tätigen Chemiker auf 5500 zu berechnen sein. Daneben sind noch etwa 1200 Chemotechniker und 400 Chemotechnikerinnen beschäftigt, wie die chemischen Hilfskräfte mit Fachschulbildung zum Unterschied von den hochschulmäßig ausgebildeten Chemikern bezeichnet werden.

Der Gesamtzugang an Chemikern in dem von der Statistik erfaßten Firmenkreis belief sich im Berichtsjahr 1935 auf 356, davon 189 aus der Praxis, 174 unmittelbar von den Hochschulen. Von diesen wiederum hatten 125 Assistentenstellen bekleidet, von denen 98 bei den „Großfirmen“ (das sind diejenigen Firmen, die 25 Chemiker oder mehr beschäftigen) Stellung fanden. Auch die Zahl derjenigen, die in andere Stellungen gingen oder aus anderen Stellungen kamen, hat wieder ansehnlich zugenommen, was sehr erfreulich ist, weil die Möglichkeit, in jüngeren Jahren einige Male die Stellung zu wechseln, Erfahrungen zu sammeln gestattet, die letzten Endes der Industrie zugute kommen.

Aus der Statistik der Chemiestudierenden (l. c.) sei hervorgehoben, daß die Zahl der Anfänger an den Universitäten noch weiter abgenommen, an den Technischen Hochschulen wieder etwas zugenommen hat. Der nun auf zwei Jahre ausgedehnte Heeresdienst schiebt den nach seiner Beendigung zu erwartenden Zustrom von Anfängern um ein weiteres Jahr hinaus. Bemerkenswert ist aber, daß infolge der verbesserten Aussichten eine Zuwanderung älterer Semester aus verwandten Disziplinen (Pharmazie, höheres Lehramt) erfolgt, der zur Deckung des Bedarfs an Jungchemikern beiträgt.

<sup>1)</sup> Vgl. „Angewandte Chemie“, 1936, S. 521.

**Tabelle. Gesamtzahl der berufstätigen Chemiker.**

	1928	1933	1934	1935	1936
Chem. Industrie .....	5500	4400	4600	4900	5500
Andere Industrien .....	4500	4000	4300	4400	4900
<b>Industrie insgesamt ...</b>	<b>10000</b>	<b>8400</b>	<b>8900</b>	<b>9300</b>	<b>10400</b>
Öffentl. Laboratorien ..	500	350	350	350	400
Lehrfach, Beamte .....	1500	1300	1300	1300	1200
Ausland .....	500	500	400	450	500
<b>Berufstätig insgesamt</b>	<b>12500</b>	<b>10950</b>	<b>10550</b>	<b>11200</b>	<b>12500</b>

Alles in allem ergibt die Statistik, daß eine öffentliche und allgemeine Ermunterung zum Chemiestudium, wie sie von manchen Hochschullehrern schon gefordert wurde, nicht notwendig ist und wegen ihrer höchst bedenklichen Wirkung niemals gutgeheißen werden könnte, daß aber die Lage heute durchaus gestattet, im einzelnen besonders Befähigten und für die Chemie Begabten das Chemiestudium zu empfehlen.

Für die Durchführung der dringlichen Aufgabe, dem immer noch vorhandenen Überschuß von rund 1000 stellunglosen Chemikern zu einer befriedigenden Existenz zu verhelfen, hat sich die „I. G.-Chemikerhilfe“ als wirksames und segensreiches Mittel in der Hand des „Reichstellennachweises für Chemiker und verwandte Berufe“ erwiesen, insofern als die hieraus zu gewährenden Stipendien es ermöglichen, stellunglose Fachgenossen durch entsprechende Zusatzausbildung wieder dem Arbeitsprozeß zuzuführen. Den Bestrebungen des Reichstellennachweises, auch die anderen Firmen, insbesondere der chemischen Industrie, in entsprechendem Ausmaße zu diesen Sonderleistungen heranzuziehen, ist daher voller Erfolg zu wünschen.

Maßgebend für die Anstellungs- und Arbeitsbedingungen der Chemiker, Physiker und Ingenieure in der chemischen Industrie ist zur Zeit noch der „Reichstarifvertrag für die akademisch gebildeten Angestellten der chemischen Industrie“, der zwischen dem „Arbeitgeberverband der chemischen Industrie Deutschlands“ und dem „Bund angestellter Akademiker technisch-naturwissenschaftlicher Berufe“ im Jahre 1920 abgeschlossen wurde und für sämtliche Firmen, die zur Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie gehören, verbindlich ist. Dieser Tarifvertrag regelt als Mantelvertrag die allgemeinen, grundlegenden Arbeitsbedingungen, wie Vertragsdauer, Kündigung, Erfinderrech, Wettbewerbsverbot (bezahlte Karenz), Urlaub. Wesentliche Teile der Grundsätze dieses Vertrages waren bereits in einem vom „Sozialen Ausschuß“ des Vereins Deutscher Chemiker 1912 bearbeiteten „Normalanstellungsvertrag“ enthalten. In anderen Industriezweigen liegen die arbeitsrechtlichen Verhältnisse für die angestellten Akademiker größtenteils weniger günstig. Neben dem Mantelvertrag bestehen zwischen den Bezirksgruppen der beiden vertragschließen-

den Organisationen, teilweise auch bei den großen Werken, noch tarifliche Abmachungen über die Gehälter.

Die beiden vertragschließenden Verbände, die im nationalsozialistischen Deutschland keinen Platz mehr hatten, sind 1933 aufgelöst worden. Die Regelung der Arbeitsbedingungen erfolgt jetzt auf Grund des Gesetzes zur Ordnung der nationalen Arbeit. Jedoch ist, wie erwähnt, der „Reichstarifvertrag“ noch in Kraft, ebenso wie andere Tarifverträge der früheren Zeit, deren Überwachung und Abänderung den Treuhändern der Arbeit obliegen.

### **Zusammenfassende Berufsorganisation**

ist der Verein Deutscher Chemiker e. V., Berlin W 35, Potsdamer Straße 103a (V. D. Ch.), gegründet 1887; 10 000 Mitglieder; 27 Bezirksvereine, 3 Ortsgruppen, 17 Fachgruppen, 7 angegliederte Vereine. Zweck des Vereins: Förderung der Chemie und ihrer Vertreter. Verbandszeitschriften: „Angewandte Chemie“ (Auflage 13 500) und „Die chemische Fabrik“ (Auflage 12 000). Durch Abkommen mit dem Amt für Berufserziehung in der Deutschen Arbeitsfront ist für die Chemiker, die der DAF. angehören, eine Sonderregelung der Mitgliedschaft im V. D. Ch. getroffen, außerdem die Mitarbeit des Vereins und seiner Organe bei den Aufgaben der DAF. hinsichtlich der Berufsschulung der Chemotechniker, Laboranten und der Arbeiter in den chemischen Fabriken vorgesehen.

Neben dem V. D. Ch. gibt es noch eine Reihe von Sonderverbänden, zu denen sich einzelne Berufszweige der Chemiker zusammengeschlossen haben; ihre Mitglieder gehören größtenteils, soweit sie Chemiker sind, gleichzeitig dem V. D. Ch. an. Außerdem geht die Entwicklung unverkennbar dahin, diese Sonderverbände organisch in nähere Verbindung zum V. D. Ch. zu bringen, der die Führung der Fachgruppe Chemie in der Reichsgemeinschaft technisch-wissenschaftlicher Arbeit (RTA.) hat. Diese RTA. stellt die Spitzenorganisation der technisch-wissenschaftlichen Vereine dar. Präsident Generalinspektor für den deutschen Straßenbau Dr.-Ing. Todt.

### **Vereine mit rein wissenschaftlichen Bestrebungen.**

1. Deutsche Chemische Gesellschaft, Berlin W 10, Sigismundstraße 4, gegr. 1867. Zeitschriften: „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“, „Chemisches Zentralblatt“; Herausgeber zahlreicher wissenschaftlicher Standardwerke.

2. Deutsche Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie, Berlin, gegr. 1894. Zeitschrift: „Zeitschrift für Elektrochemie“.

3. Deutsche Kolloidgesellschaft, Leipzig, gegr. 1922; „Kolloidzeitschrift“.

Die Mitglieder dieser wissenschaftlichen Gesellschaften sind zum erheblichen Teil Ausländer. Soweit sie Deutsche sind, gehören sie überwiegend gleichzeitig dem Verein Deutscher Chemiker an.

Ihre Krönung erfuhr die Zusammenfassung der deutschen Chemiker, als im Einvernehmen mit dem Stellvertreter des Führers auf Anordnung des Beauftragten für Technik und deren Organisationen, Dr. T o d t , der

### **Bund Deutscher Chemiker**

als Gesamtorganisation der deutschen Chemiker Anfang 1936 gegründet wurde. Ihm gehören der Verein Deutscher Chemiker mit seinen zahlreichen angegliederten und noch anzugliedernden Verbänden und Vereinen, die Deutsche Chemische Gesellschaft und die Deutsche Bunsengesellschaft an.

Angesichts der großen Bedeutung, die der Chemie in der deutschen Wirtschaft für die Rohstoffversorgung, die Ernährung, die Landesverteidigung und als Devisenbringerin — sie bringt nahezu die Hälfte der freien Devisen ein — zukommt, wie auch im Hinblick auf das große Ansehen, das sie in allen Ländern genießt, erscheint die Zusammenfassung aller deutschen Chemiker in einer großen Berufsorganisation unter einheitlicher Führung besonders bedeutungsvoll und zweckmäßig, weil sie allein den Ausbau der deutschen chemischen Weltstellung auf die Dauer ermöglicht.

---

## Sachverzeichnis.

(Namen chemischer Stoffe sind nur aufgenommen, soweit es sich um technisch wichtige Produkte handelt, deren Untersuchungsmethoden beschrieben sind. Um die Eigenschaft eines Stoffes zu finden, suche man in diesem Verzeichnis die Eigenschaft.)

- Abschwächer, photographischer** I 118.  
**Absorption radioaktiver Strahlung** III 17.  
**Absorptionskoeffizient der Gase** II 253.  
**Absorptionsspektralanalyse** III 409.  
**Abstoßungsexponenten zwischen Atomen und Molekülen** III 67.  
**Abstoßungskräfte im Molekül** III 66.  
**Abwasser** II 460.  
**Acetatsäure** s. 1936 II 638.  
**Acetylzahl** II 590.  
**Adsorption** III 282.  
**Äquivalent, elektrochemisches** III 465.  
**Äquivalentgesetz, photochemisch.** III 447.  
**Äquivalentgewichte für Maßanalyse** I 14.  
**Ätherische Öle** s. 1936 II 593.  
**Ätherzahl** II 589.  
**Ätznatron, Untersuchung** II 534.  
**Affinität, thermodynamische Definition** III 214, 247.  
**Aggregatzustandsänderung** III 143.  
**Agrikulturchemische Untersuchungen** II 554.  
**Akkumulatoren** III 521.  
**Aktinometer, photochemische** III 445.  
**Aktivierungswärme** III 189.  
**Aktivität, Aktivitätskoeffizient** III 224, 474.  
**Alkalien, Industrie der** — II 526.  
**Alkoholische Gärung, Theorie** s. 1936 II 645.  
**Alphabet, deutsches und griechisches** I 2.  
**Aluminium, Untersuchung** II 485.  
**Aluminiumsulfat, Untersuchung** II 547.  
**Amikronen** III 279.  
**Ammoniak, Untersuchung** II 517.  
**Ammoniak soda, Untersuchung** II 526.  
**Ammoniumsulfat, Untersuchung** II 519.  
**Analyse:**  
    abgekürzte Tabelle zur Berechnung I 13.  
    Aufschlüsse für II 312.  
    elektrochemische II 393.  
    elektrometrische II 377.  
    gasometrische II 380.  
    indirekte I 16.  
    konduktometrische II 375.  
    mikrochemische II 328.  
    organische II 398.  
    qualitativ-anorganische II 292.  
    quantitative, Faktorentabelle I 9.  
    quantitative, mit organischen Reagenzien II 345.  
    rationelle s. 1936 II 562.  
    mit Röntgenstrahlens. 1936 III 413.  
    thermische III 572.  
    titrimetrische II 353.  
    toxikologische II 403.  
    s. auch Spektralanalyse.  
**Analysengang, qualitativ.** II 308.  
**Anemometer** II 418.  
**Anisotropie von Kristallen** III 541.  
**Anorganische Stoffe, Eigensch.** II 2.  
**Anregungsspannung** III 384.  
**Anthrazit, Zusammensetzung** II 437.  
**Antichlor, Untersuchung** II 515.  
**Anziehungskräfte im Molekül** III 66.  
**Appretur** s. Färberei 1935 II 622.  
**Aräometer** III 106.  
    — Kapillaritätskorrektur I 74.  
**Aräometergrade, Vergleich der verschiedenen** III 112.  
**Aräometerteilungen** III 113.  
**Aräometer** II 426.

- Arithmetik III 91.  
 Assoziationsgrade in starken Elektrolyten III 487.  
 Ataktosole III 281.  
 Atomäquivalente, refraktometrische III 432.  
 Atomanordnung in Molekülen III 396.  
 Atomarten, Isotope III 19.  
 Atombau III 1.  
 Atombindung, verschiedene Arten III 55.  
 Atomgewichte:  
   Bestimmung, Definition III 167.  
   multiple I 4.  
   praktische I 3.  
 Atomgitter III 55, s. 1935 III 528.  
 Atomionen, Bau der — III 65.  
 Atomkerne, Bau der — III 6, 23.  
 Atomkerndrall III 31.  
 Atommodell von Bohr III 44.  
 Atommomente, magnetische III 42, 537.  
 Atomrefraktion III 431.  
 Atomspektrum III 379.  
 Atomtheorie, Bohrsche III 8.  
 — Geschichte III 2.  
 Atomverknüpfung, verschiedene Arten der — III 55.  
 Atomwärme III 303.  
 Atomzertrümmerung III 26.  
 Aufschluß für Analyse II 312.  
 Ausdehnung, Theorie III 116.  
   von anorganischen Stoffen III 118.  
   von Elementen III 116.  
   von flüssigem Chlor III 163.  
   von Flüssigkeiten III 119.  
   von Gasen III 123.  
   von Gläsern III 118.  
   von Hölzern III 118.  
   von keramischen Massen III 118.  
   von Legierungen III 117.  
   von Lösungen I 71.  
   von Wasser III 123.  
   von Werkstoffen III 118.  
 Ausnützung der Nahrungsmittel II 711.  
 Ausscheidungshärtung III 579.  
 Auswägen eines Glasgefäßes I 46.  
 Avogadrozahl III 183.  
 Azeotrope Gemische II 652.  
 Bäder konstanter Temperatur III 156.  
 Bakteriologische Untersuchung des Wassers II 468.  
 Balsta, Untersuchung s. 1935 II 648.  
 Ballinggrade (Aräometer) III 113.  
 Balmerserie des Wasserstoffspektrums III 40, 383.  
 Bandenspektrum III 389.  
 Barometer:  
   Korrektur auf 0° III 135.  
   Kapillarkorrektur III 136.  
 Barometerstand und Höhe III 136.  
 Baumégrade III 113.  
 Bauxit, Untersuchung II 545.  
 Beckgrade (Aräometer) III 113.  
 Beckmann-Thermometer III 176.  
 Beersches Gesetz III 410.  
 Benzin, Untersuchung II 442.  
 Benzinsynthese III 208.  
 Berginverfahren III 208.  
 Berechnung:  
   von Analysen, abgekürzte Tabelle I 13.  
   von Gasanalysen I 19.  
   von Gewichts- u. Maßanalysen I 8.  
   von indirekten Analysen I 16.  
   von physikalischen Konstanten I 41.  
 Berufungsorganisation der Chemiker III 599.  
 Bettendorfs Probe II 314.  
 Beugung von Elektronen III 10.  
 — von Röntgenstrahlen s. 1934 III 525.  
 Bier:  
   Untersuchung s. 1936 II 647.  
   Zusammensetzung s. 1936 II 713.  
 Bikarbonat, Untersuchung II 531.  
 Bildungswärme:  
   Definition III 344.  
   von Gasmolekülen und -ionen III 346.  
   von intermetallischen Verbindungen III 362.  
   von Ionen III 490.  
   von Metalloidverbindungen III 347.  
   von Metallverbindungen III 351.  
   von organischen Stoffen III 369.  
 Bindung:  
   chemische III 55.  
   metallische III 85.  
   polare und unpolare III 76.  
 Bindungsenergie III 393.  
 Bisulfat, Untersuchung II 512.  
 Bitumina, Untersuchung II 596.

Blei, Untersuchung II 491.  
 Bleichlaugen, Untersuchung II 542.  
 Blitzlicht, photographisches I 118.  
 Blut, Untersuchung II 662.  
 Blutarten, Zusammensetzung II 678.  
 Bodeauntersuchung II 554.  
 Bogenspektrum der Elemente III 382.  
 Bohnermasse, Untersuchung II 607.  
 Bohrsches Atommodell III 8, 44.  
 Boraxperlen II 299.  
 Boudouardsches Gleichgewicht III 264.  
 Branntwein:  
   Untersuchung s. 1936 II 647.  
   Zusammensetzung II 708.  
 Brauerei, Untersuchungsmethoden s. 1936 II 648.  
 Braunkohle, Eigenschaftstabelle II 437.  
 — Zusammensetzung II 443.  
 Brechungszahl:  
   Definition III 427.  
   von festen Stoffen, Flüssigkeiten, Gasen und Dämpfen, optischen Gläsern, organischen Stoffen, Quarz, Kalkspat, Wasser, wäßrigen Lösungen III 432.  
 Brennstoffe:  
   Bestimmung d. Heizwertes II 431, III 374.  
   Untersuchung fester — II 437.  
   Untersuchung flüssiger — II 442.  
   Untersuchung gasförmiger — II 449.  
 Brixgrade (Aräometer) III 113.  
 Bronze, Untersuchung II 489.  
 Brownsche Bewegung III 279.  
 Büretten, Temp.-Korr. II 354.  
 Calciumcarbid II 523.  
 Calciumcyanamid, Stickstoffdruck III 264.  
 Calorimeter, s. Kalorimeter.  
 Capomesser II 419.  
 Cartiergrade (Aräometer) III 113.  
 Chemische Konstante III 249.  
 Chemische Thermodynamik III, 206.  
 Chilesalpeter, Untersuchung III 521.  
 Chinhydronelektrode II 675.

Chlor:  
   Industrie des —, technische Untersuchungen II 537.  
   Tension, Volumengewicht, Ausdehnungskoeffizient des flüssigen — III 163.  
 Chlorierungen, katalytische III 206.  
 Chlorkalk, Untersuchung II 540.  
 Chlorkalklösungen, Dichte II 541.  
 Chlorsulfonsäure, Untersuchung II 509.  
 Citometer II 419.  
 Colorimeter, s. Kolorimeter.  
 Coulomb III 460.  
 Crackprozeß III 207.  
 Curiepunkt III 536.  
 Dämpfe, giftige II 714.  
 Dampfdichtebestimmung III 109.  
 Dampfdruck III 156.  
 — von kondensierten Gasen III 160.  
 — von wässerigen Auffanglösungen I 22.  
   s. auch Sättigungsdruck.  
 Dampfdruckerniedrigung III 172.  
 Dampfkesselüberwachung II 474.  
 Dampfmessungen, technische II 418.  
 Dampfspannung s. Dampfdruck und Sättigungsdruck.  
 Dampfzylinderschmieröl II 459.  
 Deaconverfahren II 537.  
 Debyesche Theorie der Elektrolyse III 470.  
 Debye-Falkenhagen-Effekt III 482.  
 Debye-Hückelsche Theorie III 477.  
 Debye-Scherrer-Verfahren s. 1934, III, 525.  
 Decknamen chemisch-technischer Produkte II 238.  
 Deformation von Elektronenhüllen III 74.  
 Deformationsschwingungen der Moleküle III 395.  
 Dehydratationen, katalytische III 203.  
 Dehydrierungen, katalytische III 206.  
 Derivate organischer Stoffe II 59f.  
 Desensibilisation III 458.  
 Deuterium III 21.  
 Diamagnetische Stoffe III 533.

- Diamantgitter III 82; s. 1935 III 531.
- Diaphanometer für Wasseruntersuchung s. 1931 II 451.
- Diastase, Nachweis und Bestimmung II 697.
- Dichte:
- Bestimmung bei festen Stoffen III 104.
  - Bestimmung bei Flüssigkeiten III 106.
  - Bestimmung bei Gasen III 107.
  - Einfluß der Luftfeuchtigkeit II 245.
  - Theorie III 104.
  - Temperaturkorrektur I 73.
  - von Alkohol-Wasser-Gemischen I 92.
  - von anorganischen Stoffen II 3ff.
  - von destilliertem Wasser I 45.
  - von Chlor III 163.
  - von Eisensorten II 250.
  - von Elementen II 248.
  - von festen Körpern II 251.
  - von Gasen und Dämpfen II 247.
  - von Glycerin-Wasser-Gemischen I 95.
  - von Holzarten II 252.
  - von Laugen I 49.
  - von Lösungen I 47; s. Sonderverzeichnis.
  - von Lösungsmitteln II 651.
  - von Luft II 244.
  - von Methylalkohol-Wasser-Gemischen I 91.
  - von nichtwässrigen Lösungen I 101.
  - von Normallösungen I 103.
  - von organischen Flüssigkeiten II 252.
  - von organischen Stoffen II 58ff.
  - von Quecksilber I 46.
  - von Rohrzuckerlösungen I 97.
  - von Säuren I 53.
  - von Wasser I 45.
  - von wässrigen Lösungen, Temp.-Koeff. I 71.
- Dichtemaximum des Wassers III 120.
- Dielektrizitätskonstante III 506.
- Messung mittels Ultrakurzwellessenders s. 1935 III, 515.
- Differentialmanometer II 416.
- Differentialrechnung, Formeln III 92.
- Diffusion der Gase III 182.
- Dimensionen der Gasmoleküle III 183.
- Dimorphie III 143.
- Diplogen III 21.
- Dipolmoment III 63, 511.
- Dipolstruktur III 510.
- Dispersion von polaren Flüssigkeiten III 517.
- Dissoziation:
- elektrolytische III 466.
  - thermische III 249, 254.
- Dissoziationsgrade, elektrolytische III 489.
- Dissoziationsenergie, Ber. aus Bandenspektren III 394.
- Dissoziationskonstanten schwacher Säuren und Basen III 499.
- Dissoziationsspannungseffekt III 482.
- Dissoziationsspektrum III 391.
- Drallkopplung III 68.
- Drallvalenztheorie III 54.
- Drehkrystallverfahren s. 1934, III 525.
- Drehung:
- magnetische — der Polarisationsebene s. 1936 III 445.
  - optische s. 1936 III 439.
- Druck, osmotischer III 171.
- Düngemittel, Untersuchung II 548.
- Dulong und Petit, Gesetz von — III 303.
- Durchflußmesser II 418.
- Ebullioskopische Konstanten III 173.
- Eichung von Kalorimetern III 295.
- von Spektrographen III 407.
  - von Thermometern III 142.
- Eigenmoment des Atomkerns III 31.
- der Elektronen III 5.
- Eindeutigkeitsprinzip nach Pauli III 42.
- Einheiten:
- elektrische III 459.
  - mechanische III 101.
- Eintauchrefraktometer III 429.
- Eisen:
- chemische Untersuchung II 475.
  - metallographische Untersuchung II 484.
- Eisen-Kohlenstoff-Legierungen III 573.

- Eisenoxyde, Gleichgewichte mit Wasserstoff und Kohlenoxyd III 264.
- Eiskalorimeter III 301.
- Eiweißverbrauch des Menschen II 710.
- Elektroanalyse II 393.
- Elektrochemie III 459.
- Elektroden, polarisierbare, unpolarisierbare und umkehrbare III, 519.
- Elektrolyse III 464.
- Elektrolyte, moderne Theorie III 470.
- Elektrolytische Dissoziation III 466.
- Elektrometrische Maßanalyse II 377.
- Elektromotorische Kraft III 521  
— s. auch Potential.
- Elektron:  
negatives III 3.  
positives III 5.
- Elektronenaffinität III 78.
- Elektronenbesetzung der Atome III 63.
- Elektronenbeugung III 10.
- Elektronengruppen in den Atomen III 44.  
— in den Ionen III 64.
- Elektronenhüllen, Polarisierbarkeit III 74.  
— Quantentheorie III 38.
- Elektronenröhren s. 1935 III 511.
- Elektronenspektrum III 394.
- Elektronenteilgruppen III 71.
- Elektronenverteilungszahlen III 43.
- Elektronenzahl der Elemente III 14.
- Elementaranalyse, organische II 397.
- Elemente:  
chemische, Atomgewichte I 3, II 2.  
chemische, periodisches System III 13.  
chemische, Verteilung, geochemische III 561.  
galvanische III 521.
- Elemente, radioaktive III 17, 265.  
— künstliche III 29.
- Elementumwandlung, künstliche III 24.
- Emissionsspektralanalyse III 398.
- Empfindliche Spektrallinien der Elemente III 405.
- Emulsoide III 276.
- Endpunktbestimmung, physikochemische, bei Titration II 375.
- Energieeinheiten I 40, III 103.
- Entfärbungsmittel für Gläser s. 1936 II 586.
- Enthärtungsstoffe für Wasser II 468.
- Entropie III 229, 237.
- Entwickler, photographische I 118.
- Enzymreaktionen III 199.
- Erdöl, technische Untersuchung II 442.
- Erdölkohlenwasserstoffe, katalytische Synthese III 207.
- Erfassungsgrenze bei spezifischen Reaktionen II 320.
- Erstarren III 143.
- Essig, Untersuchung s. 1936 II 648.
- Esterzahl II 589.
- Eudiometrie III 133.
- Eukolloide III 276.
- Eutektikum s. Metallographie III 567.
- Explosivstoffe II 570.
- Extinktion III 410.
- Extinktionskurve III 415.
- Färberei s. 1935 II 622.
- Färbungsmittel für Gläser s. 1936 II 586.
- Faktoren zum Berechnen von Gasanalysen I 20, 23.
- Faktorentabelle für quantitative Analyse I 9.
- Faradaysches Gesetz III 465.
- Farbe:  
anorganischer Stoffe II 2.  
organischer Stoffe II 59.
- Farbenphotographie III 458.
- Fasern, Untersuchung s. Färberei 1935 II 622.
- Faßinhalt I 35.
- Feinstruktur der Spektren III 41, 376.
- Fermente II 692.
- Ferrolegierungen, Untersuchung II 483.
- Ferromagnetismus III 534.
- Feste Stoffe, technische Mengemessung II 413.
- Fette, Untersuchung II 585.  
— konsistente II 604.
- Feuchtigkeit, Bestimmung III 158.
- Feuerfeste Werkstoffe s. 1935 II 575, II 567.
- Feuerungskontrolle II 451.

- Firniß, Untersuchung II 606.  
 Fixierbad, photographisches I 118.  
 Fixpunkte zum Elchen von Thermometern III 142.  
 Flächen, Ausmessung I 32.  
 Flammentemperaturen, maximale I 114.  
 Flammpunkt II 445.  
 Fleisch, Zusammensetzung II 701.  
 Flockungswerte hydrophober Sole III 291.  
 Flotation III 282.  
 Flüssigkeiten, technische Mengemessung II 415.  
 Flüssigkeitsinhalt liegender Zylinder I 34.  
 Flüssigkeitspotential III 529.  
 Fluor, Industrie II 542.  
 Fluoreszenzanalyse III 408.  
 Flußspat, Untersuchung II 542.  
 Flußsäure, Untersuchung II 544.  
 Formeln:  
   anorganischer Stoffe II 2.  
   organischer Stoffe II 58.  
   zur Berechnung physikalischer Konstanten I 41.  
 Füllmittel für Seife II 603.  
 Füllstoffe für Papier s. 1936 II 627.
- Gärungsgewerbe s. 1936 II 644.  
 Gallenfarbstoffe, Nachweis im Harn II 661.  
 Galvanische Fällung, geeignete Stromstärken; Niederschlagstärke III 529.  
 Ganzzahligkeit der Isotopenmassen III 36.  
 Garnnummersysteme s. Färberei 1935 II 622.  
 Gase:  
   giftige II 714.  
   technische Mengemessung II 415.  
 Gasanalyse:  
   Ausführung II 383.  
   Berechnung I 19.  
   Faktoren zum Umrechnen I 21.  
 Gasdichte III 169.  
 Gasgesetze III 108, 180.  
 Gaskonstante III 120.  
 Gasmeßgeräte II 384.  
 Gasmoleküle, Dimensionen, mittlere Geschwindigkeiten, Weglänge III 183.  
 Gaspipette II 384.  
 Gasreaktionen III 188.
- Gaareinigungsmasse, Untersuchung II 500.  
 Gastheorie, kinetische III 179.  
 Gasthermometer III 139.  
 Gasvolumina, Umrechnung auf Normalbedingungen I 21; III 133.  
 Gay-Lussac-Grade (Aräometer) III 114.  
 Gebrauchsmuster III 589.  
 Gebrauchswasser, Untersuchung II 468.  
 Gefrierpunkte wässriger Lösungen III 150.  
 Gefrierpunktserniedrigung (Molekulargewichtsbestimmung) III 175.  
 — von wässrigen Lösungen III 151.  
 Gefüge der Metalle II 568.  
 Gele, kolloide III 289.  
 Gemische, einheitlich siedende — II 652.  
 Genußmittel:  
   Vitamingehalt II 703.  
   Zusammensetzung II 699.  
 Geochemie III 561.  
 Geschmacksmuster III 580.  
 Geschwindigkeit der Gasmoleküle III 183.  
 Gesteine s. 1936 III 557.  
 Getränke, alkoholische II 638, 707, 713.  
 Gewerblicher Rechtsschutz III 580.  
 Gewicht, spezifisches, Theorie III 104.  
 — s. auch Dichte.  
 Gewichtsanalyse, Berechnung I 8.  
 Gewichtseinheiten I 36.  
 — ausländische I 37.  
 Giftige Gase und Dämpfe II 714.  
 Gitterenergie III 68, 78.  
 Gittertheorie III 541.  
 Glas, Untersuchung s. 1936 II 583.  
 Glasur s. 1936 II 574.  
 Gleichgewicht:  
   chemisches III 219, 241.  
   heterogenes III 255.  
   kolloides III 287.  
   radioaktives III 266.  
 Gleichgewichtskonstanten wichtiger Reaktionen III 251.  
 Gleichrichter s. 1935 III 513.  
 Glycerin, Untersuchung II 592.  
 Goldzahl von Kolloiden III 292.  
 Gradation photographischer Schichten III 454.

- Grenzflächenspannung III 282.  
 Grenzwinkel der Totalreflektion III 428.  
 Griechisches Alphabet I 2.  
 Grundumsatz, physiologischer II 708.  
 Güteverhältnis, photochemisches III 447.  
 Guttapercha, Untersuchung s. 1936, II 648.
- Haarhygrometer II 245; III 159.  
 Hämoglobin-Gasverbindungen II 671.  
 Härte:  
   der Mineralien s. 1936 III 538.  
   des Wassers II 465.  
 Härtebildner bei Wasser II 470.  
 Halbwertszeit radioaktiver Elemente III 266.  
 Halogendrucke von Halogeniden III 264.  
 Handspektroskop III 401.  
 Hargreavesverfahren, Untersuchung der Gase beim — II 513.  
 Harn, Untersuchung II 653.  
 Harnsteine, Untersuchung II 663.  
 Hartblei, Untersuchung II 491.  
 Harze, Untersuchung II 596.  
 Hauptquantenzahl der Elektronenbahn III 40.  
 Hauptsätze der Thermodynamik III 208, 245.  
 Heizgase, Untersuchung II 435.  
 Heizwert von Brennstoffen II 431; III 374.  
 Henrysches Gesetz III 221.  
 Heßsches Gesetz III 333.  
 Höhe und Barometerstand III 136.  
 Höhenstrahlung III 38.  
 Holz:  
   — Dichte II 252.  
   — Heizwert II 437, III 374.  
   — Wärmeleitung III 329.  
   — Zusammensetzung II 443.  
 Hühnerlei, Zusammensetzung II 706.  
 Humusboden, Untersuchung II 563.  
 Hydratation, katalytische III 203.  
   — von Kolloiden III 284.  
 Hydratationswärme III 367.  
 Hydridverschiebungssatz III 81.  
 Hydrierungen, katalytische III 204.  
 Hydrostatische Waage III 104.  
 Hysteresis, magnetische III 535.
- Idiosynkrasie II 713.  
 Indikatoren:  
   Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mittels — II 676, 685.  
   für Neutralisationsanalyse II 360.  
   radioaktive III 273.  
 Indirekte Analyse I 16.  
 Induktionsperiode, photochemische III 445.  
 Interferometer III 430.  
 Invertzucker II 615, 624.  
 Ionen III 6.  
   — Bildungswärme III 490.  
 Ionenbeweglichkeit III 503.  
 Ionengitter III 56.  
 Ionenwolke:  
   Dicke III 473.  
   Relaxationszeit III 472.  
 Ionisation, moderne Theorien III 470.  
 Ionisierungsspannung III 384.  
 Isobare Elemente III 20.  
 Isoelektrische Punkte von Kolloiden III 287.  
 Isolierung für Wärme und Kälte II 472.  
 Isolierpreßstoffe II 632.  
 Isomerisationswärme III 364.  
 Isotope III 19.  
 Jodzahl der Fette II 590.
- Kältisolierung II 472.  
 Kältemischungen III 152.  
 Kaliohsalze, Untersuchung II 535.  
 Kalisalpeter, Untersuchung II 536.  
 Kalisalze, Industrie II 534.  
 Kalk, gebrannter, Untersuchung II 529.  
 Kalkstein, Untersuchung II 526.  
 Kalkstickstoff, Fabrikation II 523.  
 Kalorimeter, Eichung III 295.  
 Kalorimetrische Bombe II 432.  
 Kammergase, Untersuchung II 503.  
 Kampfstoffe (Giftgase) II 243.  
 Kanalstrahlen III 6.  
 Kanalstrahlenanalyse III 170.  
 Kapazitätsmessung von Kondensatoren III 506.  
 Kapillardepression in Gefäßbarometern III 186.  
 Kapillarelektrometer III 523.  
 Kapillaritätskonstante III 125.  
 Kapillaritätskorrektion für Aräometer I 74.

Kardoidkondensator III 279.  
 Katalyse III 186, 197.  
 — in der organisch-chemischen Technik III 200.  
 Katalysatoren, Herstellung von — III 200.  
 Kataphorese III 285.  
 Kathodenstrahlen III 4.  
 Kaustische Soda, Untersuchung II 533.  
 Kautschuk, Untersuchung s. 1935 II 648.  
 Kennzahlen der Fette, Wachse, Harze, Bitumina II 588, 609.  
 Keramische Erzeugnisse für besondere Beanspruchungen II 567.  
 Keramik, Untersuchungsmethoden s. 1936 II 556.  
 Kernabstände in Molekülen III 392.  
 Kerneigenschaften der Atome III 32.  
 Kernladungszahl III 14.  
 Kernmomente III 34.  
 Kerreffekt III 55, 76.  
 Kerzenmaterial II 605.  
 Kesselspiewasser II 468.  
 Kettenreaktionen III 194, 448.  
 Kieselfluorwasserstoffsäure, Untersuchung II 544.  
 Kinetische Gastheorie III 179.  
 Kirchhoffsches Gesetz III 425.  
 Kjeldahlmethode II 401, 655.  
 Koagulation von Kolloiden III 290.  
 Körper, Ausmessung I 32.  
 — Eigenschaften des menschlichen — II 708.  
 Kohlendioxyddrucke von Carbonaten III 263.  
 Kohlensäure, Untersuchung II 527.  
 Kohlensorten, Zusammensetzung und technische Eigenschaften II 443, III 374.  
 Kolloidchemie III 275.  
 Kolorimeter III 421.  
 Kombinationsprinzip, spektroskopisches III 39.  
 Kondensationen, katalytische III 205.  
 Konduktometrie II 376.  
 Konstanten, chemische III 249.  
 — physikalische, Formeln zur Berechnung I 41.  
 — van der Waalsche III 122.  
 Kontaktverfahren II 506.

Korrektion:  
 für Ablesung an Büretten II 354.  
 für Barometer III 136.  
 für Thermometer III 138.  
 Korrosion der Metalle I 104.  
 Korund II 567.  
 Kosselsche Theorie der Verbindungsbildung III 54.  
 Kost verschiedener Berufs- und Volksarten II 710.  
 Kreiselelektron III 5.  
 Kritische Erscheinungen III 166.  
 Krystallform:  
 anorganischer Stoffe II 2.  
 organischer Stoffe II 59.  
 Krystallgitter, Bestimmungsverfahren s. 1934 III 525.  
 Krystalle, Strukturanalyse s. 1934 III 525 u. 1935 III 528.  
 Krystallklassen III 548.  
 Krystallographie III 540.  
 Krystallsysteme III 541.  
 Kuben der Zahlen n I 29.  
 Kubikwurzeln der Zahlen n I 29.  
 Kunstharze II, 631.  
 Kunstsalpeter, Fabrikation II 520.  
 Kunstseide, Untersuchung 1936 s. II 616.  
 Kunststoffe II 631.  
 Kupfer, Untersuchung II 487.  
 Kupferdraht, Gewicht und Widerstand III 530.  
 Kupferlegierungen, Untersuchung II 489.  
 Kupferseide s. 1936 II 637.  
 Kupferzahl von Zellstoff s. 1936 II 622.  
 Kupfer-Zink-Legierungen s. Metallographie III 576.  
 Kurzwellensender s. Elektronenröhren 1935 III 511.  
 Lab, Nachweis und Bestimmung II 694.  
 Lack, Untersuchung II 607.  
 Lagermetalle, Untersuchung II 495.  
 Laugeverfahren s. 1934 III 525.  
 Laugen, spez. Gewicht I 49.  
 Leimstoffe für Papier s. 1936 II 625.  
 Leitfähigkeit, elektrische:  
 Abhängigkeit von Feldstärke III 481.  
 der Elektrolyte, Definition III 491.

Leitfähigkeit, elektrische:  
 der Elektrolyte, Bestimmung III 492.  
 der Elektrolyte, Tabellen III 495.  
 Frequenzabhängigkeit III 482.  
 der Metalle III 463.  
 starker Elektrolyte, moderne Theorie III 480.  
 Leitungswiderstand, elektrischer s. Leitfähigkeit.  
 Leuchtelektron III 383.  
 Lewissche Theorie der Verbindungsbildung III 54.  
 Lichtbrechung, Definition, Tabellen III 427.  
 Lichtgeschwindigkeit III 376.  
 Lichtquant III 376.  
 Linien, empfindlichste der Elemente III 405.  
 Linienspektrum, Gesetzmäßigkeiten III 381.  
 Litergewicht von Gasen II 247.  
 Löslichkeit:  
 Tabellen II 253.  
 Theorie III 145.  
 von anorganischen Stoffen s. Sonderverzeichniss II 260.  
 von festen Stoffen II 259.  
 von festen Stoffen in Alkohol II 290.  
 von festen Stoffen in Glycerin II 291.  
 von festen Stoffen in Methylalkohol II 291.  
 von Flüssigkeiten ineinander II 258.  
 von Gasen II 253.  
 von Kochsalz in Ammoniakflüssigkeit II 530.  
 von Luftgasen II 253.  
 von organischen Stoffen II 286.  
 wenig löslicher Salze III 498.  
 Löslichkeitsbeeinflussung III 477.  
 Löslichkeitskoeffizient II 253.  
 Löslichkeitsverhältnisse:  
 anorganischer Stoffe II 3.  
 organischer Stoffe II 59.  
 Lösungsmittel, technische II 642.  
 Lösungswärme:  
 Definition III 338.  
 von anorganischen Stoffen III 338.  
 von organischen Stoffen III 341.  
 Lötrohrproben II 297.  
 Logarithmen:  
 der Molekulargewichte I 4.

Logarithmen:  
 Rechenregeln III 98.  
 Tafeln I 25.  
 Loschmidtsche Zahl III 3, 183.  
 Luft, Dichte trockener II 244.  
 Luft, Untersuchung II 564.  
 Luftbedarf zur Verbrennung technischer Gase II 450.  
 Luftfeuchtigkeit:  
 Bestimmung III 158.  
 Einfluß auf Dichte II 245.  
 Luftgase, Löslichkeit in Wasser II 253.  
 Luftthermometer III 138.  
 Lymphe, Zusammensetzung II 662.  
 Lyogele III 289.  
 Lyotropie III 286.  
 Magensaft, Untersuchung II 691.  
 Magnetische Drehung der Polarisationsebene s. 1936, III 445.  
 Magnetismus:  
 Grundbegriffe III 531.  
 Meßmethoden III 539.  
 Theorien III 536.  
 Magneton III 537.  
 Manometer, registrierende II 413.  
 Marshsche Probe II 314.  
 Maschenweite von Prüfsieben s. 1936 II 558.  
 Maschinenfette II 459.  
 Maschinenöl II 458.  
 Massendefekt III 36.  
 Massenspektograph III 18.  
 Massensusceptibilität III 532.  
 Massenwirkungsgesetz III 222, 242.  
 Maß und Gewicht I 35, 37, III 101.  
 Maßanalyse:  
 Äquivalentgewichte I 14.  
 Ausführung II 357.  
 Berechnung I 8.  
 elektrometrische II 377.  
 konduktometrische II 375.  
 Maße I 35; III 101.  
 — ausländische I 37.  
 Maßeinheiten, mechanische III 101.  
 Maßlösungen für titrimetrische Analyse II 355, 362.  
 Maßsysteme von Großbritannien und U.S.A. I 37.  
 Materie:  
 Aufbau der — III 1.  
 Einheit der — III 36.  
 Mathematik III 91.

- Mechanisches Wärmeäquivalent III 103.  
 Meerwasser, Zusammensetzung III 563.  
 Melasse II 622.  
 Membranzugmesser II 417.  
 Messing:  
     Untersuchung II 489.  
     Zustandsdiagramm III 576.  
 Meßmethoden:  
     elektrische III 459, 492, 523.  
     radioaktive III 269.  
     thermische III 294.  
 Metallographie III 567.  
 Meteorisen, Zusammensetzung III 562.  
 Methan, katalytische Synthese III 207.  
 Methanolsynthese III 207.  
 Metrisches System I 35.  
 Mikroanalyse II 328.  
 — quantitative organische II 344.  
 — — — von Zucker II 665.  
 Mikromolekulargewichtsbestimmung III 178.  
 Milch, Zusammensetzung II 688, 705.  
 Mineralien, Tabelle s. 1936 III 539.  
 Mineralogie III 538.  
 Mischdünger II 551.  
 Mischelemente III 22.  
 Mischkrystalle III 149.  
 Mischungswärme von Alkoholen mit Wasser III 342.  
 Mörtel, Untersuchung 1936 II 576.  
 Moleküle mit Dipolstruktur III 510.  
 — unpolare III 79.  
 Molekülgitter III 56; s. 1935 III 528.  
 Molekülspektrum III 387.  
 Molekulargewicht:  
     analytisch wichtiger Verbindungen I 6.  
     anorganischer Stoffe II 2.  
     Definition III 167.  
     von Gasen und Dämpfen II 247.  
     organischer Stoffe II 58.  
 Molekulargewichtsbestimmungen III 175.  
 Molekularpolarisation III 512.  
 Molekularrefraktion III 431.  
 Molekularstrahl III 184,  
 Molekularvolumen, Definition III 104.
- Molekularwärmen:  
 anorganischer Verbindungen III 311.  
 von Gasen III 321.  
 von Metallverbindungen III 311.  
 von Mineralien III 315.  
 von organischen Verbindungen III 314.  
 Molekularwärmenverhältnis III 324.  
 Molkereierzeugnisse II 705.  
 Moseleysches Gesetz III 12.  
 Mullit II 567.  
 Multipla d. Atomgewichte I 4.
- Nahrungsmittel:  
     Vitamingehalt II 703.  
     Wärmewert II 712.  
     Zusammensetzung II 699.  
 Nahrungsmittelverbrauch des Menschen II 710.  
 Natronsalpeter, Fabrikation II 520.  
 Natronzellstoff s. 1936 II 619.  
 Nernstsches Theorem III 247.  
 Nernstsche Theorie der elektrolytischen Dissoziation III 487.  
 Neutralisationswärme III 365.  
 Neutrino III 35.  
 Neutron III 7.  
 Neutronstrahlen III 25.  
 Nichtisenmetalle, Untersuchung II 485.  
 Niederfrequenzverstärker s. Elektronenröhren 1935 III 511.  
 Niederschlagstärke bei galvanischer Fällung III 529.  
 Nitratsäure s. 1936 II 637.  
 Nitrocellulose II 574.  
 Nitrometer II 392, 520.  
 Nitrose, Untersuchung II 504.  
 Normalbedingungen, Umrechnung der Gasvolumina auf — I 21, III 133.  
 Normalelektroden III 519.  
 Normalelemente III 459, 519, 521.  
 Normallösungen:  
     Dichte I 103.  
     Herstellung II 355.  
 Normalpotentiale der Elemente III 525.  
 Normblätter für chemische Apparate I 119.  
 Nullpunktskalorie III 294.

- Oberflächenspannung III 123.  
 — in starken Elektrolyten III 488.
- Öle:  
 ätherische s. 1936 II 593.  
 gehärtete II 606.  
 wasserlösliche II 605.
- Ölfarbe, Untersuchung II 607.
- Ohmsches Gesetz III 459.
- Oleum:  
 Fabrikation II 508.  
 Schmelzpunkte der Schwefelsäure und des — von 0 bis 100% SO<sub>3</sub> II 510.
- Optik III 376.
- Optisch aktive Körper s. 1936 III 438.
- Optische Drehung s. 1936 III 438.
- Ordnungszahlen der Elemente III 12, 14.
- Organisationen, berufliche, der Chemiker III 599.
- Organische Stoffe:  
 Eigenschaften II 59.  
 Elementaranalyse II 397.  
 Industrie II 585.
- Orsatapparat II 454.
- Orthowasserstoff III 32.
- Osmotischer Druck III 171.  
 — Koeffizient von Elektrolyten III 470, 475.
- Oxydationen, katalytische III 201.
- Oxyde, Sauerstoffdrucke III 262.
- Packungsbrüche der Atommassen III 37.
- Papier, Untersuchung s. 1936 II 616.
- Parachor III 126.
- Paramagnetische Stoffe III 533.
- Parawasserstoff III 32.
- Paschen-Backeffekt III 43.
- Patentwesen III 580.
- Patina I 106.
- Pepsin, Nachweis und Bestimmung II 694.
- Pergamentpapier, Untersuchung s. 1936 II 634.
- Periodisches System der Elemente:  
 Tabelle III 13.  
 Theorie III 11.
- Perlenproben II 299.
- Permeabilität, magnetische III 533.
- Permutitverfahren II 471.
- Petrographie s. 1936 III 557.
- Petroleum, technische Untersuchung II 442.
- Pflanzen, Untersuchung II 565.
- Pflanzenasche, Untersuchung II 565.
- Phasenregel III 255.
- Phosphorsalzperlen II 300.
- Photochemie III 444.
- Photographie III 453.
- Photographische Rezepte I 118.
- Physiologische Chemie II 653.
- Plattenfedermanometer II 417.
- Polare Bindung der Salze III 76.
- Polarimeter s. 1936 III 440.
- Polarisationsebene, Drehung s. 1936 III 439.
- Polarisierbare Elektroden III 519.
- Polarisierbarkeit der Elektronenhüllen III 74.
- Polenske-Zahl II 590.
- Polymerisation, katalytische III 205.
- Polymerisationswärme III 364.
- Polymorphie III 143.
- Positron III 5.
- Potential:  
 chemisches III 209.  
 elektrokinetisches III 284.  
 galvanisches III 521.  
 thermodynamisches III 209.
- Pottasche, Untersuchung II 537.
- Prädissoziationsspektrum III 391.
- Preßhefe, s. Gärungsgewerbe 1936 II 644.
- Probenahme, technische II 426.
- Proton III 7.
- Prüfsliebe s. 1936 II 558.
- Psychrometer III 159.
- Pufferlösungen II 681.
- Punktgitter der Krystalle III 542.
- Pyknometer III 107.
- Pyrometer, optische II 426, III 140.
- $\pi$ , wichtigste Werte für — III 98.
- Quadrate der Zahlen I 29.
- Quadratwurzeln der Zahlen I 29.
- Quantenmechanik III 10.
- Quantentheorie III 9.  
 — der Elektronenhülle III 38.
- Quecksilber, Dichte und Volumen I 46.
- Quecksilberfederthermometer II 424.
- Quotient, respiratorischer II 709.

- Radioaktive Elemente, Tabelle III 17, 265.  
 Radioaktivität III 15, 265.  
 — künstlich erregte III 27.  
 Radiumnormalen III 270.  
 Raffinose II 620.  
 Ramanspektrum III 387.  
 Ramsauereffekt III 62, 89.  
 Rationelle Analyse keramischer Rohstoffe s. 1936, II 562.  
 Rauchgasprüfer II 453.  
 Rauchgase, Untersuchung II 453, 474.  
 Raumgitter III 540.  
 — Bestimmungsverfahren s. 1934, III 525.  
 Raumgruppen der Krystalle III 541.  
 Reagenzien:  
   Konzentration der analytischen II 297.  
   Prüfung auf Reinheit II 292.  
   organische — in der quantitativen Analyse II 345.  
 Reaktionen:  
   mikrochemische II 328.  
   spezifische auf bestimmte Stoffe II 320.  
   typische — der häufigsten Elemente II 313.  
 Reaktionsgeschwindigkeit, Gesetze III 195.  
 Reaktionsisochore III 245.  
 Reaktionsisotherme III 243.  
 Reaktionskinetik III 186.  
 Rechenregeln I 115.  
 Rechenschieber, logarithmischer III 94.  
 Rechtsschutz, gewerblicher III 580.  
 Reduktion der Barometerablesung auf 0° III 135.  
 — von Wägungen auf Vakuum II 246.  
 Refraktometer III 428.  
 Regeln zur Berechnung physikalischer Konstanten I 41.  
 Registrierapparate, technische II 412.  
 Reibung, innere III 127.  
 — von Gasen III 182.  
 Reichert-Meißelsche Zahl II 590.  
 Reichweite radioaktiver Strahlung III 265.  
 Reinelemente III 22.  
 Reißlänge von Papier s. 1936, II 629.  
 Rekrystallisation III 577.  
 Relaxationszeit der Ionenwolke III 473.  
 Remanenz, magnetische III 535.  
 Respiratorischer Quotient II 709  
 Reststrahlen der Krystalle III 78.  
 Rezepte:  
   für Laboratoriumsarbeit I 115.  
   photographische I 118.  
 Riechstoffe s. 1936, II 593.  
 Ringsysteme organischer Stoffe II 236.  
 Ringwaage II 417, 421.  
 Röhrenpotentiometer s. 1935, III 511.  
 Röhrensummer s. 1935, III 511.  
 Röntgenspektrum III 385, s. f. 1936, III 413.  
 Röntgenstrahlanalyse s. 1936, III 413.  
 Röntgenstrahlbeugung an Molekülen und Krystallen s. 1934 III 525.  
 Röstgase, Untersuchung II 502.  
 Rotamesser II 418.  
 Rotationskonstanten optisch-aktiver Stoffe s. 1936 III 441.  
 Rotationsspektrum III 388.  
 Rotguß, Untersuchung II 490.  
 Rydbergkonstante III 382.  
 Sättigungsdruck III 156.  
   von Äthylalkohol-Wassergemischen III 164.  
   von Chlor III 163.  
   von organischen Flüssigkeiten III 161.  
   von Quecksilber III 159.  
   von Schwefel III 161.  
   von verflüssigten Gasen III 160.  
   von verdünnter Schwefelsäure III 165.  
   von Wasser III 154, 156, 157. s. auch Dampfdruck.  
 Säuren, spezifisches Gewicht I 53.  
 Säurezahl der Fette II 589.  
 Salpeter, Untersuchung II 520.  
 Salpetersäure, Dichte I 55.  
   Untersuchung II 522.  
 Salzsäure, Dichte I 53.  
 — Untersuchung II 514.  
 Sauerstoffdrucke von Oxyden III 262.  
 Schalen des Atoms III 47.  
 Schießbaumwolle II 574.  
 Schlammanalyse 1936, II 556.  
 Schlichte s. Färberei, 1935, II 622.  
 Schmelzen III 143.

**Schmelzpunkte:**

- anorganischer Stoffe II 3.
- organischer Stoffe II 59.
- der Schwefelsäure und des Oleums II 510.
- Schmelzwärme III 334.
- Schmieren, konsistente II 604.
- Schmiermittel, Untersuchung II 457.
- Schriftprobe, Snellensche s. Trinkwasseruntersuchung 1935, II 464.
- Schüttgewicht von festen Stoffen II 414.
- Schuhcreme, Untersuchung II 607.
- Schwarze Strahlung III 425.
- Schwarzpulver II 573.
- Schwarzschildscher Exponent III 455.
- Schwefel, Industrie des — II 498.
- Schwefeldampfdrucke von Sulfiden III 263.
- Schwefelkies, Untersuchung II 498.
- Schwefelnatrium, Fabrikation II 514.
- Schwefelsäure:
  - Bereitung von — beliebiger Konzentration I 65.
  - Dichte I 61
  - Fabrikation II 507.
  - Gehalt an Trioxyd II 511.
  - Schmelzpunkte der — und des Oleums von 0—100% SO<sup>2</sup> II 510.
  - Siedepunkte II 509.
- Schwefeltrioxyddrucke von Sulfaten III 263.
- Schweflige Säure:
  - Dichte von Lösungen II 517.
  - Untersuchung verflüssigter — II 517.
- Schwellenwert photographischer Schichten III 457.
- Schwingungszahl des Lichts III 376.
- Sedimentation III 280.
- Sedimentationsanalyse s. 1936 II 558.
- Segerkegel s. 1936 II 570.
- Seifen, Untersuchung II 600.
- Semikolloide III 276.
- Sensibilisation, Theorie III 452, 457.
- Sensibilisatoren, photographische III 456.
- Sepiatonung, photographische I 118.
- Seriengesetz der Linienspektren III 382.

**Shunt III 461.**

- Siebe, Maschenweite s. 1936 II 558.
- Siedeanalyse flüssiger Brennstoffe II 447.
- Siedeintervall von Lösungsmitteln II 651.
- Siedepunkt:
  - anorganischer Stoffe II 3.
  - organischer Stoffe II 59.
  - der Schwefelsäure II 509.
  - wäßriger Salzlösungen III 154.
  - des Wassers bei verschiedenem Barometerstand III 154.
  - des Quecksilbers III 159.
- Siedepunkterhöhung III 173.
- Silicatkruste der Erde, Zusammensetzung III 562.
- Siliziumkarbid II 567.
- Sirup II 628.
- Soda:
  - Handelsgrade s. 1935 II 540.
  - Untersuchung II 526, 533.
- Soda-Salpeterschmelze II 301.
- Sole, kolloide III 288.
- Spaltbarkeit der Mineralien s. 1935 III 528.
- Spaltultramikroskop III 279.
- Spannungsreihe, elektrochemische III 525.
- Spektralanalyse III 397.
- Spektralapparate III 401.
- Spektrallinien, empfindliche für quantitative Analyse III 405.
- Entstehung III 378.
- Spektralphotometer III 418.
- Spektroskopie III 376.
- Spezifisches Gewicht s. Dichte.
- Spezifische Wärme:
  - von anorganischen Verbindungen III 304, 311.
  - von Baumaterialien III 303.
  - Definition III 302.
  - von Elementen III 307, 316.
  - von Gasen II 450, III 321.
  - von Gasen (Theorie) III 180.
  - von Legierungen III 315.
  - von Lösungen III 319.
  - von Mineralien III 315.
  - von organischen Stoffen III 314, 317.
  - von Quecksilber III 316.
  - von Wasser III 316.
  - von Werkstoffen III 315.
- Spiritus, Untersuchung s. Gärungsgewerbe s. 1936 II 644.
- Sprengstoffe II 570.
- Stahl, Untersuchung II 478.
- Stalagmometer III 124.

- Standardlösungen nach Sørensen II 682.
- Standardwerte der Affinität, Wärmetönung und Entropie III 237.
- Standentwicklung, photographische I 118.
- Starkeffekt III 74.
- Stark-Einsteinsches Gesetz III 447.
- Statistisches über Beruf der Chemiker III 597.
- Staurand II 420.
- Stefan-Boltzmannsches Gesetz III 425.
- Steigut s. 1936 II 565.
- Steinkohle:  
Heizwert II 437, III 374.  
Zusammensetzung II 443.
- Stereochemie s. 1936 III 447.
- Stickstoff, Industrie des — II 517.
- Stickstoffbestimmung:  
nach Arnd II 521.  
nach Dumas II 400.  
nach Kjeldahl II 401, 655.
- Stickstoffdruck von Calciumcyanamid III 264.
- Stockpunkt II 445.
- Stoffmengen, technische Bestimmung II 413.
- Stoßausbeute III 190.
- Stoßzahl der Gasmoleküle III 181.
- Strahlung, schwarze III 425.
- Strahlungsdruck III 426.
- Strahlungsquellen III 377, 446.
- Strahlungsverteilung, spektrale III 426.
- Stromstärken für galvanische Fällung III 529.
- Strukturanalyse von Krystallen s. 1935 III 528.
- Submikronen III 279.
- Sulfat:  
Fabrikation II 513.  
SO<sub>2</sub>-Drucke III 263.
- Sulfide, Dampfdrucke III 263.
- Sulfit, Fabrikation II 516.
- Sulfitzellstoff s. 1936, II 618.
- Superphosphat, Untersuchung II 550.
- Supraleitfähigkeit III 464.
- Suspensioide III 276.
- Symmetrieelemente der Krystalle III 542.
- Symmetrieklassen der Krystalle s. Krystallographie III 541.
- Synthesen, katalytische III 207.
- System, metrisches I 35.
- Taktosole III 281.
- Technisch-chemische Untersuchungen II 412.
- Teer, techn. Untersuchung II 444.
- Teilchengrenzflächen von Kolloiden III 282.
- Teilchengröße von Kolloiden III 281.
- Teildruck von Ammoniak über wäßrigen Ammoniaklösungen III 164; s. auch Dampfdruck.
- Temperatur:  
konstante mit Flüssigkeitsbädern III 156.  
kritische III 166.
- Temperaturmessung III 137.
- technische II 423.
- Temperaturstrahlung III 425.
- Terme der Linienspektren III 379.
- Textilveredlung, s. Färberei 1935 II 622.
- Theorem von Nernst III 247.
- Thermische Analyse III 572.
- Thermische Dissoziation im Gaszustand III 254.
- Thermisilid I 106.
- Thermochemie III 294, 330.
- Thermodynamik, chemische III 208.
- starker Elektrolyte III 224, 474.
- Thermodynamisches Potential III 209.
- Thermoelemente II 424, III 141.
- Thermometer-Korrektur III 138.
- Thermometerskalen, Vergleichung III 137.
- Thermometrie III 137.
- Thixotropie III 290.
- Titration:  
elektrometrische II 377.  
konduktometrische II 375.  
s. Maßanalyse.
- Tonerde, Industrie II 545.
- Tonfixierbad, photographisches I 118.
- Tonwaren s. 1936 II 565.
- Torf, Zusammensetzung II 443.
- Totalreflexion III 428.
- Toxikologisch-chemische Untersuchungen II 403.
- Transformatoröl II 459.
- Translationsgitter s. Krystallographie III 543.
- Transurane III 31.
- Treibmittel, Untersuchung II 435.
- Trigonometrie III 98.
- Trinkwasser, Untersuchung II 467.

- Trivialnamen chemisch-technischer Produkte II 238.  
 Trockenproben II 297.  
 Tropfpunkt II 588.  
 Trypsin, Nachweis und Bestimmung II 696.  
 Twaddegrade (Aräometer) III 114.  
 Tyndalleffekt III 278.
- Überfeinstruktur des Serienspektrums III 32.  
 Überführungszahl von Ionen III 503.  
 Ultrakurzwellensender s. 1935 III 511.  
 Ultramikroskop III 279.  
 Ultrastrahlung III 38.  
 Ultrazentrifuge III 280.  
 Umfang der Kreise vom Durchmesser „n“ I 29.  
 Umkehrbare Elektroden III 519.  
 Umschlagsgebiet der Indikatoren II 365.  
 Umwandlung von lb./sq.-inch. in kg/cm<sup>2</sup> I 39.  
 — von Graden Fahrenheit in Celsius III 137.  
 Umwandlungsreihen, radioaktive III, 17, 265.  
 Umwandlungswärme III 363.  
 Unpolarisierbare Elektroden III 519.  
 Untersuchungen, technisch-chemische II 412.  
 Urstoff der Materie III 2.  
 Urterstoffe II 363, 373.
- Valenzelektronen III 64.  
 Valenzschwingungen der Moleküle III 395.  
 van der Waalssche Konstanten III 122.  
 — Kräfte III 87.  
 Venturimeter II 421.  
 Verbindungen, chemische (Theorie) III 51.  
 Verbrennungsgase, Untersuchung II 453.  
 Verbrennungswärme:  
   von Heizmaterialien II 431, III 374.  
   von Nahrungsmitteln II 712.  
   von organischen Stoffen III 371.  
 Verdampfungswärme III 335.  
 Verdampfungszahl II 475.  
 Verdünnung von Lösungen auf bestimmte Dichte III 114.
- Verdünnungsgesetz von Ostwald III 468.  
 Verdünnungswärme III 343.  
 Verformung von Metallen III 577.  
 Vergiftungen II 713.  
 Verhältniszahl der Wachse II 593.  
 Verkokungsprobe II 439.  
 Verschiebungssatz:  
   radioaktiver Elemente III 265.  
   Wiens III 16, 426.  
 Verschmierung der Elektronenladung III 54.  
 Verseifungszahl II 589.  
 Verstärker, photographischer I 118.  
 Verstärkerrohr s. Elektronenröhren s. 1935 III 511.  
 Verteilungssatz III 148.  
 Verzerrung der Elektronenbahnen III 74.  
 Viskose s. 1936 II 635.  
 Viskosität, Theorie III 127.  
   flüssiger Brennstoffe II 446.  
   von Elektrolyten III 484.  
   von Flüssigkeiten III 130.  
 Vitamine II 702.  
 Voltmeter III 461.  
 Volumen, wahres — des destilliert. Wassers I 45.  
 — Verdünnung von Lösungen auf ein bestimmtes — III 114.  
 — von fl. Chlor s. Dichte III 163.  
 Volumengewichte von Gasen und Dämpfen II 247.  
 Vulgärnamen chemisch-technischer Produkte II 238.  
 Waage, hydrostatische III 106.  
 Wachs, Untersuchung II 593.  
 Wägung, Reduktion auf Vakuum II 246.  
 Wärme, spezifische s. spezifische Wärme.  
 Wärmeäquivalent, mechanisches III 103.  
 Wärmeeffekt von Reizstoffen II 431, III 374.  
 Wärmeflußmesser II 473.  
 Wärmeisolierung II 472.  
 Wärmekapazität, Definition III 295.  
 Wärmelehre III 294.  
 Wärmeleitung:  
   der Gase III 182, 326.  
   der Flüssigkeiten III 326.  
   der festen Stoffe III 327.  
 Wärmeleitzahl II 473, III 326.  
 Wärmemessungen, technische II 423.

- Wärmetönung** s. Bildungs-, Hydrations-, Lösungswärme usw.  
**Wärmetönungen** von Atom- und Radikalreaktionen III 193.  
**Wärmeverlust** II 472.  
**Warenzeichen** III 590.  
**Wasser:**  
   Dichtemaximum III 120.  
   Härteuntersuchung II 465.  
   Siedepunkt bei verschiedenem Barometerstand III 154.  
   wahre Dichte und Volumen I 45.  
   Untersuchung II 460.  
 — schweres III 21.  
**Wasserdampf:**  
   gesättigter III 157.  
   Gewicht III 158.  
   spezifische Wärme II 450.  
**Wasserdampfspannungen** über Auffanglösungen I 22, III 165.  
**Wasserdampfdrucke** von Salzhdraten III 261.  
**Wasserreinigung** II 468.  
**Wasserstoff,** schwerer III 21.  
**Wasserstoffionen:**  
   Bestimmung mit Indikatoren II 676, 685, 691.  
   elektrometrische Bestimmung II 672.  
**Wasserstoffspektrum,** Theorie III 40.  
**Wasseruntersuchung** II 460.  
**Wasserwert** des Kalorimeters II 433, III 295.  
**Weglänge,** mittlere freie der Gas-moleküle III 183.  
**Weichblei,** Untersuchung II 491.  
**Weichmachungsmittel** II 640.  
**Wein:**  
   Untersuchung s. 1936 II 644.  
   Zusammensetzung II 707.  
**Weißmetalle,** Untersuchung II 495.  
**Wellenlänge** der Strahlungen III 376.  
**Wellenmechanik** der Atome III 9, 39.  
**Werkblei,** Untersuchung II 492.  
**Wertigkeit,** chemische III 60.  
**Wertigkeitszahlen,** homöopolare III 71.  
**Weston-Normalelement** III 459, 521.  
**Widerstandspyrometer,** elektrische III 141.  
**Wieneffekt** III 481.  
**Wiensches Verschiebungsgesetz** III 426.  
**Wilsonversuch** III 4.  
**Wirkungsgrad** einer Kesselanlage II 475.  
**Wirkungsquerschnitt** der Moleküle III 63.  
**Wirtschaft** und Statistik, Übersicht III 597.  
**Xerogelee** III 289.  
**Zähigkeit** von Flüssigkeiten III 127; s. auch Viskosität.  
**Zeemaneffekt** III 4.  
**Zellstoff,** Untersuchung s. 1936 II 616.  
**Zement** 1936 II 579.  
**Zerfallskonstanten** radioaktiver Elemente III 266.  
**Zersetzungen,** katalytische III 207.  
**Ziegel** 1936 II 565.  
**Zink:**  
   Titration nach Schaffner II 367.  
   Untersuchung II 493.  
**Zinkblende,** Untersuchung II 493.  
**Zucker:**  
   Mikrobestimmung im Blut II 666.  
   Untersuchung II 613.  
**Zündgrenzen** und Zündtemperaturen I 111.  
**Zündmittel** II 570.  
**Zustandsdiagramme** von Legierungen III 569.